



**Università
degli Studi
di Palermo**

AREA QUALITÀ, PROGRAMMAZIONE E SUPPORTO STRATEGICO
SETTORE STRATEGIA PER LA RICERCA
U. O. DOTTORATI

Dottorato in Ingegneria dell'innovazione tecnologica
Dipartimento di Ingegneria
Settore Scientifico ING-IND/25 Impianti chimici

**Processi innovativi e sostenibili per il trattamento di rifiuti e acque
reflue mediante l'utilizzo di acqua supercritica**

**IL DOTTORE
ING. PASQUALE IANNOTTA**

**IL COORDINATORE
PROF. SALVATORE GAGLIO**

**IL TUTOR
PROF. GIUSEPPE CAPUTO**

**CICLO XXXIII
ANNO 2022**

Ringraziamenti

Questi quattro anni di dottorato mi hanno permesso di crescere professionalmente ed umanamente, stimolando la mia passione per la ricerca e l'innovazione tecnologica nel settore industriale. Ho sempre detto di essere stato "adottato" dal gruppo di Impianti chimici e biochimici, data la mia carriera didattica in Ingegneria energetica e nucleare. Per puro caso, con gli ultimi esami da superare, mi sono ritrovato a passare vicino ad un impianto sperimentale in costruzione. È iniziato così il mio percorso pieno di alti e bassi che mi ha portato a conseguire la laurea magistrale ed ora questo dottorato. Devo quindi ringraziare il mio tutor per avermi dato questa occasione ed avermi seguito in questo percorso formativo, i professori del gruppo di ricerca che mi hanno costantemente dato supporto e consigli, i colleghi con i quali il lavoro in laboratorio sarebbe stato decisamente più noioso ed i tesisti con cui ho condiviso la gioia di un traguardo importante.

Un doveroso ringraziamento va anche a chi mi ha accolto e seguito durante il periodo di studio presso il Politecnico Federale di Zurigo. Durante questa esperienza estremamente formativa ho potuto apprezzare l'attitudine alla ricerca in una delle università più prestigiose al mondo. Ringrazio gli ingegneri della società Archimede srl, con i quali ho collaborato proficuamente in questi anni nello sviluppo delle tecnologie utilizzate durante il dottorato, e i professori della sezione Energia – Fisica tecnica ambientale, che ho ritrovato con piacere anche in questo percorso e che mi hanno aiutato nello studio analitico degli impianti.

Il ringraziamento più grande va infine alla mia famiglia che mi ha sostenuto in questi anni con affetto e pazienza. I miei genitori senza i quali non avrei potuto intraprendere questo percorso; mia moglie che mi ha dato forza nei momenti difficili e che mi ha donato l'immensa gioia di diventare padre.

Sommario

Abstract	v
Indice delle figure	vii
Indice dei grafici	x
Indice delle tabelle	xii
1. Introduzione	1
1.1. Rifiuti: problema o risorsa?	3
1.2. Metodi di trattamento convenzionali.....	4
1.3. Metodi di trattamento innovativi.....	7
1.4. Il percolato.....	9
1.4.1. Caratterizzazione del percolato.....	12
2. Processi termochimici per il trattamento dei rifiuti	14
2.1. Fluidi supercritici	14
2.1.1. Acqua supercritica.....	15
2.2. Ossidazione in acqua supercritica (SCWO).....	17
2.2.1. Meccanismo di reazione.....	17
2.2.2. Processo	18
2.2.3. Problematiche di processo	20
2.2.3.1. Corrosione.....	20
2.2.3.2. Plugging e costi.....	21
2.2.4. Principali soluzioni reattoristiche.....	22
2.2.4.1. Reattore tubolare multi-iniezione	23
2.2.4.2. Reattore a parete traspirante	23
2.3. Gassificazione in acqua supercritica (SCWG).....	26
2.3.1. Meccanismo di reazione.....	27
2.3.2. Processo	29
2.3.3. Tipologia di reattori	30
2.3.4. Catalizzatori	31
2.3.5. Vantaggi e svantaggi.....	32
2.4. Confronto tra SCWO e SCWG	33
2.5. Pirolisi	34
3. Ossidazione del percolato in acqua supercritica	36
3.1. Reattore SEPAREX AUTOCLAVE HPV500	37
3.2. Reattore SEPAREX AUTOCLAVE HPV200	45
3.2.1. Prove con percolato maturo (report analitico del 2018)	48

3.2.2.	Prove con percolato giovane (report analitico del 2020)	50
3.2.3.	Analisi dei residui solidi	68
3.2.4.	Test effettuati con analizzatore di rete	71
3.3.	Valutazioni finali test SCWO	92
3.4.	Reattore SCWO migliorato (Archimede S.r.l.)	94
4.	Analisi del ciclo di vita di un impianto SCWO pilota	96
4.1.	Descrizione del processo	96
4.2.	Analisi del ciclo di vita.....	100
4.2.1.	Definizione degli obiettivi	101
4.2.2.	Analisi d’inventario.....	102
4.2.3.	Valutazione degli impatti	102
4.2.4.	Interpretazione dei risultati	107
5.	Impianto pilota combinato di ossidazione e gassificazione in acqua supercritica (SCWGcO).....	109
5.1.	Sistema di contenimento e aspirazione	111
5.2.	Configurazione dell’impianto pilota	113
5.2.1.	Alimentazione	113
5.2.2.	Reattore	114
5.2.3.	Sistema di controllo e regolazione	118
5.2.4.	Sistema di raffreddamento	120
5.2.5.	Separatori gas/liquido e regolazione della pressione	121
5.3.	Prove di tenuta e riscaldamento.....	122
6.	Processi termici innovativi nei sistemi di perforazione	125
6.1.	Reagenti per la spallazione termica.....	126
6.2.	Reazioni esotermiche senza generazione di fiamma.....	126
6.2.1.	Reazioni Acido-Base.....	127
6.2.2.	Decomposizione termica del Perossido d’idrogeno	129
6.2.3.	Idratazione dell’ossido di calcio e decomposizione del nitrato di ammonio	129
6.3.	Reazioni esotermiche con generazione di fiamma	130
6.3.1.	Decomposizione catalitica del perossido d’idrogeno.....	131
6.3.2.	Decomposizione termica del clorato/perclorato di potassio	131
6.3.3.	Combustibili ipergolici	136
7.	Conclusioni	138
A1.	Appendice 1	140
A1.1	Misura del COD	140
A1.2	Misura del TOC.....	141
A1.3	Analisi SEM.....	143

A2. Appendice 2	146
Bibliografia	147

Abstract

Il lavoro presentato in questa tesi è basato principalmente sullo sfruttamento dei processi termochimici in presenza di acqua supercritica per lo smaltimento dei rifiuti. Dipendentemente dalla tipologia di questi ultimi è possibile utilizzare processi diversi per scopi diversi. Nell'ottica di una completa distruzione delle componenti inquinanti presenti nel refluo è stato preso in considerazione un trattamento di ossidazione in acqua supercritica (SCWO); se invece l'obiettivo è quello di valorizzare uno scarto è possibile sfruttare il processo di gassificazione in acqua supercritica (SCWG). Dopo una breve introduzione per inquadrare il problema dei rifiuti con gli attuali metodi di trattamento e classificare i vari processi termochimici per il loro smaltimento, verranno analizzati in dettaglio i due processi sfruttati nei sistemi utilizzati per le prove sperimentali e quelli progettati nell'ottica di uno scale-up industriale. Su scala di laboratorio sono stati utilizzati dei reattori con volumi ridotti all'interno di configurazioni create appositamente per risultare compatibili fra loro e modificabili in funzione delle necessità e del miglioramento delle prestazioni. Le prove sperimentali sono state effettuate su percolato di discarica con l'obiettivo di sviluppare un impianto pilota per il suo trattamento direttamente nel centro di raccolta in cui viene prodotto. L'esperienza maturata ha permesso di scegliere le configurazioni ottimali per un trattamento ossidativo efficiente e sostenibile mediante l'utilizzo di acqua supercritica. Lo studio di progettazione è affiancato da una preliminare analisi del ciclo di vita, relativa ad un impianto pilota sperimentale, al fine di porre le basi per una più completa valutazione da redigere in caso di futuri sviluppi.

La possibilità di valorizzare i rifiuti è stata anche studiata utilizzando un innovativo reattore combinato brevettato da Archimede s.r.l. in collaborazione con il gruppo di ricerca di Impianti Chimici e Biochimici dell'Università degli studi di Palermo. In esso vengono integrati sinergicamente i processi di ossidazione e gassificazione in acqua supercritica. È stato quindi progettato e costruito un sistema per effettuare delle prove sperimentali su scala di laboratorio.

Nel capitolo finale verrà esposto un uso alternativo dei processi ossidativi approfondito durante il periodo di studio presso il Politecnico Federale di Zurigo. La generazione di calore è sfruttabile nei sistemi di perforazione del suolo mediante il fenomeno di spallazione termica associato alla convenzionale metodologia meccanica. Si sono quindi analizzate le condizioni necessarie e correlate all'utilizzo di combustibile e comburente liquidi per agevolarne il trasporto all'interno dei sistemi di perforazione. Sono state quindi selezionate le due migliori proposte ed effettuati dei test sperimentali.

Indice delle figure

Figura 1 Produzione di rifiuti (EU-28, Islanda e Norvegia) su dati Eurostat 2019	1
Figura 2 Evoluzione degli interessi nella gestione dei rifiuti solidi urbani	2
Figura 3 Rappresentazione di economia lineare	2
Figura 4 Rappresentazione di economia circolare	3
Figura 5 Gerarchia dei rifiuti secondo la direttiva 2008/98/CE del Parlamento Europeo	4
Figura 6 Incidenza delle raccolta differenziate nei paesi europei nel 2004 e nel 2017	5
Figura 7 Modello di discarica controllata per lo smaltimento dei rifiuti	6
Figura 8 Impianto di termovalorizzazione	7
Figura 9 Classificazione dei processi termochimici per il trattamento dei rifiuti.....	8
Figura 10 Correlazioni tra i processi di combustione, gassificazione e pirolisi.....	9
Figura 11 Schematizzazione della formazione del percolato.....	9
Figura 12 Schema riassuntivo sulla formazione e trattamento del percolato.....	10
Figura 13 Disposizione della membrana nel bioreattore: esterna (sx), interna (dx).....	11
Figura 14 Diagramma di fase pressione - temperatura	14
Figura 15 Modello di legami fra molecole d'acqua.....	15
Figura 16 Densità dell'acqua, prodotto ionico e costante dielettrica nel range 0-800°C per una pressione di 25, 50 e 100 MPa	16
Figura 17 Modello cinetico di ossidazione ad umido	17
Figura 18 Diagramma a blocchi del processo di ossidazione in acqua supercritica.....	19
Figura 19 Tipologie di recipienti in pressione: a) reattore batch semplice; b) reattore batch agitato;	22
Figura 20 Reattore tubolare multi iniezione	23
Figura 21 Reattore a pareti traspiranti.....	24
Figura 22 Reattore a pareti traspiranti e flusso invertito.....	24
Figura 23 Reattore a pareti traspiranti con generazione di fiamma idrotermica (a);	25
Figura 24 Rese dei gas al variare della temperatura, per una corrente al 1,8 % in peso di glucosio e a 250 bar.....	26
Figura 25 Schema d'impianto per la gassificazione di biomassa in acqua supercritica	29
Figura 26 Reattori batch per il trattamento di lignina (a) e fanghi di depurazione (b) tramite gassificazione in acqua supercritica.....	30
Figura 27 Schema semplificato del PDU per il porcesso di gassificazione in acqua supercritica.....	31
Figura 28 Variazione dell'entalpia dell'acqua in funzione della temperatura	31
Figura 29 Schema di processi congiunti per il trattamento dei rifiuti.....	35
Figura 30 BFD semplificato del processo di ossidazione in acqua supercritica.....	36
Figura 31 Reattore Separex Autoclave HPV500	38
Figura 32 PFD configurazione v.1 dell'impianto da laboratorio per lo studio dell'ossidazione di percolato in acqua supercritica.....	38
Figura 33 Sezione del reattore Separex Autoclave HPV500	39
Figura 34 Sistema di alimentazione liquida del reattore di ossidazione	40
Figura 35 Sistema di raffreddamento del fluido in uscita dal reattore.....	40
Figura 36 Configurazione v.1 dell'impianto da laboratorio per lo studio dell'ossidazione di percolato in acqua supercritica.....	41
Figura 37 PFD configurazione v.2 dell'impianto da laboratorio per lo studio dell'ossidazione di percolato in acqua supercritica.....	42
Figura 38 Separatore gas-liquido ad alta pressione	42

Figura 39 PFD configurazione v.3 dell'impianto da laboratorio per lo studio dell'ossidazione di percolato in acqua supercritica.....	43
Figura 40 Sistema di alimentazione dell'aria compressa con linee di parzializzazione e bypass.....	44
Figura 41 Configurazione v.3 dell'impianto da laboratorio per lo studio dell'ossidazione di percolato in acqua supercritica.....	44
Figura 42 Dettaglio del tappo inferiore del reattore con relativo sfiato di sicurezza.....	45
Figura 43 PFD configurazione v.4 dell'impianto da laboratorio per lo studio dell'ossidazione di percolato in acqua supercritica.....	46
Figura 44 Interno e sezione trasversale del reattore Separex Autoclave HPV200	46
Figura 45 Dettaglio degli ingressi nella parte superiore del reattore HPV200	47
Figura 46 Sezione del reattore HPV200 evidenziando il volume di controllo ridotto considerato nei successivi test.....	49
Figura 47 Percolato trattato (a) e campioni liquidi delle dei Test 1 (b), Test 2 (c) e Test 3 (d)	50
Figura 48 PFD configurazione v.5 dell'impianto da laboratorio per lo studio dell'ossidazione di percolato in acqua supercritica.....	50
Figura 49 Campioni liquidi TEST 1 e valori TOC rilevati.....	51
Figura 50 Campioni liquidi TEST 2 e valori TOC rilevati.....	54
Figura 51 Campioni liquidi TEST 3 e valori TOC rilevati.....	57
Figura 52 Campioni liquidi TEST 4 e valori TOC rilevati.....	59
Figura 53 Campioni liquidi TEST 5 e valori TOC rilevati.....	62
Figura 54 Campioni liquidi TEST 6 e valori TOC rilevati.....	66
Figura 55 Residui solidi prelevati in uscita dal reattore e nella connessione a T	68
Figura 56 Analisi EDX del Campione 1 a 500x	69
Figura 57 Analisi EDX del Campione 1 a 50000x	70
Figura 58 Immagini SEM del Campione 1 ad ingrandimento crescente (100x, 500x, 1000x, 10000x, 25000x, 50000,x 100000x)	70
Figura 59 Analisi EDX del Campione 2 a 500x	71
Figura 60 Sistema di acquisizione dati sul consumo elettrico della fascia riscaldante.....	72
Figura 61 Dettaglio delle tenute consumate e del danno al pistone della pompa dosatrice.....	72
Figura 62 Campioni liquidi TEST 7 e valori TOC rilevati.....	73
Figura 63 Campioni liquidi TEST 8 e valori TOC rilevati.....	77
Figura 64 Campioni liquidi TEST 9	80
Figura 65 Campioni liquidi TEST 10 e valori TOC rilevati.....	82
Figura 66 Campioni liquidi TEST 11 e valori TOC rilevati.....	86
Figura 67 Campioni liquidi TEST 12 e valori TOC rilevati.....	90
Figura 68 Nuovo reattore di ossidazione in acqua supercritica	94
Figura 69 Elementi costruttivi del nuovo reattore di ossidazione in acqua supercritica.....	94
Figura 70 Adattatore a doppia ferula (a sinistra) da sostituire con adattatore conico e filettato (a destra).....	95
Figura 71 Fasi di installazione del nuovo reattore nel sistema di controllo del vecchio reattore HPV500.....	95
Figura 72 BFD dell'impianto pilota per l'ossidazione di percolato e fanghi in acqua supercritica ..	96
Figura 73 Modello tridimensionale del layout d'impianto	97
Figura 74 P&ID dell'impianto pilota per l'ossidazione di percolato e fanghi in acqua supercritica.	99
Figura 75 Schema procedurale generico dell'analisi del ciclo di vita	100
Figura 76 Schema del processo combinato di ossidazione e gassificazione in acqua supercritica..	109
Figura 77 BFD dell'impianto considerato per l'analisi del ciclo di vita.....	110
Figura 78 Modello e sezione del reattore con dettaglio delle camere interne.....	111

Figura 79 Modello per il posizionamento della cabina aspirata	112
Figura 80 Cabina aspirata per l'impianto pilota combinato SCWGcO	112
Figura 81 PFD dell'impianto pilota combinato SCWGcO	113
Figura 82 Pompe di alimentazione.....	114
Figura 83 Dettaglio dei fori filettati in testa (sinistra) e coda (destra) al reattore.....	114
Figura 84 Configurazione dei fori filettati del reattore	115
Figura 85 Termocoppia inserita nel pozzetto tramite adattatore NPT/doppia ferula.....	116
Figura 86 Posizionamento a muro dei trasduttori di pressione e delle valvole di sicurezza.....	116
Figura 87 Posizionamento del reattore combinato sulla struttura di supporto.....	117
Figura 88 Dettagli della fascia riscaldante e dell'applicazione del materiale isolante	117
Figura 89 Sistema di controllo e regolazione dell'impianto combinato	118
Figura 90 Schema elettrico del sistema di controllo e regolazione.....	118
Figura 91 Messa a punto della regolazione termica della fascia riscaldante	119
Figura 92 Dettaglio delle connessioni elettriche della fascia riscaldante	120
Figura 93 Sistema di raffreddamento con refrigeratore (sinistra) e vasca termostatica (destra)	120
Figura 94 Separatori gas-liquido per i fluidi in uscita dal reattore	121
Figura 95 Valori di temperatura dopo 6 ore dall'inizio della prova di tenuta alla pressione di 250 bar	122
Figura 96 Risultato della simulazione di riscaldamento ad 8 ore dall'accensione	123
Figura 97 Flowsheet della simulazione di reazione acido-base effettuata con Aspen Plus v10	127
Figura 98 Andamento della temperatura di reazione al variare della pressione e della concentrazione di HCl (output liquidi).....	128
Figura 99 Andamento della temperatura di reazione al variare della pressione e della concentrazione di HCl (output gassosi)	128
Figura 100 Sezione trasversale di un sistema di propulsione utilizzando kerosene e perossido d'idrogeno	131
Figura 101 Sezione trasversale di un combustore con camera di decomposizione per KClO ₄ per la generazione di ossidante	131
Figura 102 Sezione trasversale di un combustore con decomposizione integrata di KClO ₄ per la generazione di ossidante	132
Figura 103 Configurazione del sistema utilizzato per le prove di decomposizione di KClO ₄	133
Figura 104 Configurazione del sistema utilizzato per le prove di decomposizione di KClO ₄ in soluzione acquosa	136
Figura 105 Velocità d'innesco della combustione fra HTP e un combustibile ipergolico	137
Figura 106 A sx: TOC-L Series (Combustion) ⁹ ; a dx: misura TOC del percolato di tipo.....	141
Figura 107 A sx: schema del funzionamento del SEM; a dx: foto del SEM	143
Figura 108 A sx: sputter coater; a dx: stubs pre-lavaggio.....	144
Figura 109 In alto: dettaglio sputter coater; in basso: campioni pronti per l'analisi SEM.....	145

Indice dei grafici

Grafico 1 Andamento delle temperature TEST 1	52
Grafico 2 Andamento delle pressione TEST 1	52
Grafico 3 Andamento della portata d'aria in ingresso TEST 1.....	52
Grafico 4 Andamento della concentrazione di CO nei gas in uscita TEST 1.....	53
Grafico 5 Andamento delle temperature TEST 2	54
Grafico 6 Andamento delle pressione TEST 2	55
Grafico 7 Andamento della portata d'aria in ingresso TEST 2.....	55
Grafico 8 Andamento della concentrazione di CO nei gas in uscita TEST 2.....	55
Grafico 9 Andamento delle temperature TEST 3	57
Grafico 10 Andamento delle pressione TEST 3	57
Grafico 11 Andamento della portata d'aria in ingresso TEST 3.....	58
Grafico 12 Andamento della concentrazione di CO nei gas in uscita TEST 3.....	58
Grafico 13 Andamento delle temperature TEST 4	60
Grafico 14 Andamento delle pressione TEST 4	60
Grafico 15 Andamento della portata d'aria in ingresso TEST 4.....	60
Grafico 16 Andamento della concentrazione di CO nei gas in uscita TEST 4.....	61
Grafico 17 Andamento delle temperature TEST 5	63
Grafico 18 Andamento delle pressione TEST 5	63
Grafico 19 Andamento della portata d'aria in ingresso TEST 5.....	63
Grafico 20 Andamento della concentrazione di CO nei gas in uscita TEST 5.....	64
Grafico 21 Andamento delle temperature TEST 6	66
Grafico 22 Andamento delle pressione TEST 6	66
Grafico 23 Andamento della portata d'aria in ingresso TEST 6.....	67
Grafico 24 Andamento della concentrazione di CO nei gas in uscita TEST 6.....	67
Grafico 25 Andamento della percentuale di O ₂ nei gas in uscita TEST 6.....	67
Grafico 26 Andamento delle temperature TEST 7	74
Grafico 27 Andamento delle pressione TEST 7	74
Grafico 28 Andamento della portata d'aria in ingresso TEST 7.....	75
Grafico 29 Andamento della concentrazione di CO nei gas in uscita TEST 7.....	75
Grafico 30 Energia assorbita durante 45 minuti di pompaggio del percolato TEST 1.....	75
Grafico 31 Energia assorbita durante 45 minuti di pompaggio di acqua TEST 1	76
Grafico 32 Andamento delle temperature TEST 8	78
Grafico 33 Andamento delle pressione TEST 8	78
Grafico 34 Andamento della portata d'aria in ingresso TEST 8.....	78
Grafico 35 Andamento della concentrazione di CO nei gas in uscita TEST 8.....	79
Grafico 36 Andamento delle temperature TEST 9	80
Grafico 37 Andamento delle pressione TEST 9	81
Grafico 38 Andamento della portata d'aria in ingresso TEST 9.....	81
Grafico 39 Andamento della concentrazione di CO nei gas in uscita TEST 9.....	81
Grafico 40 Andamento delle temperature TEST 10	83
Grafico 41 Andamento delle pressione TEST 10	83
Grafico 42 Andamento della portata d'aria in ingresso TEST 10.....	84
Grafico 43 Andamento della concentrazione di CO nei gas in uscita TEST 10.....	84
Grafico 44 Energia assorbita durante 30 minuti di pompaggio del percolato TEST 10.....	84
Grafico 45 Energia assorbita durante 30 minuti di pompaggio di acqua TEST 10	85

Grafico 46 Andamento delle temperature TEST 11	87
Grafico 47 Andamento delle pressione TEST 11	87
Grafico 48 Andamento della portata d'aria in ingresso TEST 11.....	88
Grafico 49 Andamento della concentrazione di CO nei gas in uscita TEST 11.....	88
Grafico 50 Energia assorbita durante 90 minuti di pompaggio del percolato TEST 11.....	88
Grafico 51 Energia assorbita durante 90 minuti di pompaggio di acqua TEST 11	89
Grafico 52 Andamento delle temperature TEST 12	91
Grafico 53 Andamento delle pressione TEST 12	91
Grafico 54 Andamento della portata d'aria in ingresso TEST 12.....	91
Grafico 55 Andamento della concentrazione di CO nei gas in uscita TEST 12.....	92
Grafico 56 Impatti ambientali relativi alla categoria Acidificazione.....	103
Grafico 57 Impatti ambientali relativi alla categoria Eutrofizzazione	104
Grafico 58 Impatti ambientali relativi alla categoria Cambiamenti Climatici.....	104
Grafico 59 Impatti ambientali relativi alla categoria Ossidazione Fotochimica.....	104
Grafico 60 Impatti ambientali relativi alla categoria Consumo Abiotico, elementi	105
Grafico 61 Impatti ambientali relativi alla categoria Consumo Abiotico, combustibili fossili	105
Grafico 62 Impatti ambientali relativi alla categoria Consumo di Acqua	105
Grafico 63 Impatti ambientali relativi alla categoria Consumo dello strato di Ozono atmosferico	106
Grafico 64 Impatti energetici relativi ai consumi di energia primaria in fase di produzione	106
Grafico 65 Impatti energetici per i servizi utilizzati in fase d'uso.....	107
Grafico 66 Contributo relativo dei componenti più rilevanti per categoria d'impatto	108
Grafico 67 Decomposizione 0.5g KClO ₄ puro	133
Grafico 68 Decomposizione 0.5g KClO ₄ con 0.025g MnO ₂	133
Grafico 69 Decomposizione 0.5g KClO ₄ con 0.05g MnO ₂	134
Grafico 70 Decomposizione 0.5g KClO ₄ con 0.1g MnO ₂	134
Grafico 71 Andamento delle temperature nelle prove di decomposizione effettuate.....	135
Grafico 72 Andamento delle portate di ossigeno nelle prove di decomposizione effettuate.....	135
Grafico 73 Andamento generale delle temperature nelle camere del reattore combinato durante le prove di riscaldamento effettuata in due giorni consecutivi	146

Indice delle tabelle

Tabella 1 Tabella riassuntiva dei costi delle singole tecnologie per il trattamento del percolato.....	12
Tabella 2 Condizioni operative TEST 1	51
Tabella 3 Condizioni operative TEST 2	54
Tabella 4 Condizioni operative TEST 3	56
Tabella 5 Condizioni operative TEST 4	59
Tabella 6 Condizioni operative TEST 5	62
Tabella 7 Condizioni operative TEST 6	65
Tabella 8 Concentrazione dei metalli nel percolato (report RAP spa) e nella lega di cui è composto il reattore	69
Tabella 9 Concentrazione di sali nel percolato (report RAP spa).....	71
Tabella 10 Risultati cromatografia ionica su campione liquido finale TEST 6.....	71
Tabella 11 Condizioni operative TEST 7	73
Tabella 12 Consumo energetico totale e specifico TEST 7	74
Tabella 13 Condizioni operative TEST 8	77
Tabella 14 Condizioni operative TEST 9	80
Tabella 15 Condizioni operative TEST 10	82
Tabella 16 Consumo energetico parziale e specifico TEST 10	83
Tabella 17 Condizioni operative TEST 11	86
Tabella 18 Consumo energetico parziale e specifico TEST 11	87
Tabella 19 Condizioni operative TEST 12	90
Tabella 20 Condizioni operative del nuovo reattore.....	95
Tabella 21 Bilancio di materia impianto pilota SCWO	98
Tabella 22 Elenco componenti ed apparecchiature dell'impianto pilota.....	101
Tabella 23 Computo qualitativo e quantitativo dei componenti d'impianto	102
Tabella 24 Servizi e relativi consumi energetici in fase d'uso	107
Tabella 25 Analisi economica preliminare	108
Tabella 26 Dati pompe di alimentazione	113
Tabella 27 Profondità delle termocoppie all'interno del reattore	115
Tabella 28 Aumento progressivo della temperatura di setpoint	123
Tabella 29 Rilevazione temperature durante la prova di riscaldamento.....	124
Tabella 30 Elenco di combustibili ed ossidanti liquidi.....	130
Tabella 31 Valori del carbonio organico presente nel campione di percolato di tipo 2.....	142
Tabella 32 Condizioni operative sputter coater	145

1. Introduzione

L'evoluzione umana è sempre stata caratterizzata dalla produzione di rifiuti di vario tipo. Il consumo delle risorse e la loro trasformazione mediante processi artigianali ed industriali sono aumentati con la ricerca del benessere sociale ed economico. La gestione dei rifiuti è quindi un argomento fondamentale ora più che mai; la sempre maggiore carenza di materie prime e la necessità di salvaguardare l'ambiente evidenziano l'importanza di effettuare un cambiamento radicale nelle nostre vite.

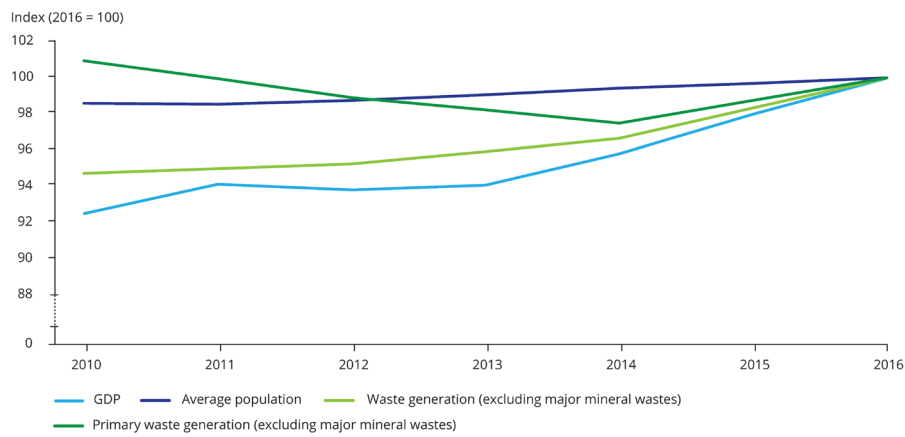


Figura 1 Produzione di rifiuti (EU-28, Islanda e Norvegia) su dati Eurostat 2019

Come mostrato in Figura 1, tra il 2010 e il 2016 in Europa il Prodotto Interno Lordo è aumentato dell'8% insieme ad un incremento della popolazione e della produzione di rifiuti per circa 74.7 milioni di tonnellate (EEA 2020). Esaminando questi fattori si nota la stretta correlazione tra crescita demografica, benessere economico e produzione di rifiuti. Solo nella seconda metà del XX secolo è iniziata a diffondersi la preoccupazione per le conseguenze di un uso incontrollato delle risorse nell'ottica di prospettive future riguardanti la salute pubblica e la protezione ambientale.

La Figura 2 mostra l'evoluzione temporale di questa consapevolezza che riguarda l'aspetto economico, la salute pubblica e la protezione ambientale (UNEP 2016). L'evidenza scientifica ha mostrato come l'inquinamento causato da una cattiva gestione dei rifiuti e delle emissioni atmosferiche ha un impatto rilevante sull'umanità e l'ambiente. Per queste ragioni i paesi membri delle Nazioni Unite hanno iniziato un percorso di incontri internazionali con l'intento di confrontarsi su queste tematiche e trovare delle risoluzioni collettive da intraprendere. Nel 1972 durante la

“Conferenza delle Nazioni Unite sull'ambiente umano” a Stoccolma furono gettate le basi per la cooperazione attraverso 26 principi condivisi su ambiente e sviluppo umano. Questi vennero riconfermati ed ampliati nel 1992 durante la “Conferenza sull'ambiente e lo sviluppo delle Nazioni Unite” a Rio de Janeiro alla quale seguirono le “Conferenze delle Parti” con cadenza annuale. Tra le più rilevanti quelle del 1997 con la stesura del “Protocollo di Kyoto” e quella del 2015 con gli “Accordi di Parigi” (Linnér and Jacob 2005) (Christoff 2016).

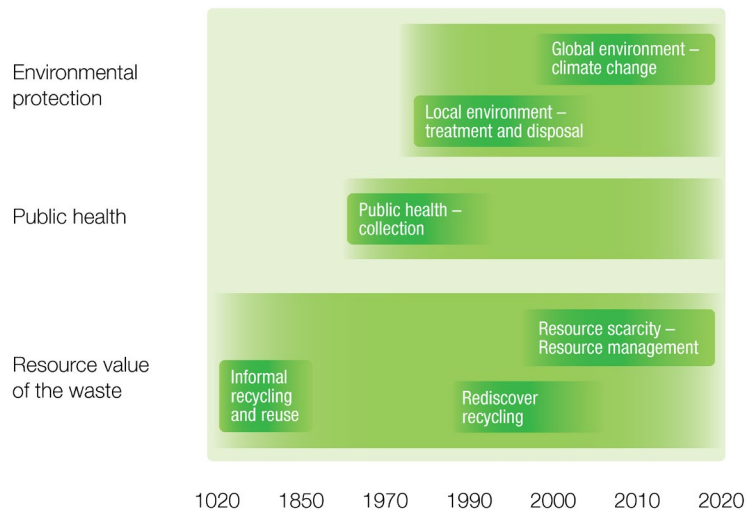


Figura 2 Evoluzione degli interessi nella gestione dei rifiuti solidi urbani

Negli anni si è quindi delineata la necessità di cambiare radicalmente la struttura del processo produttivo caratterizzata da un andamento lineare, mostrato in Figura 3. Tale andamento prevede un consumo continuo di risorse per l’approvvigionamento di materiali utilizzati per la produzione di beni da utilizzare ed infine dismettere.

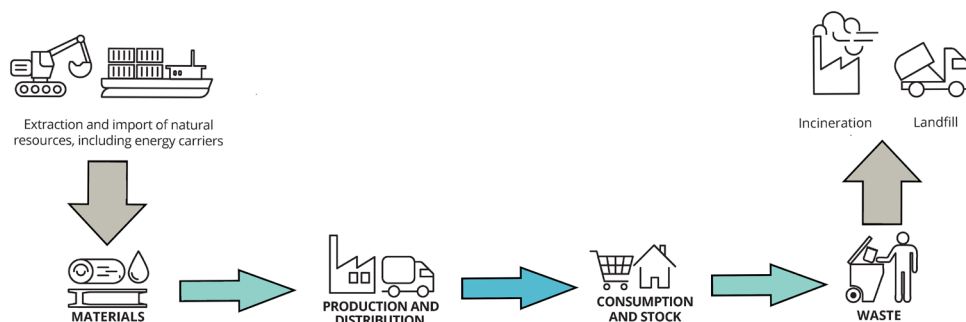


Figura 3 Rappresentazione di economia lineare

Questa tendenza insieme alla crescita del consumismo hanno causato un impoverimento delle riserve ed un conseguente aumento dei prezzi delle risorse in esaurimento. L’idea del riciclo è diventata

quindi sempre più rilevante nell'ottica di rallentare questo andamento, modificando il processo lineare in una economia circolare.

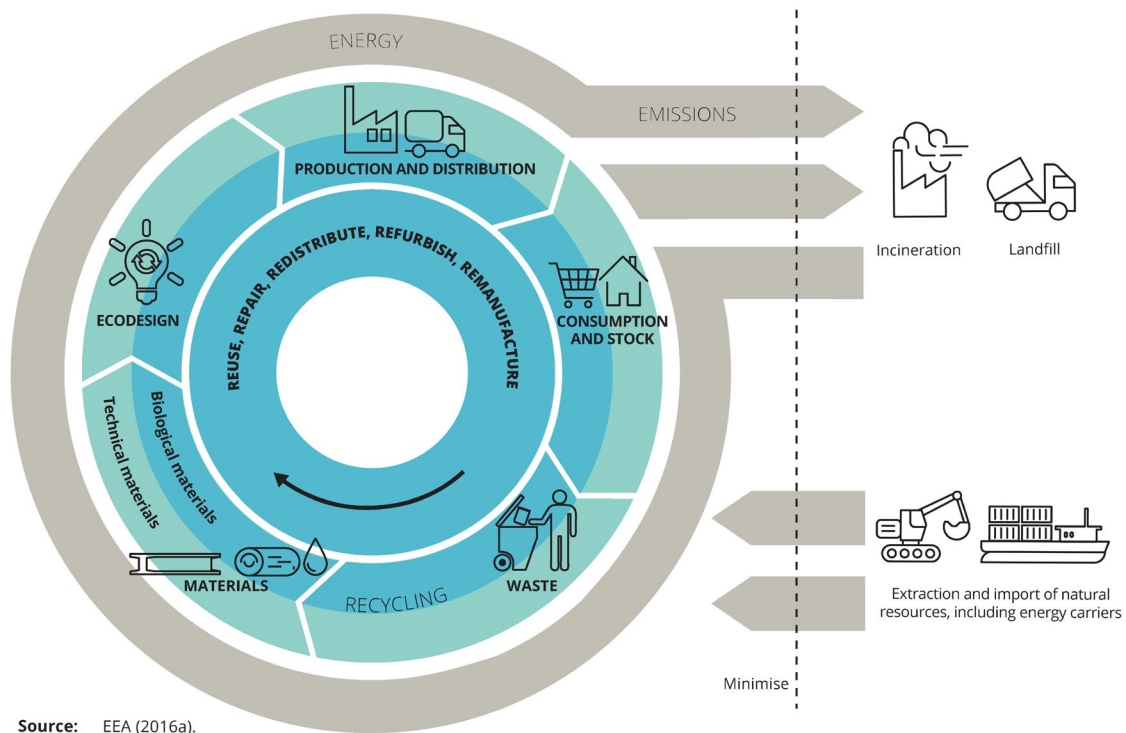


Figura 4 Rappresentazione di economia circolare

La Figura 4 mostra come l'economia circolare si basi sul principio delle 5 R (riduzione, riuso, riciclo, raccolta, recupero) grazie al quale può configurarsi un sistema quasi del tutto chiuso che permette una riduzione dell'utilizzo delle materie prime, della produzione di rifiuti e delle emissioni inquinanti.

1.1. Rifiuti: problema o risorsa?

I rifiuti possono avere caratteristiche molto differenti a seconda del processo produttivo che li genera. Una prima classificazione può essere fatta in base alla loro pericolosità, successivamente secondo la loro origine possono essere definiti rifiuti industriali, medici o urbani. Infine possono essere suddivisi in funzione della loro composizione in materie plastiche, cartacee, vetro, residuo organico, metalli. Per questi motivi esistono diversi metodi di trattamento dei rifiuti in modo da ottimizzarne lo smaltimento seguendo specifiche procedure che rispettino valori e standard definita dalle leggi nazionali ed europee. L'Unione Europea definisce infatti attraverso un suo regolamento denominato "Waste Framework Directive" le misure per proteggere l'ambiente e la salute umana prevenendo o

riducendo gli impatti negativi della produzione e gestione dei rifiuti e riducendo l'impatto globale dell'uso delle risorse e migliorandone l'efficienza di utilizzo (European Commission 2008). Una delle caratteristiche definite nell'art. 4 della direttiva è la gerarchia dei rifiuti, mostrata in Figura 5.



Figura 5 Gerarchia dei rifiuti secondo la direttiva 2008/98/CE del Parlamento Europeo

Questo schema definisce l'ordine di priorità della normativa e della politica in materia di prevenzione e gestione dei rifiuti. Queste vanno dallo smaltimento completo, a minore priorità, fino alla prevenzione, politica consigliata per l'azzeramento della produzione di rifiuti.

1.2. Metodi di trattamento convenzionali

Il trattamento dei rifiuti è alla base di questa gerarchia. Il **riciclo** consiste nel recupero selettivo di alcuni materiali che possono essere reintrodotti nel ciclo produttivo. In tal modo si riesce a ridurre l'estrazione di materie prime eliminando anche i costi che ne conseguono. Buona parte del riciclo avviene tramite la raccolta differenziata dei rifiuti solidi urbani (RSU), rifiuti di apparecchiature elettriche ed elettroniche (RAEE) e parte di quelli industriali non pericolosi. Come mostrato in Figura 6, negli anni il tasso di incidenza del riciclaggio è cresciuto grazie all'attuazione di metodi per il conferimento dei rifiuti da parte del cittadino con l'obiettivo di agevolare la separazione e la raccolta, con l'ausilio di campagne di informazione e sensibilizzazione (Malinauskaite et al. 2017).

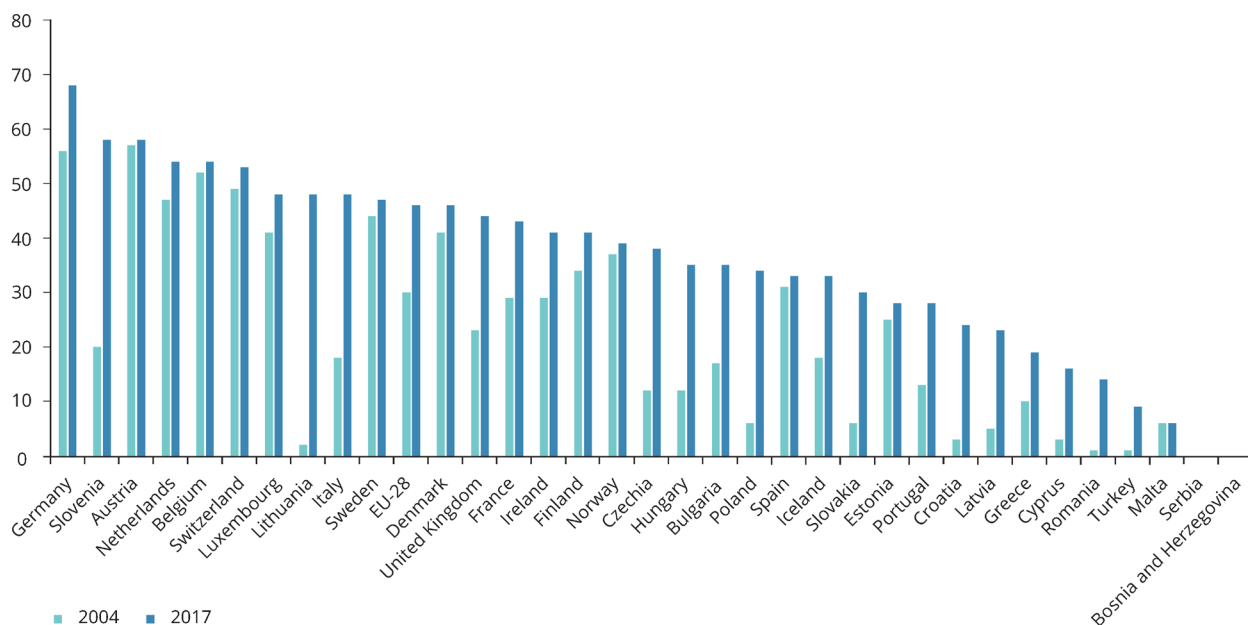


Figura 6 Incidenza delle raccolta differenziate nei paesi europei nel 2004 e nel 2017

Prendendo in considerazione il riciclo delle plastiche, causa di un rilevante problema d'inquinamento dell'ecosistema marino (Hidalgo-Ruz et al. 2012), si ottengono diversi vantaggi come un minor utilizzo di fonti fossili, una riduzione del consumo di energia e delle emissioni di anidride carbonica, ossidi di azoto e anidride solforosa (Al-Salem, Lettieri, and Baeyens 2009). Anche il recupero di materiali pregiati presenti nei RAEE è diventato fondamentale in un momento storico in cui vi è carenza di materie prime per la costruzione di circuiti elettronici. Oltre alle classiche metodologie che prevedono smontaggio, classificazione e separazione, si stanno sviluppando nuove tecniche più efficienti per il recupero dei metalli come rame, argento e piombo (Zhang and Xu 2016). In generale la raccolta differenziata ed il riciclo dei materiali potrebbe essere decisivo nella protezione dell'ambiente e della salute pubblica, ma la crescita seppur presente rimane lenta, con una media europea al di sotto del 50%, rispetto all'incidenza del problema dei rifiuti.

Attualmente la gestione dei rifiuti indifferenziati viene principalmente effettuata tramite conferimento in **discarica**, luoghi preposti allo stoccaggio a lungo termine tramite sistemi di contenimento che permettano di isolare i rifiuti dall'ambiente circostante, come mostrato in Figura 7. Sul terreno di fondazione della discarica si realizza uno strato di impermeabilizzazione costituito da argilla e materiale plastico, su cui poggia il terreno drenante ed il sistema di raccolta del percolato; sullo strato

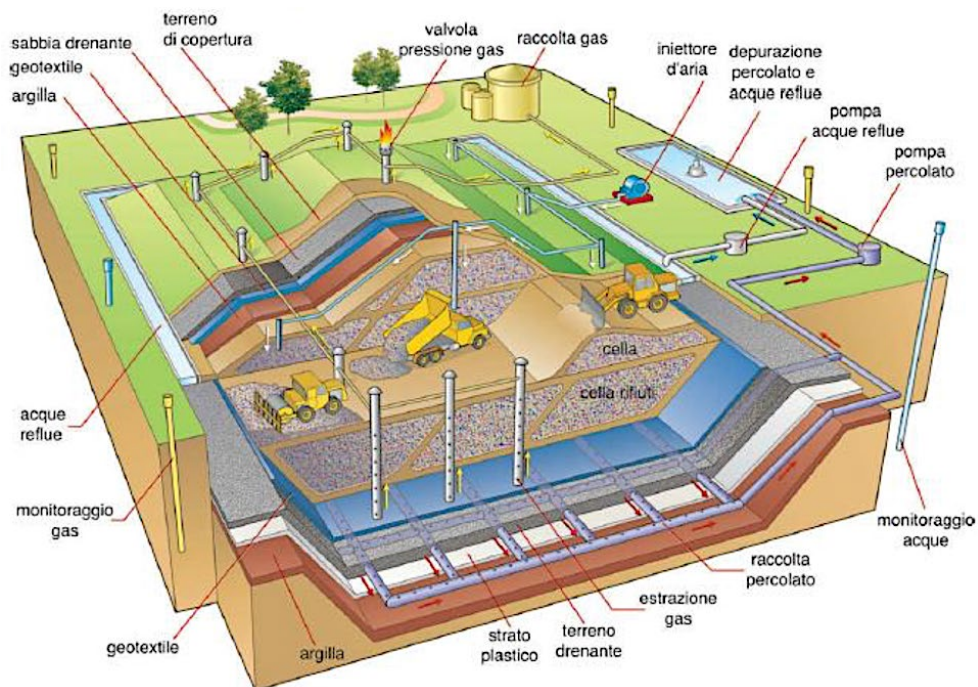


Figura 7 Modello di discarica controllata per lo smaltimento dei rifiuti

geotessile si trova invece il sistema di estrazione dei gas, che avviene mediante pozzi verticali posizionati per attraversare i punti di raccolta. Su questa struttura vengono accatastati i rifiuti suddividendoli in celle, in modo che questi occupino meno spazio possibile e si possano realizzare più strati di celle; infine si utilizzano macchinari come i compattatori o i bulldozer per la distribuzione. Arrivata alla sua massima capienza la vasca viene ricoperta con strati di argilla, materiale geotessile, sabbia drenante e terreno di copertura. Tramite i sistemi di controllo e drenaggio viene monitorata la produzione di CH_4 , CO_2 e percolato. Quest'ultimo è il prodotto delle infiltrazioni d'acqua piovana all'interno delle celle e dei liquami generati dalla decomposizione anaerobica di parte dei rifiuti.

Uno dei tasselli della gerarchia dei rifiuti prevede il **recupero** di energia; si parla in questo caso di processi "Waste-to-Energy". Un'alternativa allo smaltimento per stoccaggio che si è consolidata negli anni è la termovalorizzazione dei rifiuti, la quale prevede l'ossidazione controllata dei rifiuti indifferenziati in uno processo caratterizzato da tre fasi principali: combustione, recupero energetico e controllo delle emissioni (Pavlas et al. 2011). Come mostrato in Figura 8, il materiale processato entra nella camera di combustione dove, raggiungendo una temperatura di circa $1000\text{ }^\circ\text{C}$, si generano calore, gas e cenere. Quest'ultima raccolta dal fondo della camera, si forma anche in diverse parti

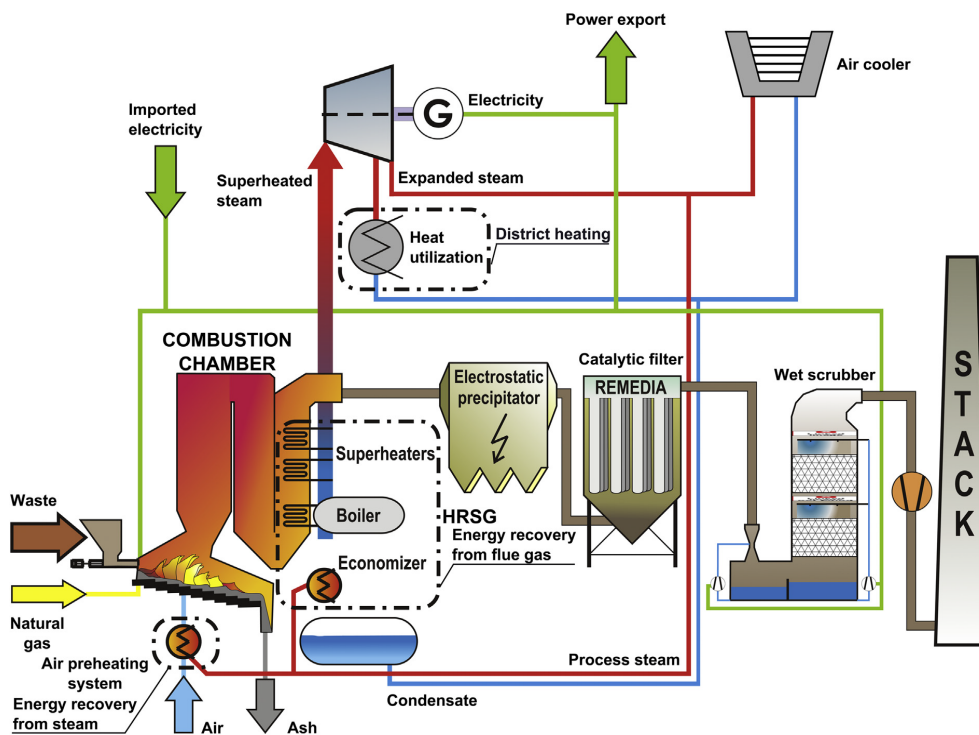


Figura 8 Impianto di termovalorizzazione

dell'impianto in quantità non indifferente, circa il 25 – 30% della massa totale entrante. Tale residuo solido viene mandato ad ulteriori trattamenti in quanto contiene metalli che possono essere recuperati e riciclati; la parte restante può essere usata nell'edilizia o inviata in discarica. Il calore prodotto nella camera di combustione serve a generare nel boiler vapore ad alta pressione, che viene poi mandato in turbina per produrre elettricità. I gas di combustione in uscita subiscono infine un controllo degli inquinanti, dato che contengono metalli pesanti e sostanze altamente pericolose come le diossine, e costituiscono circa 1 – 5% del rifiuto in ingresso; la legislazione di riferimento è infatti quella dei rifiuti pericolosi.

1.3. Metodi di trattamento innovativi

La termovalorizzazione rientra nella categoria dei processi termochimici per il trattamento di rifiuti e biomasse. Tali processi al variare delle condizioni operative (temperatura, pressione e contenuto d'acqua) permettono la conversione della materia introdotta in composti più semplici e riducono il volume iniziale. In Figura 9 è mostrata una classificazione dei processi termochimici sfruttabili per il trattamento dei rifiuti.

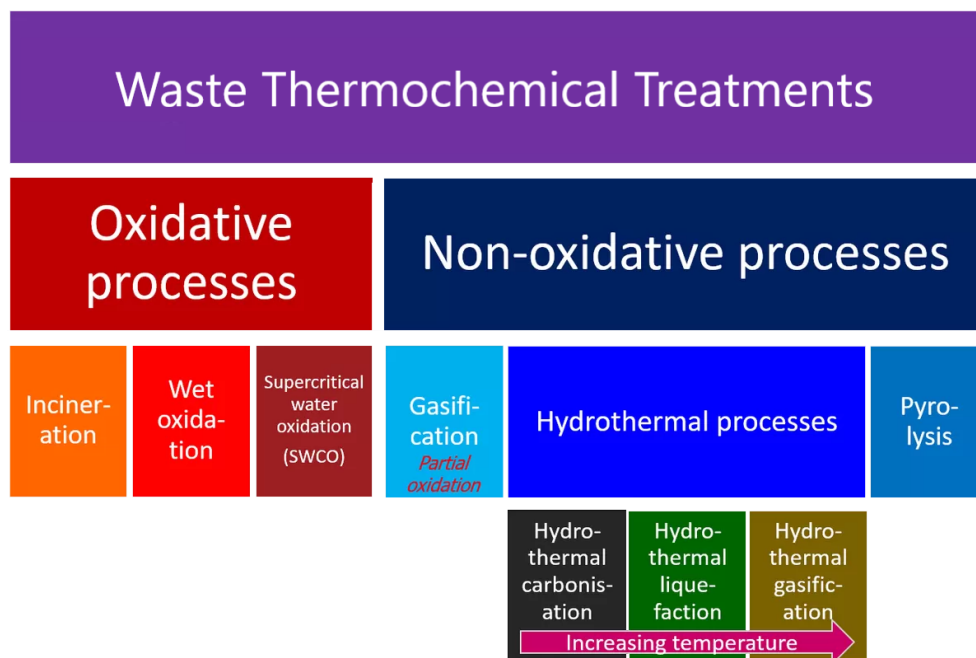


Figura 9 Classificazione dei processi termochimici per il trattamento dei rifiuti

Principalmente si dividono in processi ossidativi e non ossidativi. I primi sono caratterizzati da reazioni che avvengono in presenza di un agente ossidante come ossigeno puro, aria o perossido d'idrogeno. Oltre alla termovalorizzazione precedentemente descritta, in questa sottocategoria sono presenti i processi di ossidazione ad umido e ossidazione in acqua supercritica, i quali si differenziano per le condizioni operative che si trovano al di sotto o al di sopra del punto critico dell'acqua a circa 374 °C e 22 MPa. I secondi sono caratterizzati dalla carenza o totale assenza di ossidanti in modo da ottenere dei composti energeticamente validi, come CH₄, H₂, oli combustibili e pyro-char, a differenza dei processi ossidativi che permettono la completa distruzione della materia introdotta. Tra i processi non ossidativi sono presenti la gassificazione, durante la quale le reazioni avvengono in forte difetto di ossigeno, e la pirolisi che ha luogo in totale assenza di ossidante. Infine l'applicazione di una temperatura specifica e della corrispondente pressione di saturazione dell'acqua è indicata come processo idro-termico (von Werder et al. 2021). Tutti questi trattamenti finora elencati sono più versatili dei metodi biologici, fisici e chimici poiché il calore riesce a rimuovere i contaminanti indipendentemente dalle caratteristiche della corrente da trattare; questo accade perché è sufficiente lavorare al di sopra di una certa temperatura e pressione con tempi di contatto minimi (Puna and Santos 2010). Combustione, gassificazione e pirolisi sono processi termici che consentono di ottenere

rendimenti diversi a seconda delle condizioni operative (Bridgwater 1994) e sono strettamente correlati (Arena 2012), come mostrato in Figura 10.

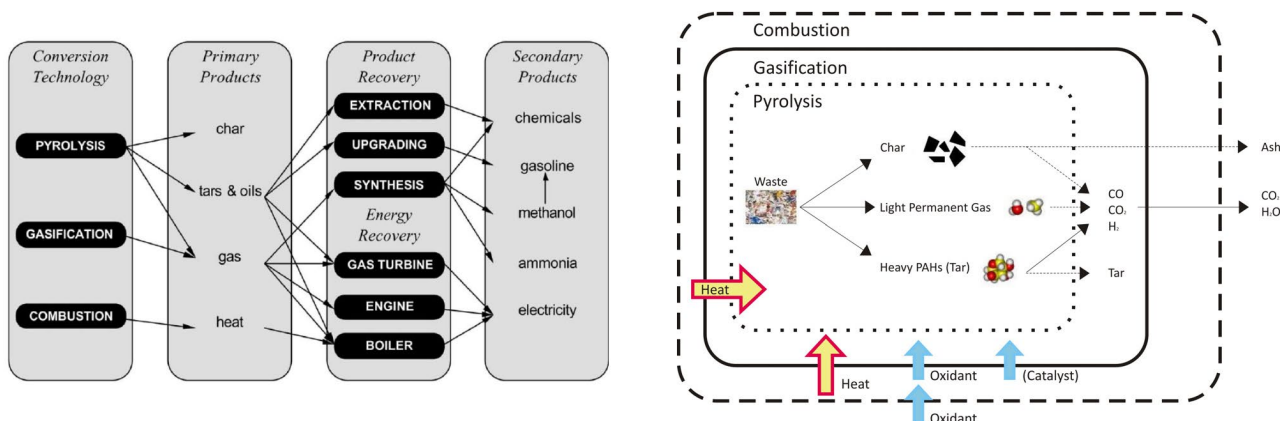


Figura 10 Correlazioni tra i processi di combustione, gassificazione e pirolisi

Questa ricerca si focalizza sullo studio di alcuni di questi processi che sfruttano l'acqua supercritica come fluido vettore delle reazioni termochimiche. Questi sono l'ossidazione in acqua supercritica (SCWO) e la gassificazione in acqua supercritica (SCWG). Inoltre si farà cenno al processo di pirolisi come possibile pretrattamento dei rifiuti.

1.4. Il percolato

Il Decreto legislativo 23/2003 definisce percolato un "liquido che si origina prevalentemente dall'infiltrazione di acqua nella massa dei rifiuti o dalla decomposizione degli stessi". Questo si forma a partire dal processo di biostabilizzazione dei rifiuti, caratterizzato da quattro stadi: stadio aerobico, stadio anaerobico non metanogeno, stadio anaerobico metanogeno instabile, stadio anaerobico metanogeno stabile; le reazioni che caratterizzano ogni step sono riassunte in Figura 11 (Montanino 2005).

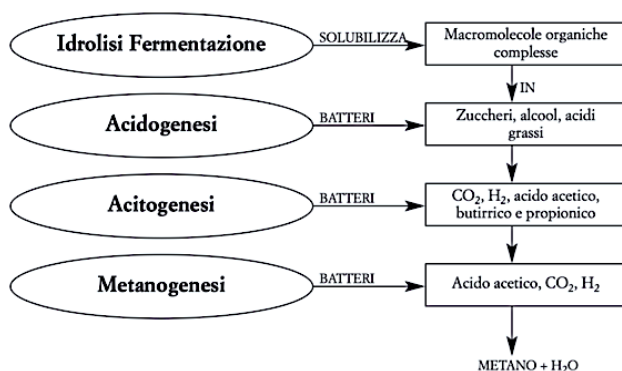


Figura 11 Schematizzazione della formazione del percolato

La formazione del percolato è legata al contributo di più fenomeni, tra cui: il rilascio dell'umidità inizialmente contenuta nei rifiuti, la produzione di acqua di processo per via delle reazioni di biostabilizzazione, ed infine l'attraversamento e lisciviazione dei rifiuti da parte delle acque di origine meteorica. Quest'ultimo aspetto, insieme alla tipologia di rifiuti ed alla tecnologia di compostaggio, influenzano la produzione del percolato e le sue caratteristiche, nonché i successivi trattamenti più idonei, come schematizzato in Figura 12 (Roy et al. 2018).

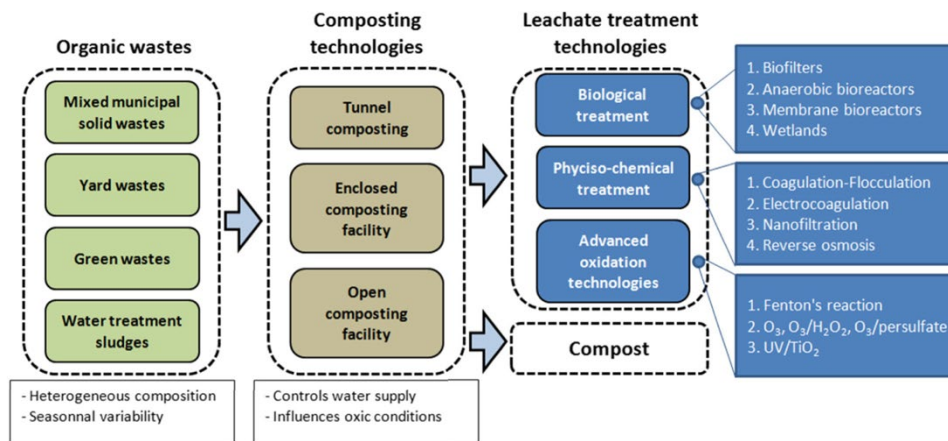


Figura 12 Schema riassuntivo sulla formazione e trattamento del percolato

Tra questi non è indicato il ricircolo, tecnica che prevede che il percolato venga temporaneamente stoccato nella vasca di raccolta, e da questa ricircolato all'interno del rifiuto già smaltito in discarica. È un metodo semplice ed economico, che ne determina il progressivo trattamento; ne riduce i volumi di produzione, ed accelera i processi biochimici di degradazione. Il percolato in eccesso che non può essere ricircolato, viene trattato con un metodo biologico, fisico – chimico o con tecnologie cosiddette avanzate. In linea generale, i trattamenti biologici sono distinti in processi aerobici ed anaerobici, ed avvengono da parte di diversi microorganismi; sono efficaci nel trattare percolato giovane o ad elevato valore di BOD. I trattamenti chimico – fisici invece sono numerosi, e si preferiscono nel caso in cui si tratti del percolato maturo, contenente un maggior quantitativo di sostanze organiche refrattarie. Fino ad oggi, si è sempre preferita una combinazione di queste due categorie di trattamento. La pratica più comunemente adoperata è quella di effettuare un pretrattamento di tipo biologico sulla materia prima, per poi ultimare il processo con una tecnologia come l'osmosi inversa (Tałałaj, Biedka, and Bartkowska 2019). Si possono utilizzare i bioreattori a membrana, o fanghi attivi, o ancora dei

filtri come i contattori biologici rotanti; si porta ad esempio la prima casistica, ovvero l'accoppiamento di un bioreattore a membrana con il processo di osmosi inversa. Un bioreattore a membrana è la combinazione di un processo a membrana come la microfiltrazione con un bioreattore a crescita sospesa, e pertanto si compone di due parti: una che si occupa della biodegradazione del rifiuto, l'altra che separa l'acqua trattata dalla componente solida e dai microorganismi. Si possono avere due disposizioni, come illustra la Figura 13: la membrana può essere posta all'interno o all'esterno del reattore.

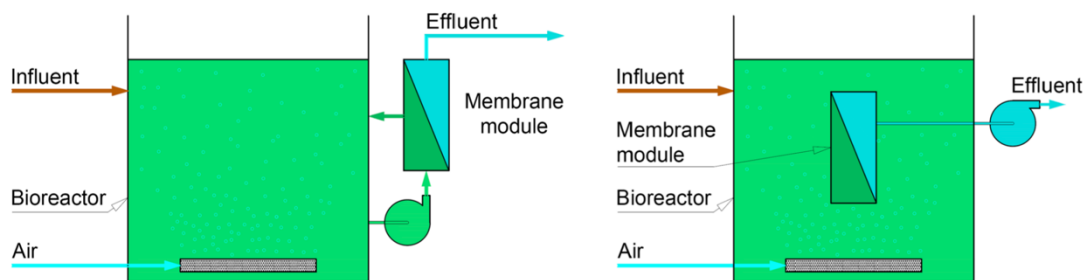


Figura 13 Disposizione della membrana nel bioreattore: esterna (sx), interna (dx)

L'utilizzo di questo bioreattore permette di avere volumi ridotti, visto che si riduce la sedimentazione della biomassa, nonché una qualità migliore dell'acqua di processo. Trattandosi di membrane, la loro efficienza si riduce nel tempo a causa della deposizione del particolato, pertanto è proprio lo sporcamento della membrana il problema principale che sussiste in questo sistema, oltre ad i costi energetici. Complessivamente, il sistema è in grado di abbattere il 99% del COD (chemical oxygen demand). Di più recente studio sono i processi ossidativi, tra cui negli ultimi anni è cresciuto l'interesse per i cosiddetti AOP, advanced oxidation processes; questi combinano un forte ossidante come il perossido d'idrogeno o l'ozono con processi quali l'irradiazione, ultrasuoni o ultravioletti (Laghrib et al. 2021). I radicali ossidrilici (OH \cdot) ossidano efficacemente e velocemente molti composti organici presenti negli effluenti acquosi e gassosi, e si formano direttamente nell'ambiente di reazione a partire da un ossidante primario (O $_3$ o H $_2$ O $_2$); danno come prodotti finali acqua, CO $_2$ e sali. I processi AOP sono stati infatti definiti "i processi del trattamento delle acque del XXI° secolo", proprio perché sono in grado di ridurre significativamente i valori di COD e TOC (total organic carbon), oltre a quelli di diversi contaminanti. Di seguito si riporta in Tabella 1 un resoconto sui costi operativi delle

suddette tecnologie, compresa la combinazione di alcune di queste. Da qui emerge che i trattamenti biologici sono quelli più economici, ma in realtà, non essendo possibile utilizzarli come unica scelta, i costi dei metodi tradizionali sono paragonabili a quelli dei nuovi processi ossidativi, anch'essi posti in combinazione con altre tecniche come i biofiltri.

Tabella 1 Tabella riassuntiva dei costi delle singole tecnologie per il trattamento del percolato

Tecnologie	Costi operativi [USD/m³]
Trattamenti biologici	0,2 – 0,75
Osmosi inversa	3,8 – 10
Strippaggio	~ 0,52
Coagulazione con Carboni attivi	~ 2,3
Osmosi inversa con Microfiltrazione	~ 2,3
AOP – O ₃	0,9 – 4
AOP - Fenton	1,3 – 17,1
AOP – Fenton con biofiltri	~ 2,1

La quantità di percolato prodotto nelle discariche è variabile, dipendentemente dai fenomeni sopra descritti. Dai dati forniti da RAP spa relativi alla discarica di Bellolampo si registra una produzione di circa 80000-100000 ton/anno di percolato negli anni dal 2016 al 2020. Il costo di trattamento varia tra 20-70 €/ton oltre IVA in funzione della quantità di rifiuto da trattare, delle spese di trasporto e della concentrazione di vari parametri analitici che lo caratterizzano, determinati con analisi in laboratorio.

1.4.1. Caratterizzazione del percolato

Il percolato si forma quindi a seguito di processi di decomposizione aerobica in quantità non indifferente, e contiene grandi quantità di materiale organico, ammoniaca, azoto, metalli pesanti, composti clorurati e sali inorganici. In particolare, si possono distinguere quattro diverse tipologie di inquinanti: 1) materia organica disciolta, quantificata in termini di COD e TOC; 2) macrocomponenti inorganici; 3) metalli pesanti; 4) composti organici xenobiotici (Kjeldsen et al. 2002). Poiché la composizione del percolato varia molto a seconda delle condizioni al contorno, non è facile determinare valori univoci per le grandezze caratterizzanti, ma sono disponibili soltanto dei range approssimativi; inoltre, i valori di grandezze come COD e BOD dipendono fortemente dal metodo di analisi utilizzato. Di seguito si descrivono tali grandezze che caratterizzano il percolato:

- TOC (Total Organic Carbon): il carbonio può essere presente nelle acque sotto forma di specie organiche (TOC) o specie inorganiche (IC), tale che la loro somma conferisce il valore di carbonio totale: $TC = TOC + IC$. Poiché tutti i composti organici del carbonio vengono rilevati e specificati in termini di massa di carbonio, il TOC costituisce una grandezza assoluta definibile con precisione e direttamente misurabile (unità di misura: mg/L C). Il TOC, di per sé, non offre chiare indicazioni sull'ossidabilità del carbonio misurato o sul fabbisogno di ossigeno necessario per la sua biodegradazione;
- BOD5 (Biochemical Oxygen Demand): è la quantità d'ossigeno richiesta dai microrganismi aerobi per poter procedere all'assimilazione ed alla degradazione delle sostanze organiche presenti nei liquami. Tale valore è tanto più elevato quanto maggiore è la sostanza organica presente nei liquami. La misura dell'ossigeno presente nelle celle di misura effettuata dopo cinque giorni d'incubazione fornisce il BOD5, mentre dopo venti giorni il BOD20;
- COD (Chemical Oxygen Demand): è un indice che serve a misurare la quantità d'ossigeno richiesta per ossidare chimicamente le sostanze ossidabili presenti nei liquami;
- BOD5/COD valuta la biodegradabilità dei contaminanti organici presenti; il percolato è facilmente biodegradabile se il rapporto è maggiore di 0,5, difficile se è minore di 0,1.

In generale, si possono distinguere due tipologie di percolato: giovane, che contiene grandi quantità di materiale organico, ed è pertanto soggetto ad una fermentazione anaerobica che produce acidi grassi volatili; e maturo, dove si ha la metanogenesi e quindi produzione di biogas. Nel primo caso si hanno bassi valori di pH ed una elevata concentrazione di composti organici facilmente biodegradabili, come gli acidi grassi volatili; nel secondo caso invece il pH aumenta, mentre il rapporto BOD5/COD diminuisce, e pertanto la materia organica è più difficilmente biodegradabile (Kjeldsen et al. 2002).

2. Processi termochimici per il trattamento dei rifiuti

Nel capitolo precedente è stata evidenziata la crescente importanza della tematica ambientale nella società contemporanea. La salvaguardia dell'ecosistema e della salute umana stanno influenzando non solo le scelte economiche e politiche di un Paese, ma anche le principali linee di ricerca su cui si concentrano aziende ed università. L'obiettivo comune è quello di progettare nuovi impianti sfruttando processi innovativi che abbiano impatto zero sull'ambiente, minimizzando la produzione di scarti, risparmiando l'uso delle risorse energetiche e delle materie prime vergini e cercando di ottimizzare il recupero energetico. I processi ad alta temperatura, in particolare quelli che sfruttano i fluidi supercritici, possono trovare spazio fra i metodi di trattamento che rispondano a tali necessità.

2.1. Fluidi supercritici

Ogni elemento presente in natura ha un punto critico caratterizzato da due valori determinati di temperatura e pressione nel quale termina la curva di equilibrio, come mostrato in Figura 14, ed oltre il quale la sostanza può esistere in un particolare stato definito supercritico.

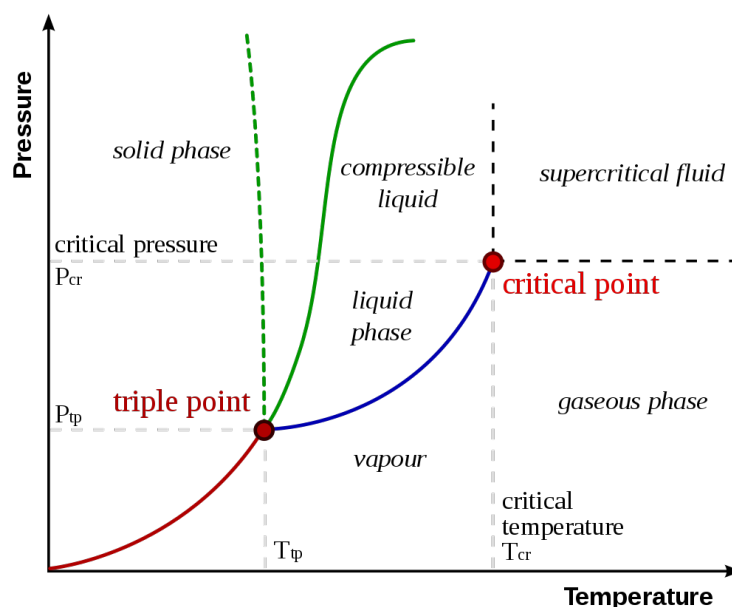


Figura 14 Diagramma di fase pressione - temperatura

Due dei fluidi supercritici più comuni sono l'anidride carbonica ($T_c=31\text{ }^\circ\text{C}$; $P_c=73\text{ bar}$) e l'acqua supercritica ($T_c=273\text{ }^\circ\text{C}$; $P_c=220\text{ bar}$) caratterizzati da stabilità termodinamica e non presentano problemi di tossicità e infiammabilità. Il vantaggio nell'utilizzo di tali fluidi riguarda le loro proprietà

miste tra fase liquida e gassosa. Presentano infatti densità ed elevate capacità solventi di un liquido con valori di viscosità e diffusività tipiche di un gas (Ibáñez, Mendiola, and Castro-Puyana 2015). Inoltre, è possibile modificare tali proprietà regolando la pressione o la temperatura, o in combinazione con solventi liquidi specifici in modo da sfruttare gli effetti ottenuti dall'associazione chimica tra co-solvente e soluto (Walsh, Ikonomou, and Donohue 1987). Uno dei vantaggi dei fluidi supercritici è dovuto alla loro riutilizzabilità senza dover attuare particolari metodi di purificazione; per questo sono classificabili come “solventi green”. Gli usi industriali sono molteplici, oltre al trattamento dei rifiuti possono essere utilizzati per processi di estrazione di solidi e liquidi, produzione di polimeri ed altri processi chimici (Knez et al. 2014). Tra i fluidi supercritici l’acqua è quello di maggior interesse grazie alla sua facile reperibilità ed al basso costo.

2.1.1. Acqua supercritica

La struttura della molecola d’acqua è rappresentata in Figura 15, e vede al centro un singolo atomo di ossigeno (rosso) legato covalentemente a due atomi di idrogeno (grigio); vista la differenza di elettronegatività, il legame che si forma è polare e la molecola d’acqua viene considerata a tutti gli effetti un dipolo.

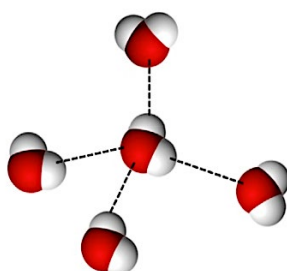


Figura 15 Modello di legami fra molecole d’acqua

Le singole molecole interagiscono invece tra loro per mezzo dei legami a idrogeno (linea tratteggiata), che sono quelli che conferiscono all’acqua una struttura tetraedrica ed ordinata (Brunner 2014b). Grazie alla loro presenza, l’acqua possiede delle proprietà particolari che cambiano molto modificando pressione e temperatura alle quali è sottoposta. Queste sono le proprietà di trasporto sia le sue capacità solventi, principalmente legate le prime ai valori di densità, mentre le seconde ai valori

della costante dielettrica e del prodotto ionico (Pavlovič, Knez, and Škerget 2013). Queste vengono riportate in Figura 16 al variare di pressione e temperatura.

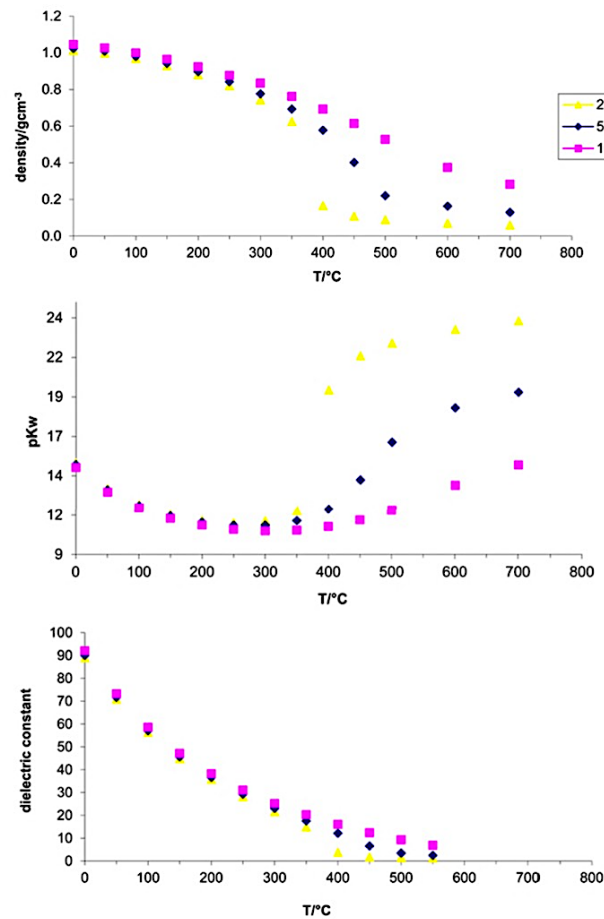


Figura 16 Densità dell'acqua, prodotto ionico e costante dielettrica nel range 0-800°C per una pressione di 25, 50 e 100 MPa

Per quanto riguarda la densità, questa diminuisce all'aumentare della temperatura ed a $P = 25$ MPa, in prossimità della temperatura critica, c'è un salto; nella zona supercritica quindi il valore cambia drasticamente, anche per piccole variazioni di temperatura e pressione. Di fatto, regolando i valori di questi due parametri, si possono modulare le caratteristiche dell'acqua supercritica, dato che le altre proprietà si modificano contestualmente alla densità. Di fondamentale importanza è il cambiamento della proprietà solvente: in condizioni normali è ottimo per le specie ioniche, in fase supercritica invece per le specie non ioniche; il comportamento cambia perché si modificano le proprietà elettrochimiche, ovvero la costante dielettrica ed il prodotto ionico. L'acqua supercritica si comporta infatti come un solvente non polare, dove i sali inorganici sono poco solubili, ma i gas come O_2 , N_2 , CO , CO_2 e gli idrocarburi si disciolgono completamente. Le caratteristiche dell'acqua supercritica

sono tali che questa può essere vista come solvente, come catalizzatore o ancora come mezzo di reazione.

2.2. Ossidazione in acqua supercritica (SCWO)

L'ossidazione in acqua supercritica deriva dal processo di ossidazione ad umido (WAO), tecnologia nata intorno al 1950 e adatta a processare rifiuti ossidabili organici e inorganici, siano essi disciolti o sospesi in una corrente acquosa in condizioni subcritiche (Kolaczowski et al. 1999). In questo processo, la materia organica non è del tutto distrutta, ma viene convertita in prodotti meno tossici, riducendo il COD, tramite il meccanismo cinetico schematizzato in Figura 17.

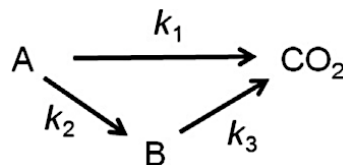


Figura 17 Modello cinetico di ossidazione ad umido

Si forma un intermedio di reazione stabile B, principalmente acido acetico, il quale solo per il 90% si trasforma poi in CO₂; i prodotti finali non sono quindi solo CO₂ ed H₂O, ma anche acidi carbossilici come l'acido acetico. Il grande vantaggio del processo è che gran parte degli inquinanti rimane in fase liquida sotto forma di sali o acidi. Nel 1970 inizia ad aumentare l'interesse per l'ossidazione in acqua supercritica, spingendosi oltre il punto critico dell'acqua si riesce a trattare in modo efficace anche rifiuti pericolosi come materiale bellico ed armi chimiche (Marrone, Cantwell, and Dalton 2005).

2.2.1. Meccanismo di reazione

L'ossidazione in acqua supercritica tratta materiale organico per convertirlo in CO₂ ed acqua, ma in condizioni più estreme rispetto alla WAO; si hanno infatti valori di temperatura e pressione superiori a quelli critici. Inoltre, il grande vantaggio dell'uso dell'acqua supercritica come mezzo di reazione è che l'ossigeno ed i composti organici sono completamente solubili, quindi si può avere un sistema omogeneo in cui i reagenti sono in perfetto contatto tra di loro, senza che ci siano limitazioni nel

trasporto di massa. Si realizza pertanto una reazione di ossidazione rapida e completa, ad elevata efficienza in termini di distruzione del liquido d'alimentazione (>99%) e tempi brevi (qualche minuto) (Brunner 2014a). Alle condizioni supercritiche, il meccanismo di reazione radicalico è favorito rispetto a quello ionico, visti i bassi valori della costante dielettrica e del prodotto ionico dell'acqua. La legge è del tipo:

$$\frac{d[S]}{dt} = -k[S]^a[O_2]^b \quad \text{con} \quad k = k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

Dove [S] è la concentrazione del componente che deve essere ossidato, mentre la costante cinetica k segue una dipendenza dalla temperatura di tipo Arrhenius. I dati sperimentali concordano nel dire che il modello cinetico è una reazione di primo ordine rispetto al componente organico da ossidare.

2.2.2. Processo

Il processo permette quindi la conversione della materia organica in CO₂ ed H₂O, mentre gli eteroatomi come cloro, zolfo e fosforo si trasformano nei corrispondenti acidi minerali HCl, H₂SO₄ e H₃PO₃; l'azoto presente invece diventa azoto molecolare e si formano piccole quantità di N₂O, mentre non si formano diossine, SO_x ed NO_x (Bermejo and Cocero 2006). Oltre i rifiuti solidi urbani, compreso il percolato delle discariche, nonché le acque di scarto industriali è possibile trattare rifiuti non smaltibili con altri metodi convenzionali, come ad esempio quelli tossici e pericolosi, che possono così essere trasformati in rifiuti sicuri e di ridotto volume da rilasciare nell'ambiente. Lo schema generico del processo di SCWO è rappresentato nel diagramma a blocchi della Figura 18. L'alimentazione è costituita dalla massa organica da trattare, dall'acqua e dall'agente ossidante; questo può essere perossido di idrogeno, ossigeno o aria. La scelta di quest'ultimo deriva da motivazioni di tipo economico, in quanto ad esempio l'uso di H₂O₂ è vantaggioso su scala laboratoriale ma non industriale, dato il suo prezzo elevato, ed è per questo che spesso si utilizzano ossigeno o aria. Il tutto viene quindi pressurizzato sopra i 22 MPa, e, dopo essere stato preriscaldato, la corrente entra nel reattore, dove il mezzo si trova in condizioni supercritiche. La reazione è

esotermica e in funzione del contenuto organico del rifiuto da trattare il calore rilasciato può portare il sistema alla temperatura operativa ed il processo si autosostiene. I parametri operativi principali sono temperatura, tempo di permanenza, concentrazione dell'ossidante e pressione. I primi due sono strettamente collegati, in quanto all'aumentare della temperatura si riduce il tempo di permanenza; per quanto riguarda la concentrazione dell'ossidante, si opera in quantità stechiometriche o in leggero eccesso, per motivi di costo della materia prima e di dimensionamento dell'apparecchiatura; la pressione invece influenza poco il sistema, essendo fortemente diluito.

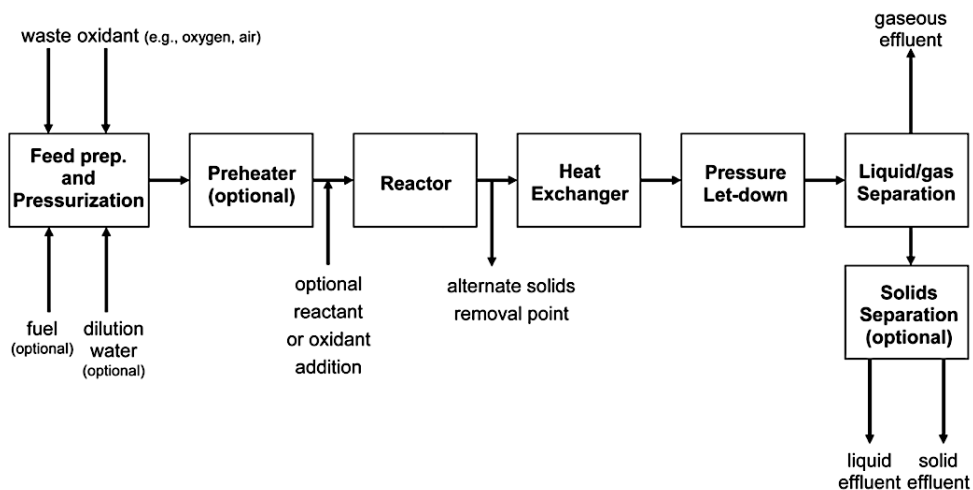


Figura 18 Diagramma a blocchi del processo di ossidazione in acqua supercritica

I prodotti di reazione vengono poi raffreddati e depressurizzati; in alcuni casi, si prevede anche un recupero termico della corrente, ad esempio il calore viene usato per preriscaldare i fluidi in ingresso (Li et al. 2021). Si ottengono così: un effluente gassoso costituito dal CO₂, dall'eccesso di ossidante e dall'eventuale inerte entrante, che non necessita quindi di ulteriori trattamenti; una corrente solida, che viene smaltita in discarica; un effluente liquido, che viene mandato al trattamento delle acque reflue. Nel caso in cui la materia da trattare sviluppi poco calore durante la reazione, si possono usare dei combustibili che aumentino il profilo di temperatura lungo il reattore, così da avere le condizioni autotermiche desiderate. In questo modo si possono generare le hydrothermal flames (fiamme idrotermiche) (Vadillo et al. 2013), fiamme di combustione che si generano in SCW; hanno $T > 1000$ °C, con tempi di residenza dell'ordine delle decine di millisecondi. Questo è sicuramente un vantaggio, che porta ad avere apparecchiature di dimensioni ridotte ed una ossidazione completa; inoltre, i reagenti possono essere direttamente iniettati nella fiamma, evitando i problemi tipici di

plugging e corrosione. Il design deve però essere adatto, e questo comporta un notevole aumento dei costi, nonché l'uso di materiali che resistano alle elevate temperature e l'uso aggiuntivo di combustibili, oltre all'agente ossidante.

2.2.3. Problematiche di processo

La tecnologia di ossidazione in acqua supercritica per il trattamento dei rifiuti, anche se nota da molti anni, non si è affermata e diffusa pienamente a livello industriale per tre motivi già accennati: corrosione, plugging e costi elevati.

2.2.3.1. Corrosione

La presenza di composti acidi in un ambiente fortemente ossidante e ad alta temperatura comporta problemi di corrosione dei materiali, la cui scelta è quindi un passo fondamentale nel design dell'impianto (Kritzer and Dinjus 2001). Ciò che fa la differenza per la stabilità del materiale è la solubilità degli strati d'ossido protettivi che, a causa del loro carattere anfotero, è alta sia in ambienti acidi sia in ambienti alcalini, in soluzioni ad alta densità e ad alta temperatura. Da ciò si evince che il problema principale non è in quelle sezioni dell'impianto che si trovano alle condizioni supercritiche (bassa densità), ma quelle che si trovano in condizioni sub-critiche (alta densità). Questo è il motivo per il quale alcuni studi propongono di utilizzare materiali diversi a seconda della sezione dell'impianto, ad esempio nella sezione di preriscaldamento (sub-critica) si usa il titanio sotto forma di liners, mentre nella zona di reazione (SCW) è preferibile utilizzare le leghe a base di nichel. I materiali da costruzioni più usati nel processo di SCWO sono infatti le leghe a base di nichel e l'acciaio inossidabile, il primo molto più costoso del secondo (Marrone and Hong 2009). Le leghe a base di nichel sono più utilizzate nella sezione di reazione, perché resistono bene in diversi ambienti sia alla corrosione sia alle alte temperature, formando uno strato d'ossido impermeabile; il secondo invece è più idoneo in sezioni dell'impianto che sono in condizioni meno severe, come quella di raffreddamento. In generale, non c'è un unico materiale in grado di soddisfare tutte le richieste. La corrosione si può manifestare sotto diverse forme nei processi SCWO e la scelta dei materiali diventa

fondamentale per inibirne o rallentarne gli effetti. È possibile inoltre aumentare il grado di protezione applicando dei rivestimenti (liners) o particolari verniciature (coatings). I **liners** sono delle vere e proprie barriere che conferiscono maggior resistenza alla corrosione al materiale che costituisce lo scheletro del sistema, e non dovendo quindi resistere a degli sforzi meccanici, possono anche essere molto sottili; risulta infatti vantaggioso separare i due aspetti, dato che alcuni materiali resistono bene alla corrosione ma non agli sforzi e viceversa. Questi rivestimenti si usano in tutte le parti dell'impianto e possono classificati sulla base di tre fattori: fissi o rimovibili, metalli o ceramici, resistenti alla corrosione o sacrificali. I **coatings** hanno la stessa funzione dei liners, ma sono molto più sottili in quanto si legano chimicamente alla superficie su cui aderiscono, rendendoli molto versatili. La verniciatura si può infatti applicare anche su superfici molto piccole o molto grandi, o con geometrie particolari come le valvole.

2.2.3.2. Plugging e costi

Il plugging deriva dalla precipitazione dei sali inorganici, che sono insolubili nel sistema, ed è quindi un fenomeno che non può essere evitato. Se le forze attrattive sono maggiori dello sforzo di taglio idrodinamico che tenderebbe a staccare le particelle, queste si depositeranno sulla parete del reattore (Marrone and Hong 2009). Ciò vuol dire che aumentano le perdite di carico del sistema, si riduce lo scambio di calore con le pareti ed infine si può formare un'otturazione, che causa lo spegnimento del reattore stesso. Per mitigare questo problema si possono attuare diverse soluzioni:

- Solubilizzazione dei sali tramite un aumento di pressione, ma questo comporterebbe anche una maggiore debolezza dello strato d'ossido protettivo, favorendo la corrosione;
- Aumentare la velocità del fluido, così da tenere le particelle sospese;
- Uso di additivi;
- Pareti mobili, su cui possono precipitare i sali;
- Ideare nuovi design reattoristici, tali da evitare la precipitazione dei sali alle pareti del reattore;

- Ridurre la quantità dei sali nei fluidi in ingresso, tramite pretrattamenti come la sedimentazione per gravità, l'uso di idrocycloni o la microfiltrazione.

Per quanto riguarda i costi sono quelli di investimento per la costruzione di impianti con materiali ad alta resistenza, oltre a quelli di una elaborata soluzione reattoristica che garantisca il funzionamento dell'impianto per un certo numero di anni (Kritzer and Dinjus 2001).

2.2.4. Principali soluzioni reattoristiche

Il reattore è il cuore del processo, pertanto la sua scelta è fondamentale. Si può optare tra un semplice recipiente in pressione o un reattore tubolare, se operare in batch o in continuo, se avere un recipiente agitato o meno; le diverse tipologie sono illustrate in Figura 19.

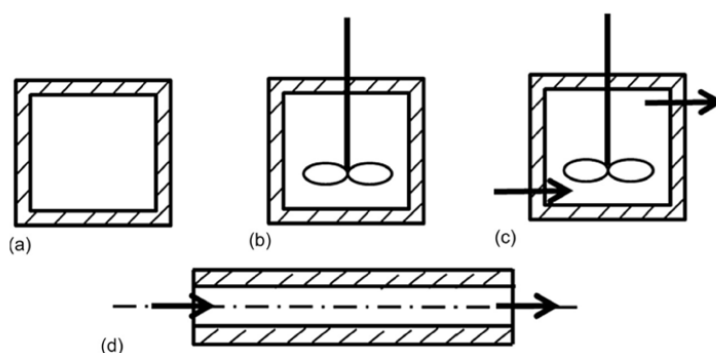


Figura 19 Tipologie di recipienti in pressione: a) reattore batch semplice; b) reattore batch agitato; c) reattore in continuo agitato; d) reattore tubolare in continuo

Il recipiente in pressione (18a) è molto semplice da realizzare, quindi meno costoso degli altri; si usa spesso su scala laboratoriale, vista la sua versatilità. Un'alternativa è lo stesso recipiente ma agitato (18b), il quale permette uno studio delle proprietà del sistema nelle condizioni di equilibrio, a diverse condizioni operative. Infine, si può anche pensare di realizzare lo stesso sistema in continuo (18c), quindi avere un recipiente a miscelazione perfetta in cui l'effluente viene continuamente rimosso; si usa per studiare le cinetiche di reazione. Diversa è invece la scelta di operare con un reattore tubolare (18d), il quale essenzialmente è un pezzo di tubatura di una certa lunghezza e di un determinato diametro; i reagenti sono alimentati in continuo, così come la rimozione di prodotti nella medesima quantità. Vista la sua semplicità, il reattore tubolare è la soluzione più comune nel processo di ossidazione in acqua supercritica; essendo infatti la reazione di primo ordine rispetto alla

concentrazione dei rifiuti, si raggiungono le conversioni più elevate in un certo tempo di permanenza (Bermejo and Cocero 2006). Nonostante ciò, tale soluzione reattoristica presenta diversi svantaggi, primo tra tutti il plugging, causato dalla precipitazione di sali. Inoltre, essendo le reazioni di ossidazione esotermiche e veloci, si possono creare dei punti caldi dentro il reattore, infragilendo il materiale in alcuni punti più che in altri. Questo è il motivo per il quale sono state ideate diverse soluzioni reattoristiche, per ridurre l'effetto della precipitazione dei sali ed il fenomeno della corrosione.

2.2.4.1. Reattore tubolare multi-iniezione

Si usa per trattare reflui con elevata concentrazione di materia organica e basso contenuto di residuo solido. Per evitare la formazione di hot spots l'ossidante viene introdotto gradualmente lungo tutto il reattore. Inoltre sono progettati con piccoli diametri, per cui la circolazione del fluido è elevata e si evita la deposizione di sali. Si riporta uno schema in Figura 20 (Cocero 2001).

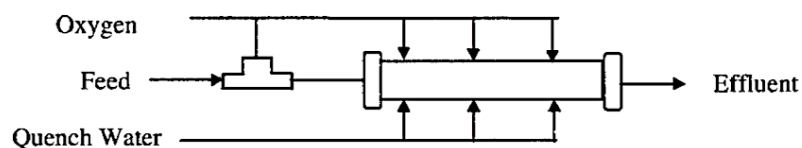


Figura 20 Reattore tubolare multi iniezione

2.2.4.2. Reattore a parete traspirante

Il reattore presenta due pareti, una portante ed una porosa traspirante, tra le quali si forma un'intercapedine; la parte porosa permette il passaggio dell'acqua calda, che forma così un film sulla parete interna del reattore. Questa è una pellicola protettiva che evita la deposizione dei sali, dato che ritornano in soluzione, e riduce anche i fenomeni di corrosione, tenendo le specie aggressive lontane dalla parete; inoltre, l'acqua presente nell'intercapedine bilancia la pressione tra le due pareti. La temperatura a cui si trova il film può essere tale che l'acqua si trova nelle condizioni sub-critiche o supercritiche, ma in ogni caso il cuore del reattore, dove avviene la reazione di ossidazione, si deve trovare sempre ad una temperatura maggiore. Questo design, mostrato in Figura 21, permette di "separare" la scelta del materiale, in quanto la parete traspirante deve maggiormente resistere ai

fenomeni corrosivi, mentre quella portante alle alte pressioni e temperature, riducendo complessivamente i costi del reattore (Xu et al. 2015).

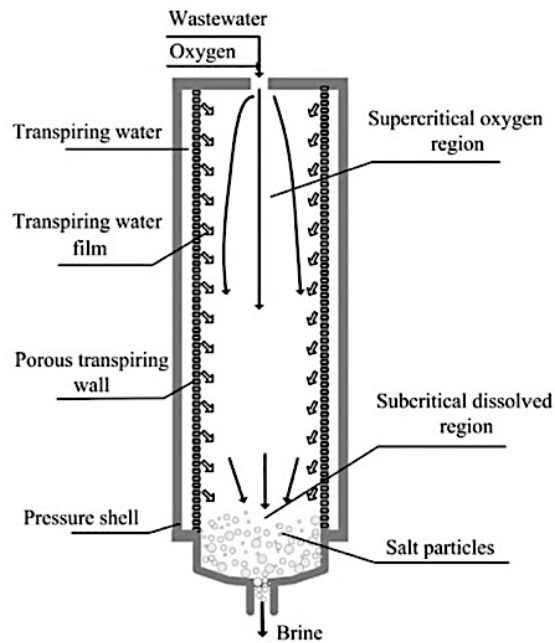


Figura 21 Reattore a pareti traspiranti

Vi sono però anche diversi svantaggi, dato che la temperatura del sistema è mediamente inferiore a quella di altri sistemi, ed il film d'acqua diluisce il fluido di alimentazione, peggiorando le cinetiche di reazione. Bisogna inoltre considerare che la deposizione dei sali non è del tutto assente, e quando si presenta può ostruire la parete porosa ed esporla a fenomeni di corrosione, dato che questa è stata

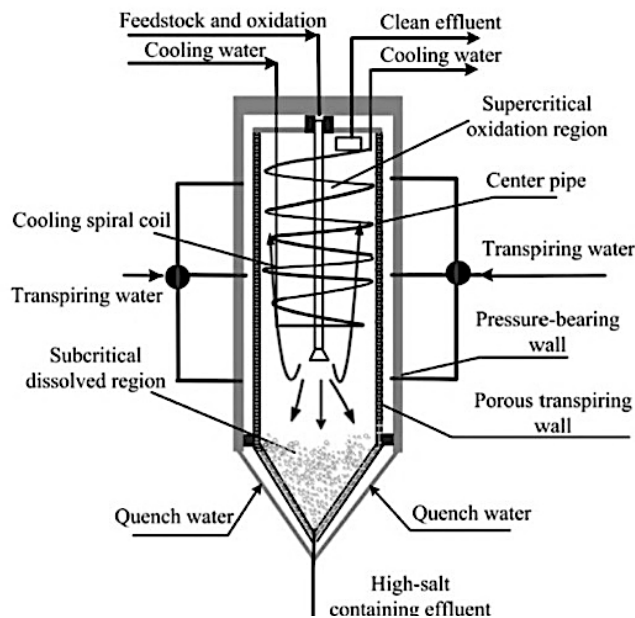


Figura 22 Reattore a pareti traspiranti e flusso invertito

realizzata con materiali meno resistenti vista la presenza del film protettivo. Si opera pertanto per migliorare questa soluzione reattoristica.

Un esempio è il reattore a pareti traspiranti e flusso invertito (Figura 22), che combina le caratteristiche del reattore a pareti traspiranti e del reattore a flusso invertito. Si ha la formazione di un film d'acqua protettivo sulla superficie interna del reattore, ed in più si distinguono due zone termiche: una in condizioni sub-critiche e l'altra in condizioni supercritiche, dove la prima discioglie i sali che si formano nella seconda. Così come combina i vantaggi delle due soluzioni reattoristiche, al contempo è una sintesi dei loro svantaggi.

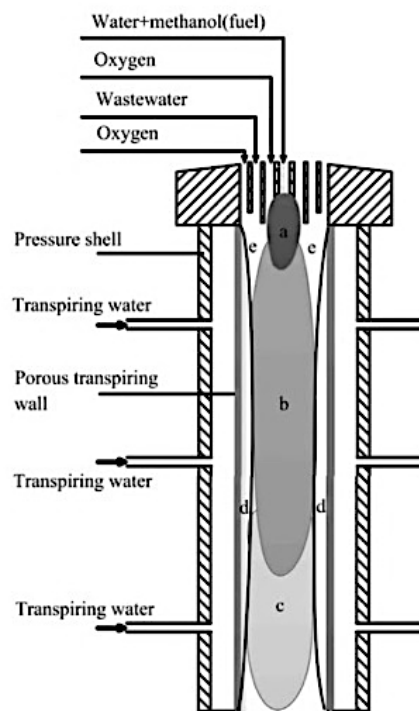


Figura 23 Reattore a pareti traspiranti con generazione di fiamma idrotermica (a);
b) zona di ossidazione; c) zona sub-critica; d) film d'acqua protettivo; e) zona di miscelazione tra il feed e l'ossigeno

Un'altra alternativa è avere una sorgente di calore interna, usando ad esempio una hydrothermal flame, rappresentata in Figura 23; si distinguono cinque regioni, a, b, c, d ed e. Il reattore così pensato permette di coniugare i benefici del film protettivo con l'enorme quantità di energia che producono le fiamme idrotermali, superando il problema della deposizione dei sali e quindi del plugging del reattore. Inoltre, le acque reflue che vengono trattate si portano alla temperatura desiderata grazie al miscelamento con i prodotti di combustione del hydrothermal flame, e pertanto possono essere alimentate anche a bassa temperatura, senza che ci sia la necessità di preriscaldarle. Vi sono però

problemi sia per la reazione sia per la resistenza dei materiali, legati alla stabilità delle fiamme idrotermali ed alle elevate temperature che si raggiungono (Queiroz et al. 2015).

Oltre alle diverse soluzioni reattoristiche, anche delle specifiche tecniche operative possono aiutare ad evitare i fenomeni di corrosione e di deposizione dei sali, come ad esempio (Bermejo and Cocero 2006):

- Flussaggio ad alta velocità: questo garantisce una sospensione delle particelle solide, che rimangono sospese fino a quando non si dissolvono quando l'effluente si raffredda;
- Pulizia meccanica: si tratta di una rimozione fisica delle particelle solide che si sono sedimentate sul fondo o sulle pareti del reattore;
- Flussaggio del reattore: si tratta di una tecnica che consiste nel risciacquare periodicamente il reattore di SCWO durante il funzionamento, con un fluido che discioglie le incrostazioni.

2.3. Gassificazione in acqua supercritica (SCWG)

Il processo di gassificazione in acqua supercritica pone le sue basi nel trattamento della biomassa, per ottenere energia pulita sotto forma di combustibili liquidi e prodotti gassosi. In particolare, lo scopo è quello di produrre idrogeno, ed infatti la tipica composizione del gas in uscita è: 50 % in moli di H_2 , circa 33% di CO_2 ed il resto sono CH_4 e CO (García-Jarana et al. 2014).

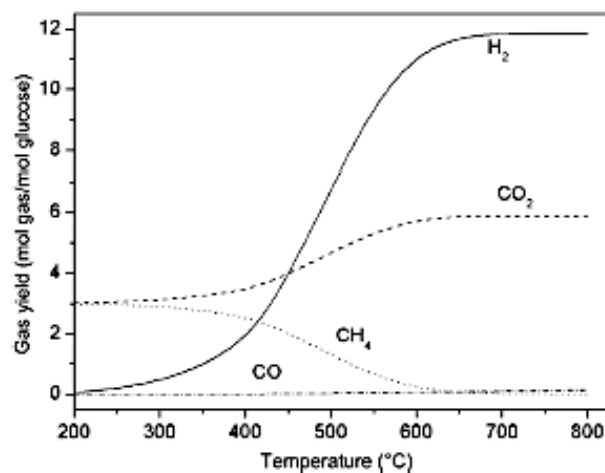


Figura 24 Rese dei gas al variare della temperatura, per una corrente al 1,8 % in peso di glucosio e a 250 bar

Quando si parla di gassificazione in acqua supercritica, si possono individuare due grandi categorie: la SCWG a basse temperature (< 500 °C) e la SCWG ad alte temperature (> 500°C) (Susanti, Kim, and Yoo 2014). In assenza di catalizzatore, si vede dalla Figura 24 che la resa in idrogeno aumenta all'aumentare della temperatura, mentre il metano è il prodotto dominante a $T < 420$ °C.

Nel primo caso, l'obiettivo è produrre una miscela gassosa ricca in metano o ricca in idrogeno, a seconda se si lavora intorno ai 400 °C oppure ai 500 °C. L'uso di uno specifico catalizzatore aumenta la velocità di reazione (attività) e la selettività verso il prodotto desiderato, ma in nessun caso a basse temperature si riesce ad avere una gassificazione completa.

Nel secondo caso invece lo scopo è ottenere un gas ricco in idrogeno, con tracce di metano; le alte temperature favoriscono infatti un meccanismo di reazione radicalico, fondamentale per la produzione del prodotto d'interesse.

2.3.1. Meccanismo di reazione

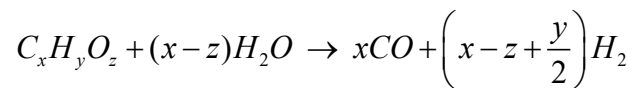
La biomassa da trattare, pur avendo componenti simili, può variare anche di molto, e questo comporta una notevole complessità del processo. Le reazioni che avvengono nel sistema sono molteplici, principalmente le reazioni di idrolisi, di steam reforming (SR), di water – gas shift (WGS), di pirolisi, di metanazione e di ossidazione (Kruse 2008). Data la sua complessità, per descrivere la bontà del processo si rapportano le quantità dei gas prodotti rispetto a quelle presenti nell'alimentazione. Inoltre, si usa la “carbon gasification efficiency (CGE)”, ovvero il rapporto molare tra la quantità di atomi di carbonio presenti nel gas in uscita e quelli presenti nella corrente in ingresso; questo permette di capire se la reazione di gassificazione è completa o no. Dai dati sperimentali si evince che il processo di SCWG segue una cinetica del primo ordine (Matsumura 2015), descritta da una legge del tipo:

$$\frac{dX}{dt} = k * (1 - X)$$

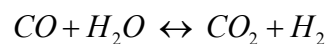
Dove X è la CGE. La costante cinetica k (espressa in s-1) segue invece la legge di Arrhenius:

$$k = k_0 * \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

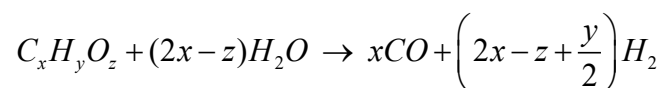
Il primo step di reazione è quindi l'idrolisi delle macromolecole. La reazione prevede la rottura della molecola organica per mezzo dell'acqua, la quale a sua volta si rompe in [H+] e [OH-]; ogni ione si attacca ad una delle due parti della molecola organica spaccata. È favorita da un catalizzatore acido o basico, ma avendo la SCW un elevato prodotto ionico, catalizza essa stessa la reazione. Parlando di steam reforming, è una reazione fortemente endotermica favorita dalle alte temperature, ed è del tipo:



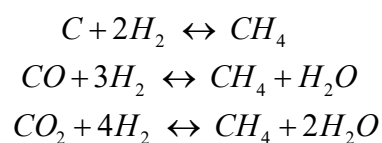
I prodotti di reazione sono idrogeno e monossido di carbonio, il quale a sua volta partecipa alla reazione di WGS:



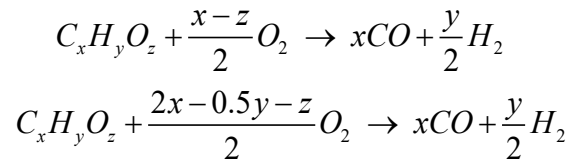
Si tratta di una reazione che aumenta la resa in idrogeno, in quanto si produce idrogeno a partire da acqua; questo è il motivo per il quale talvolta può capitare che l'efficienza di gassificazione dell'idrogeno sia superiore ad 1. Se tutto il CO formato dalla prima reazione fosse consumato dalla seconda, si avrebbe la massima resa teorica di idrogeno, e si potrebbe scrivere un'unica reazione:



Le reazioni di pirolisi sono quelle di cracking delle molecole, e sono anch'esse endotermiche; sono responsabili della produzione di coke, tar ed idrocarburi gassosi. La reazione di metanazione porta invece alla formazione di metano ed acqua, e può avvenire a partire da carbonio, monossido di carbonio o anidride carbonica; sono reazioni esotermiche non desiderate, perché consumano idrogeno:



Per evitarle, si lavora ad alte temperature, come già visto nella Figura 23. Se nel sistema di reazione è presente un agente ossidante, a seconda del suo quantitativo possono avvenire reazioni di ossidazione parziale o totale, rispettivamente:



Nel caso di ossidazione parziale, la formazione di monossido di carbonio può partecipare alla reazione di WGS, contribuendo ulteriormente alla produzione di idrogeno; inoltre, essendo reazioni esotermiche, possono aiutare nel fornire il calore necessario per le reazioni endotermiche, riducendo l'apporto esterno di energia.

2.3.2. Processo

In Figura 25 è rappresentato lo schema del processo di SCWG nel caso in cui si tratti un fango di depurazione.

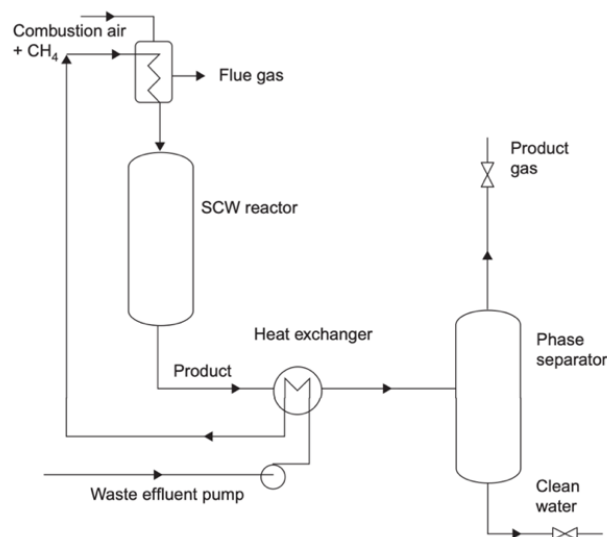


Figura 25 Schema d'impianto per la gassificazione di biomassa in acqua supercritica

La biomassa viene alimentata al reattore previa una sua trasformazione in una sospensione colloidale, tale da facilitare la movimentazione del fluido. Questa viene poi pompata all'interno della camera di reazione, che si trova in condizioni supercritiche; il calore della corrente in uscita viene parzialmente usato per preriscaldare il fluido in ingresso. Dopo che tale corrente viene portata a temperatura ambiente, si manda ad un separatore: la corrente gassosa contiene prevalentemente idrogeno e metano, separati poi tramite tecnologia PSA (Pressure Swing Adsorption), mentre la corrente liquida ricca di CO₂ viene portata a pressione atmosferica, tale da rimuovere l'anidride carbonica ed i sali disciolti

(Basu 2013). Per ottimizzare il processo, è necessario gestire adeguatamente i parametri operativi come temperatura, pressione, tempo di permanenza, composizione del fluido in ingresso (Susanti et al. 2014).

2.3.3. Tipologia di reattori

Da una ricerca di letteratura sui diversi studi condotti per il processo di SCWG, si vede che nella maggior parte dei casi si usano reattori batch come quelli mostrati in Figura 26 (Kang et al. 2015) (Sawai, Nunoura, and Yamamoto 2014). Questi sono infatti la soluzione più semplice, non solo in termini di design costruttivo, ma anche perché spesso non richiedono un sistema di pompaggio e permettono quindi di poter studiare qualsiasi biomassa. Il problema principale risiede nei lunghi tempi di riscaldamento e raffreddamento, che ne rende impossibile uno sviluppo a livello industriale.

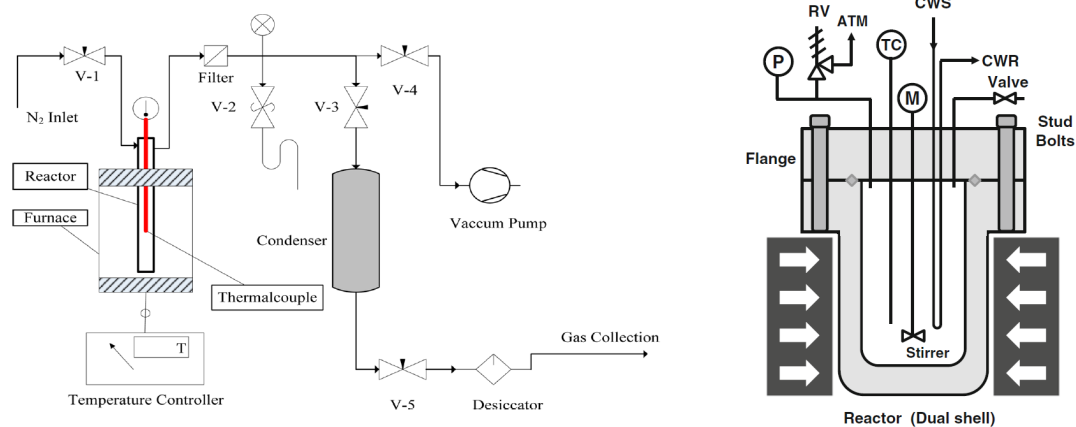


Figura 26 Reattori batch per il trattamento di lignina (a) e fanghi di depurazione (b) tramite gassificazione in acqua supercritica

Altri studi propongono una soluzione reattoristica in continuo, in previsione di un suo sviluppo a livello industriale. Una soluzione è rappresentata ad esempio dal reattore tubolare PDU (Process Development Unit) sviluppato nell'Università di Twente (Paesi Bassi), illustrato in Figura 27. Il reattore è in grado di trattare una portata di 5 – 30 l/h, e lavora a $T = 650\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $P = 30\text{ MPa}$; il tempo di permanenza è di 0,5 – 2 minuti. È realizzato in Incoloy 825, con un diametro interno di 14 mm ed una lunghezza totale di 15 m; viene riscaldato esternamente tramite un bruciatore alimentato a gas naturale. La corrente in uscita viene mandata prima ad un separatore ad alta pressione, la cui corrente liquida viene poi trasferita in un separatore a bassa pressione. Al momento il sistema è stato testato solo con materia da trattare semplice ed ha ottenuto buoni risultati, con un gas in uscita la cui

composizione in volume è del tipo: 25% di H₂, 15% CH₄, 30% CO, 15% CO₂ e 15% di idrocarburi leggeri C₂ – C₃. Il sistema presenta però alcune problematiche, tipiche del processo di SCWG, che devono essere risolte prima di passare ad una campagna sperimentale su biomasse reali.

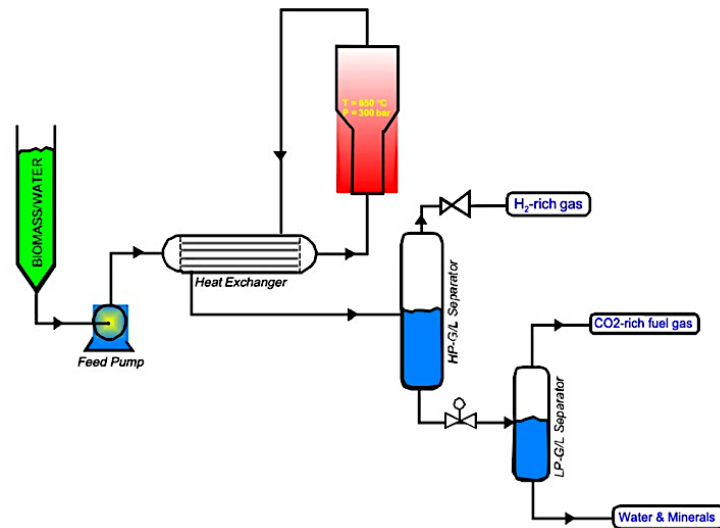


Figura 27 Schema semplificato del PDU per il processo di gassificazione in acqua supercritica

2.3.4. Catalizzatori

Lo scopo del processo catalizzato è quello di abbassare la temperatura, pur mantenendo elevati i valori di conversione e di efficienza energetica, favoriti dalle condizioni più blande di temperatura. Il processo di SCWG tratta infatti correnti che sono per la maggior parte composte da acqua, che ha un elevato calore specifico, ed è quindi necessario ridurre la temperatura operativa il più possibile per ridurre il quantitativo di energia da fornire.

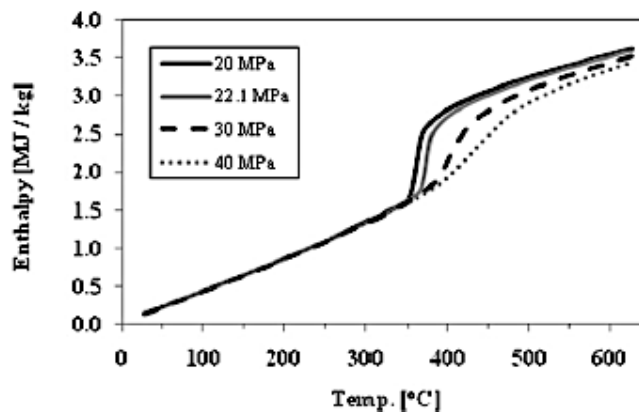


Figura 28 Variazione dell'entalpia dell'acqua in funzione della temperatura

La Figura 28 mostra infatti che il valore dell'entalpia diminuisce con l'abbassarsi della temperatura. Nel caso di fluidi supercritici, l'uso dei catalizzatori è complicato dal fatto che non solo le pareti

stesse del reattore ed i prodotti di corrosione possono partecipare come catalizzatori eterogenei, ma anche i sali alcalini che si formano possono agire come catalizzatori omogenei.

2.3.5. Vantaggi e svantaggi

Il processo di SCWG presenta tanti vantaggi quanti svantaggi, motivo per il quale tale tecnologia è al centro di molti studi. In primo luogo, un solvente come l'acqua in condizioni supercritiche permette di avere un sistema omogeneo, dato che i gas ed i composti organici sono completamente miscibili in essa; lo stesso vale per gli intermedi di reazione, e questo comporta una minore produzione di coke, tar e char. Sempre in quest'ottica, rientra il recupero facilitato della CO₂, gas molto più solubile di H₂ e CH₄ nelle condizioni operative della sezione di separazione. Per quanto concerne il prodotto target, l'idrogeno viene prodotto con le rese massime possibili, dato che le reazioni in questione si trovano tutte all'equilibrio termodinamico; inoltre, trovandosi già per le condizioni operative del processo ad alta pressione, non si hanno i costi di compressione del gas, necessari per il trasporto e per il suo utilizzo come combustibile. Considerando le multiformi proprietà dell'acqua, queste permettono di trattare diverse tipologie di alimentazione, modulando le proprietà tramite variazioni di pressione e temperatura; come già detto, si trattano correnti umide, evitando i costi di disidratazione della materia da trattare. Qualsiasi biomassa reale contiene inoltre eteroatomi come zolfo e azoto, che però rimangono in fase liquida, riducendo notevolmente i costi di purificazione della corrente gassosa. Infine, l'alta pressione a cui si lavora ed i brevi tempi di permanenza all'interno del reattore sono tali che le apparecchiature possano essere piccole e compatte, contenendo i costi capitali in tal senso. Gli stessi aspetti che rendono vantaggioso il processo sono in realtà anche le sue debolezze, specialmente per motivi economici: è infatti altamente costoso far lavorare un reattore a valori di pressione e temperatura così elevati, nonché sono necessari materiali e procedure di sicurezza idonee. Le reazioni endotermiche che caratterizzano il processo sono infatti favorite dalle alte temperature, pertanto si ha un elevato consumo energetico; questo rende fondamentale prevedere un recupero di calore, per far diventare il processo sostenibile. Nel caso della scelta del materiale, bisogna invece focalizzarsi su

tre aspetti: corrosione, resistenza ad elevate pressioni ed invecchiamento da idrogeno. Il problema della corrosione è legato prevalentemente all'uso dell'acqua in condizioni supercritiche, che attacca le pareti del reattore e lo infragilisce, riducendone ad esempio la duttilità. In realtà questi non rappresentano un grande ostacolo da superare, nonostante l'ambiente di reazione richieda un materiale performante; questi problemi saranno invece importanti nel processo di SCWO. Anche l'alimentazione della biomassa è difficoltosa, dato che bisogna trovare il giusto mezzo tra la percentuale di materiale solido e l'acqua, tale che le pompe siano in grado di flussare la soluzione e che il processo abbia una certa efficienza. Inoltre, c'è da considerare che i sali inorganici sono insolubili nella SCW, e la loro precipitazione causa occlusioni nelle tubature e nel reattore, portandolo allo spegnimento. Il problema del plugging si presenta anche durante il passaggio dalla zona subcritica a quella critica e supercritica, quando cambiano le proprietà del mezzo solvente. Si forma infatti del materiale catramoso che causa ostruzioni; si è riscontrato che più velocemente si riscalda il sistema, meno se ne riscontra la presenza. Ciò si spiega con il fatto che la produzione di tale materiale segue un meccanismo di reazione di tipo ionico, favorito nella regione subcritica; la gassificazione invece segue un meccanismo radicalico, favorito nella zona supercritica. Si gioca quindi sulla velocità di riscaldamento, dato che più lentamente aumenta la temperatura nel sistema, maggiore è la produzione del materiale catramoso, il quale non può essere gassificato e si riduce l'efficienza globale del processo. Per quanto riguarda invece il processo catalizzato, i problemi sono legati principalmente alla disattivazione. Nel caso di catalizzatori eterogenei, si ha il fouling da coke o dai prodotti solidi di reazione, nonché la degradazione di alcuni supporti; per quanto riguarda i catalizzatori omogenei, il problema principale è invece il recupero.

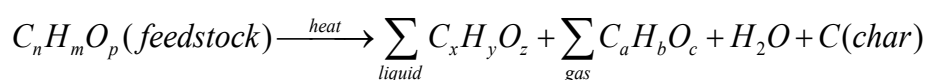
2.4. Confronto tra SCWO e SCWG

Nonostante i processi di SCWO e SCWG siano simili in termini di condizioni operative, le sfide tecnologiche che li caratterizzano sono differenti. L'ambiente di reazione del primo è infatti ossidativo, mentre quello del secondo è riducente, quindi il comportamento dei materiali in termini

di corrosione sono diversi; questo spiega le diverse scelte reattoristiche. Inoltre, gli obiettivi sono diversi: il processo di SCWO tratta rifiuti di matrice organica per distruggerli, non per generare combustibile e quindi valorizzare energeticamente la materia prima, come si pone invece il processo di SCWG. Nel primo caso infatti si vuole ottenere CO₂ ed H₂O, mentre nel secondo i prodotti target sono idrogeno o metano, a seconda delle condizioni a cui si opera. In entrambi i casi valgono i vantaggi derivanti dall'uso dell'acqua supercritica, ovvero completa miscibilità della componente organica del fluido in ingresso e cinetiche di reazione rapide, nonché scarsissima formazione di sostanze inquinanti come gli NO_x. Per quanto riguarda il set di reazioni coinvolte, entrambi i processi vengono descritti con una legge cinetica del primo ordine, ma le reazioni in gioco sono diverse; complessivamente, il processo di ossidazione è esotermico, mentre quello di gassificazione endotermico, e ciò vuol dire che il recupero energetico nel secondo caso è vitale per rendere il processo economicamente sostenibile.

2.5. Pirolisi

Dipendentemente dalla tipologia di rifiuto trattato è possibile attuare dei processi di pretrattamento come la pirolisi. Rientra sempre tra i processi termochimici che permettono di convertire la materia in ingresso in una gamma di prodotti utili. Si sviluppa in totale assenza di agenti ossidanti o con una quantità limitata che non consente una gassificazione in misura apprezzabile. La pirolisi è precursore dei processi di combustione e gassificazione e produce gas non condensabili, carboni solidi e prodotti liquidi. La natura dei prodotti dipende da diversi fattori, tra cui la temperatura di pirolisi e il tasso di riscaldamento, e quello liquido è il più prezioso (Basu 2013). La pirolisi può essere rappresentata da una reazione generica come:



Il prodotto liquido, noto come bio-olio o tar, è un liquido catramoso nero contenente fino al 20% di acqua che consiste in una miscela di idrocarburi complessi. Questa frazione liquida di prodotti è idonea alla valorizzazione mediante gassificazione con acqua supercritica al fine di decomporre

composti complessi in una preziosa miscela gassosa. Diversi studi hanno dimostrato come la pirolisi come pretrattamento della gassificazione di biomassa favorisca la resa in bio-olio per la produzione di combustibili (Isaksson, Åsblad, and Berntsson 2013; Xiao et al. 2010). Il bio-char è il residuo solido di pirolisi composto principalmente da carbonio (85%), ma può anche contenere piccole quantità di ossigeno, idrogeno e alcune ceneri inorganiche. Questo composto ricco di carbonio può essere termicamente valorizzato utilizzando l'ossidazione con acqua supercritica. Nell'ottica dello smaltimento dei rifiuti la pirolisi è stata studiata per il trattamento di bitume (Maniscalco et al. 2020) ed un mix di LDPE/PP (Maniscalco et al. 2021). In Figura 29 è illustrato un organigramma semplificato di come i processi descritti si possono integrare fra loro per la valorizzazione e lo smaltimento di rifiuti.

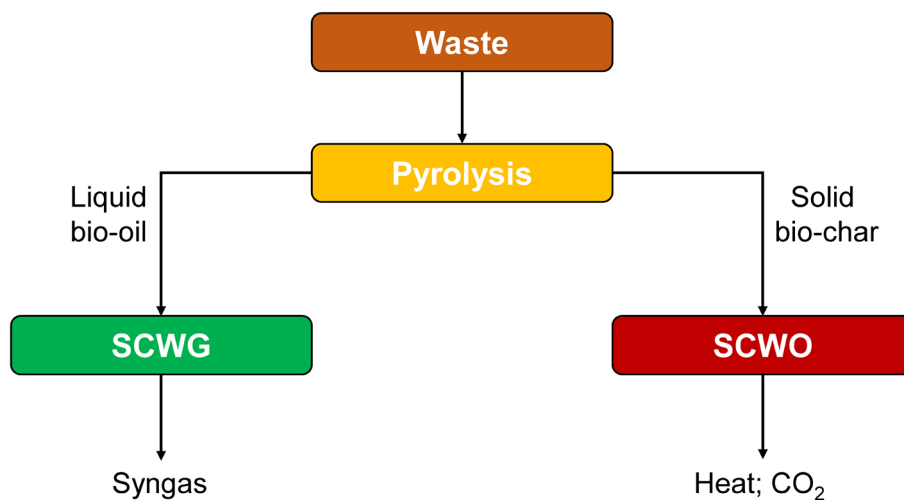


Figura 29 Schema di processi congiunti per il trattamento dei rifiuti

3. Ossidazione del percolato in acqua supercritica

Il processo di ossidazione del percolato in acqua supercritica è stato studiato utilizzando due reattori commerciali costruiti dall'azienda Separex - Supercritical Fluid Tecnology (Champigneulle, Francia) ed un terzo sviluppato da Archimede S.r.l. (Caltanissetta, Italia) è in fase di allestimento. Durante tutto il periodo di studio la configurazione dell'impianto su scala di laboratorio ha subito diverse modifiche in funzione del tipo di reattore e delle problematiche riscontrate durante le messe in funzione in modo da migliorarne le prestazioni. Tutte le prove sono state effettuate usando percolato proveniente dalla discarica di Bellolampo (Palermo, Italia). Questo impianto tratta circa 200.000-400.000 ton/anno di rifiuti e produce circa 100.000 ton/anno di percolato tra le vasche esaurite e quella attualmente in funzione. Per la valutazione delle portate in ingresso e dell'efficienza di ossidazione sono stati usati i valori COD e TOC rispettivamente, entrambi misurati presso i laboratori dell'università e valutandone il cambiamento con i valori ottenuti dai report della RAP S.p.a. che gestisce tutto il sistema di raccolta e smaltimento dei rifiuti per la discarica di Bellolampo. Come mostrato in Figura 30, di base il processo prevede un volume di reazione in fase supercritica dove introdurre aria e percolato seguito da un sistema di raffreddamento per riportare la miscela bifasica a temperatura ambiente per poi essere separata in fase gassosa e liquida con i solidi in sospensione.



Figura 30 BFD semplificato del processo di ossidazione in acqua supercritica

Si considera quindi il bilancio all'interno del reattore assumendo l'aria come una miscela di soli ossigeno e azoto.

$$Q_v \left[\frac{ml}{s} \right] = Q_{v,leachate} + Q_{v,air} = Q_{v,leachate} + Q_{v,oxygen} + Q_{v,nitrogen}$$

La portata all'interno del reattore dipende dal suo volume fisso, dal tempo di residenza e dall'eccesso di ossigeno; queste ultime due da definire essendo variabili del processo. L'azoto può essere quindi trasposto come funzione dell'ossigeno mediante il rapporto della percentuale in peso nella miscela aria.

$$\frac{N_2}{O_2} = \frac{75.51wt\%}{23.14wt\%} = 3.263 \Rightarrow Q_{v,nitrogen} = 3.263 * Q_{v,oxygen} = 3.263 * \frac{Q_{m,oxygen}}{\rho_{oxygen}}$$

Conoscendo il COD del percolato l'ossigeno e il bilancio di volumi possono essere espressi in termini di portata massica del percolato.

$$COD \left[\frac{mg_{oxygen}}{L} \right] = \frac{Q_{m,oxygen}}{Q_{v,leachate}} = \frac{Q_{m,oxygen}}{\frac{Q_{m,leachate}}{\rho_{leachate}}} \Rightarrow Q_{m,oxygen} = \frac{Q_{m,leachate}}{\rho_{leachate}} * COD$$

$$Q_v \left[\frac{ml}{s} \right] = \frac{Q_{m,leachate}}{\rho_{leachate}} + \frac{(1 + 3.263) * Q_{m,oxygen}}{\rho_{oxygen}} = \frac{Q_{m,leachate}}{\rho_{leachate}} * \left(1 + \frac{1 + 3.263}{\rho_{oxygen}} * COD \right)$$

Questo bilancio deve essere risolto considerando le portate in condizioni di processo a 230 bar di pressione e 500-600 °C di temperatura. È necessario però trasporre i risultati nelle condizioni di riferimento delle portate in ingresso di aria e percolato dipendentemente dagli strumenti utilizzati per la misurazione e regolazione.

3.1. Reattore SEPAREX AUTOCLAVE HPV500

I primi test sono stati effettuati con il reattore Separex HPV500, visibile in Figura 31, e la configurazione riportata in Figura 32. Il reattore è composto da un recipiente dal volume interno di 0.5 litri circondato da due fasce riscaldanti da 1600 W ciascuna; tutto posizionato all'interno di un box isolato termicamente. Accanto a quest'ultimo è presente il sistema di controllo che prevede il monitoraggio della pressione mediante un apposito trasduttore (PI₃) e una valvola di sicurezza (RV-101), la regolazione della temperatura di parete (TI₁) direttamente correlata al sistema di

riscaldamento e la visualizzazione della temperatura in uscita del fluido (T_{I2}) nella parte bassa del reattore.



Figura 31 Reattore Separex Autoclave HPV500

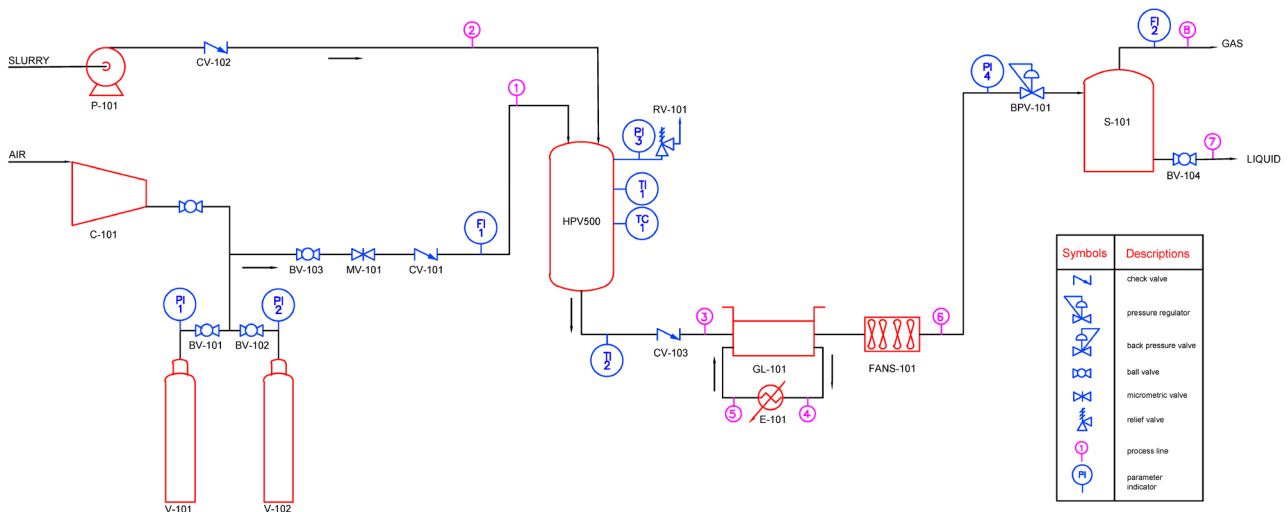


Figura 32 PFD configurazione v.1 dell'impianto da laboratorio per lo studio dell'ossidazione di percolato in acqua supercritica

Il corpo del reattore è composto da un recipiente in Inconel 625 e un rivestimento interno (liner) in Titanio; la tenuta è garantita da due coppie di tappi conici e dadi che per compressione in avvittamento entrano in contatto col rivestimento interno sia nella parte superiore che inferiore. Nei tappi sono presenti i fori filettati che permettono il raccordo di tubi e l'inserimento della termocoppia mediante

connessioni del tipo *cone and thread* a media pressione. La sezione del reattore è rappresentata in Figura 33.

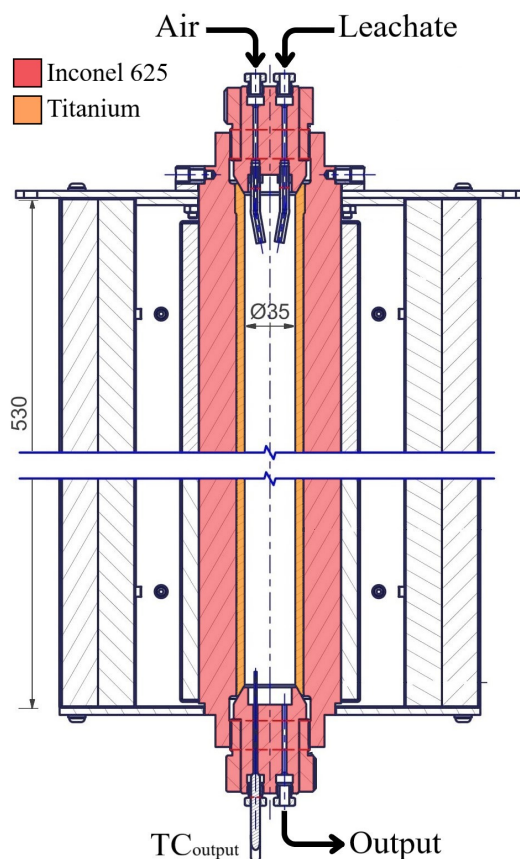


Figura 33 Sezione del reattore Separex Autoclave HPV500

L'aria è pressurizzata con un compressore Olmeva 8.4 Vertical Silent (C-101) connesso a due bombole (V-101, V-102) che permettono di immagazzinare circa 100 litri di aria a 270 bar. Queste sono usate alternativamente nello svuotamento per poter alimentare l'aria al processo di ossidazione all'interno del reattore. La portata è regolata mediante una valvola micrometrica (MV-101) ed un flussimetro Bronkhorst mini Cori-Flow (FI-1) calibrato per una portata di 0.3 kg/h di anidride carbonica a 200 bar e 20 °C. Bronkhorst mette a disposizione in proprio database Fluidat per convertire ed adattare le portate su varie miscele. Il percolato è introdotto nel reattore attraverso una pompa dosatrice Lewa LDB1 (P-101) caratterizzata da una portata massima di 3.89 L/h a 300 bar. Questa è connessa a due cilindri graduati da 500 ml ciascuno connessi in parallelo e contenenti acqua demineralizzata e percolato, come mostrato in Figura 34. L'acqua viene utilizzata nelle fasi iniziali di

riscaldamento del reattore e messa a regime delle condizioni supercritiche. Raggiunte tali condizioni operative si procede al cambio di alimentazione da acqua a percolato per l'inizio effettivo della prova sperimentale.

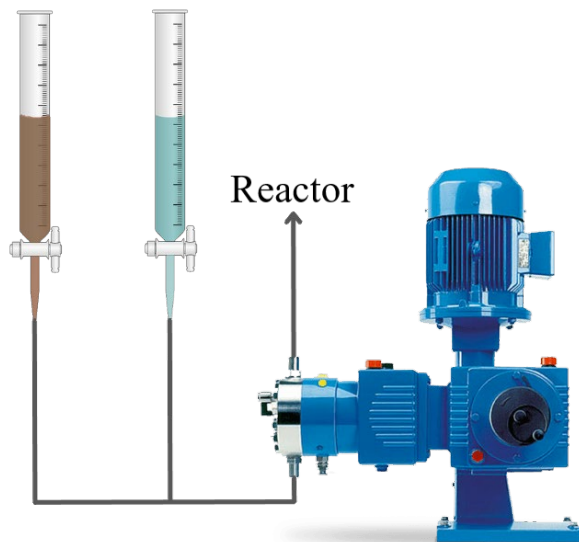


Figura 34 Sistema di alimentazione liquida del reattore di ossidazione

Il fluido in uscita dal reattore passa attraverso un serpentino di raffreddamento immerso in un bagno termostatico di glicole propilenico diluito al 30%_{vol} (GL-101) e raffreddato con un refrigeratore Scanvac SHC2000 (E-101) impostato a -10 °C in modo da mantenere il fluido refrigerante nella vasca sotto i 20 °C. Successivamente è presente anche un set di 4 ventole per un'ulteriore sezione di raffreddamento (FANS-101).

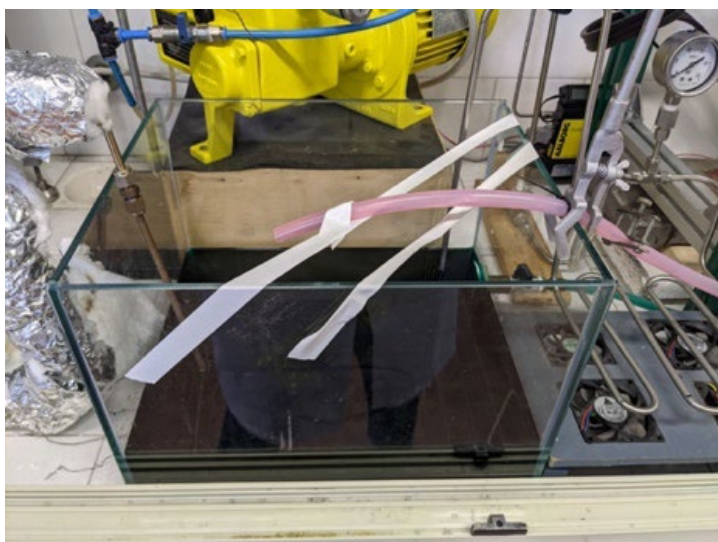


Figura 35 Sistema di raffreddamento del fluido in uscita dal reattore

La depressurizzazione viene effettuata dopo il raffreddamento mediante una valvola back pressure Tescom serie 26 (BPV-101) con pressione massima di 275 bar. La separazione delle fasi avviene successivamente a pressione atmosferica in un recipiente di vetro sigillato (S-101) nel quale vengono raccolti liquido e solidi mentre i gas sono convogliati verso un flussimetro Aalborg GFM37 (FI-2) e un analizzatore portatile di combustione Bacharach PCA3 col quale vengono misurate le concentrazioni di ossigeno, monossido di carbonio, biossido di zolfo e biossido di azoto.



Figura 36 Configurazione v.1 dell'impianto da laboratorio per lo studio dell'ossidazione di percolato in acqua supercritica

Durante le prime prove di messa a regime si sono presentati dei problemi relativi a perdite nel sistema di separazione a causa di sovrappressioni all'uscita del fluido bifase dalla valvola back-pressure e a una inadeguata tenuta del separatore nel gestire tali scostamenti. Per evitare quindi problemi di perdite e cattiva regolazione della pressione la configurazione è stata modificata come mostrato in Figura 37. Il separatore a bassa pressione è stato sostituito con uno ad alta pressione, Figura 38, e la valvola back-pressure è stata spostata sulla linea dei gas in uscita dal separatore. L'uscita dei liquidi e dei solidi viene ora gestita da due valvole micrometriche poste una in prossimità del fondo (MV-103) e l'altra sul fondo del separatore (MV-102). Connesso in parallelo al separatore è stato installato un indicatore di livello per monitorare il contenuto di fluido al suo interno e gestirne la regolazione d'uscita.

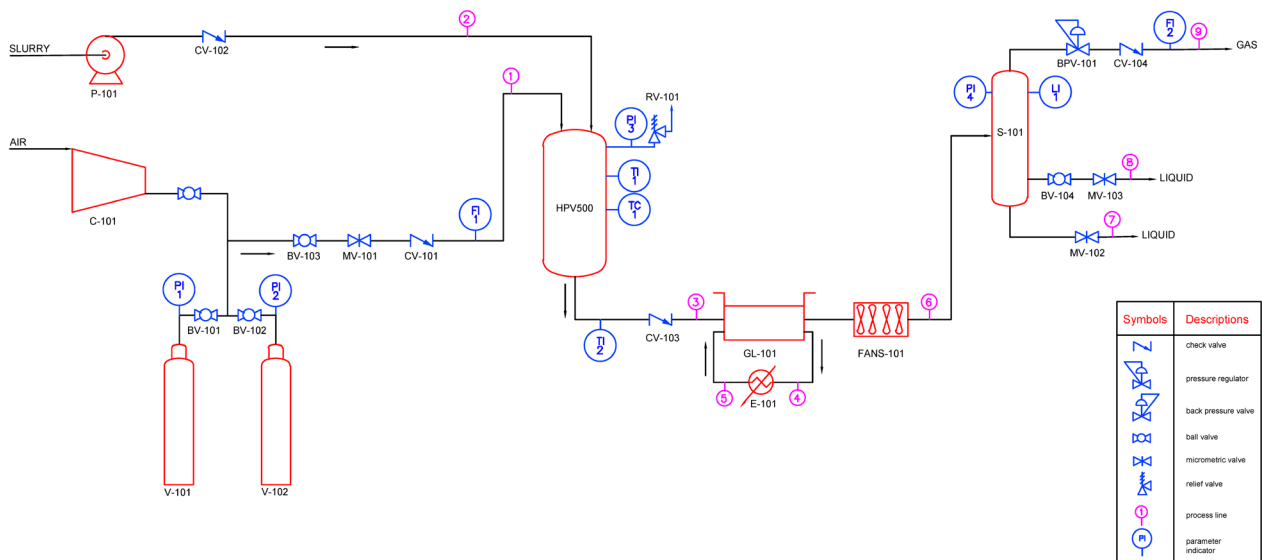


Figura 37 PFD configurazione v.2 dell'impianto da laboratorio per lo studio dell'ossidazione di percolato in acqua supercritica



Figura 38 Separatore gas-liquido ad alta pressione

Dopo queste modifiche sono stati effettuati dei test in condizioni supercritiche alimentando il reattore solamente con acqua. Non è stato possibile però mantenere stabili tali condizioni di processo per più

di un'ora. Si sono presentati altri problemi inerenti la regolazione dell'aria in ingresso, il mantenimento della pressione operativa nel sistema e delle perdite nel tappo inferiore del reattore.

In relazione ai primi due sono state apportate modifiche al sistema di alimentazione dell'aria. Sono state rimosse le bombole ed il compressore è stato collegato direttamente all'impianto insieme a due linee di bypass, come mostrato in Figura 39.

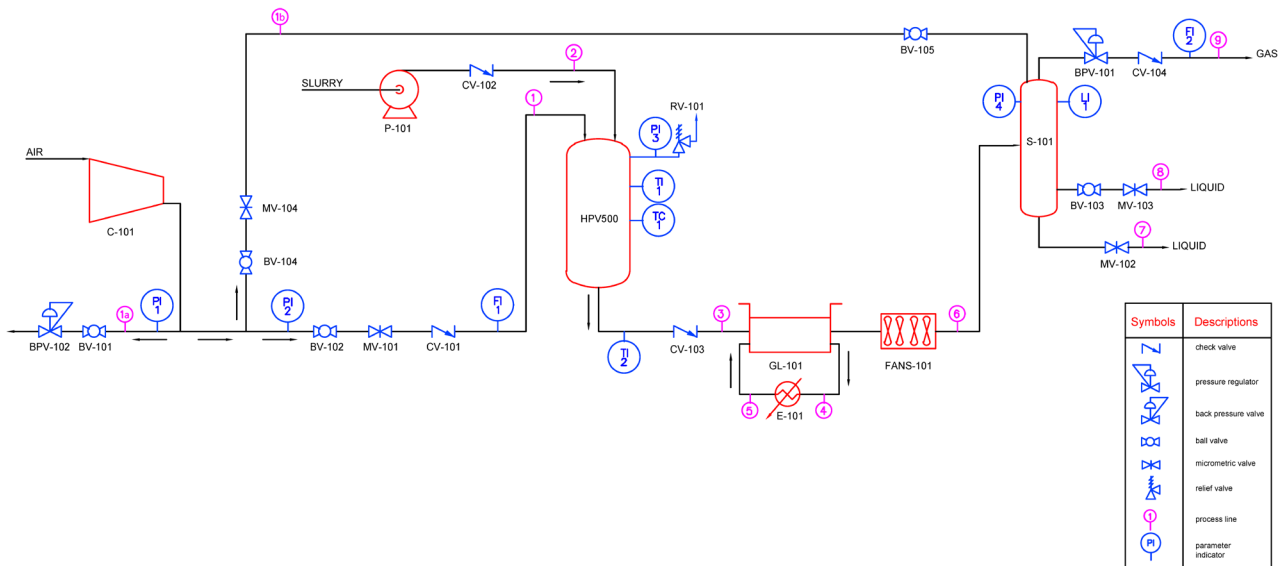


Figura 39 PFD configurazione v.3 dell'impianto da laboratorio per lo studio dell'ossidazione di percolato in acqua supercritica

La linea 1a, controllata tramite una seconda valvola back pressure (BPV-102), esegue una parzializzazione della portata dell'aria verso l'ambiente esterno in modo da mantenere una pressione costante di immissione d'aria ma inferiore alla pressione di stallo del compressore. Questo si è reso necessario poiché il compressore non è dotato di un sistema di autoaccensione raggiunta una pressione minima configurabile. La linea 1b, regolata da una valvola micrometrica (MV-104), permette un bypass dell'aria verso la testa del separatore. Questo agevola il mantenimento della pressione operativa su lunghi periodi all'interno del sistema poiché la sola portata regolata con la valvola micrometrica MV-101 si è rivelata insufficiente. In Figura 40 è mostrato il nuovo sistema di alimentazione dell'aria con i bypass mentre la Figura 41 mostra la configurazione descritta con il separatore ad alta pressione a cui è connesso il bypass per la pressurizzazione del sistema.



Figura 40 Sistema di alimentazione dell'aria compressa con linee di parzializzazione e bypass



Figura 41 Configurazione v.3 dell'impianto da laboratorio per lo studio dell'ossidazione di percolato in acqua supercritica

Il problema più rilevante che ha bloccato la campagna sperimentale con questo reattore riguarda delle perdite che si sono verificate nel tappo inferiore del reattore durante la messa a regime alle condizioni supercritiche. La connessione mostrata in Figura 42 presenta un sfiato di sicurezza nella parte posteriore, caratteristico di questa tipologia di accoppiamento, che convoglia la perdita dovuta ad una cattiva tenuta della parte conica avvisando l'operatore e prevenendo sovrappressioni sulla parte filettata che potrebbero causare l'espulsione improvvisa di dado e tappo.

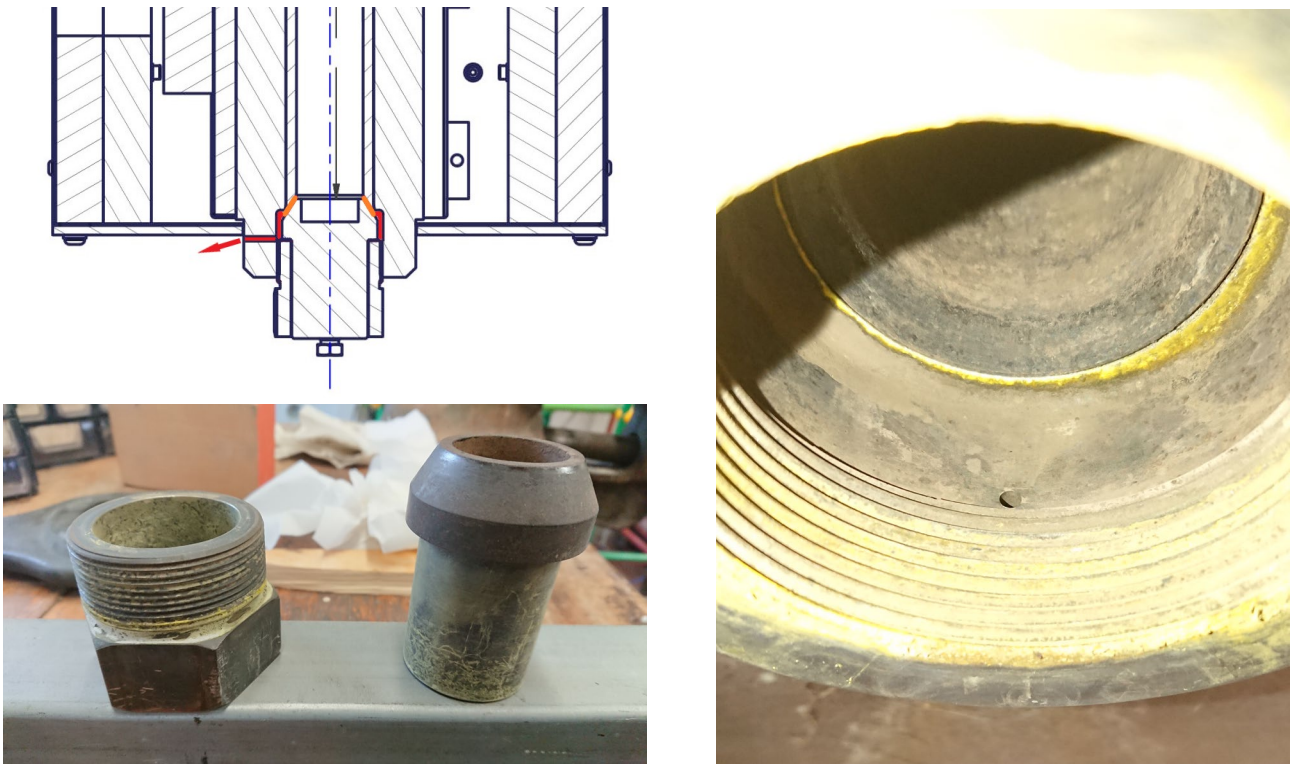


Figura 42 Dettaglio del tappo inferiore del reattore con relativo sfiato di sicurezza

Nonostante le diverse rettifiche effettuate sulle superfici coniche del tappo e del rivestimento intero, le perdite si sono comunque presentate anche a pressioni e temperature inferiori a quelle supercritiche. Tutti questi problemi hanno reso necessario l'utilizzo di un altro reattore, il Separex Autoclave HPV200, con diverse caratteristiche costruttive rispetto al reattore HPV500.

3.2. Reattore SEPAREX AUTOCLAVE HPV200

Oltre all'utilizzo di un nuovo reattore, è stata modificata la configurazione del sistema nella parte relativa alla mandata di aria compressa, come mostrato in Figura 43. Sono state ripristinate le bombole come volume di accumulo dell'aria ed è stato introdotto un regolatore di pressione Go Regulator Series 57 (PR-101) a monte della valvola micrometrica di regolazione. In questo modo è possibile regolare con maggiore precisione la pressione di introduzione dell'aria mantenendola costante a circa 240 bar ed effettuando la regolazione di precisione con la valvola micrometrica per ottenere valori stabili di portata e pressione all'interno del reattore per tutta la durata dei test.

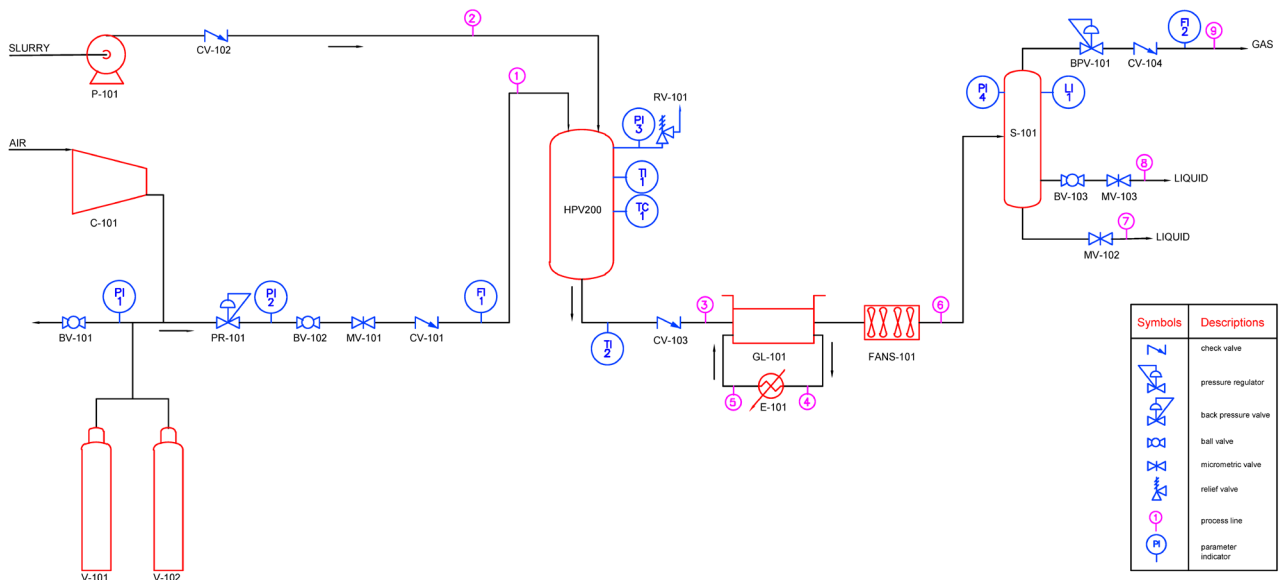


Figura 43 PFD configurazione v.4 dell'impianto da laboratorio per lo studio dell'ossidazione di percolato in acqua supercritica

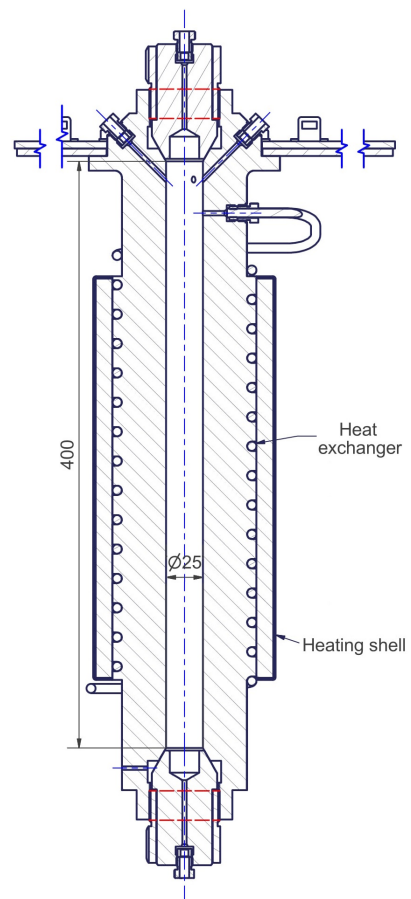


Figura 44 Interno e sezione trasversale del reattore Separex Autoclave HPV200

Il reattore HPV200, mostrato in Figura 44, ha un volume interno di 0.2 litri che ha reso necessario rivedere le portate dei fluidi in ingresso. In particolare è stata cambiata la pompa per l'introduzione del percolato poiché necessitando di una portata inferiore la pompa adoperata fino a quel momento

non permetteva una regolazione abbastanza precisa per ottenere la portata desiderata. Quindi è stata sostituita con una pompa dosatrice a pistone Milroyal con una portata massima di 0.88 L/h a 280 bar. Il reattore, il cui recipiente è costruito interamente in Inconel 625, è caratterizzato da un sistema a serpentina di preriscaldamento avvolto tra il corpo del reattore e la fascia di riscaldamento. Le massime condizioni operative sono 280 bar e 700 °C. La parte superiore è corredata da diversi fori d'ingresso permettendo quindi varie configurazioni di alimentazione. Come mostrato in Figura 45, l'ingresso 1 è stato utilizzato per l'introduzione dell'aria nel reattore attraverso la serpentina di preriscaldamento nella parte superiore del reattore. L'ingresso 2 è stato utilizzato per introdurre il percolato tramite la pompa dosatrice. Nell'ingresso 3 è stata posizionata una termocoppia di tipo K per misurare la temperatura della testa del reattore. All'ingresso 5 sono collegati il trasduttore di pressione e la valvola di sicurezza. Infine l'ingresso 4 è rimasto chiuso per le prime prove e successivamente utilizzato per introdurre una termocoppia di tipo K per misurare la temperatura nel punto di miscelazione tra aria e percolato (intersezione ingressi 1 e 2).

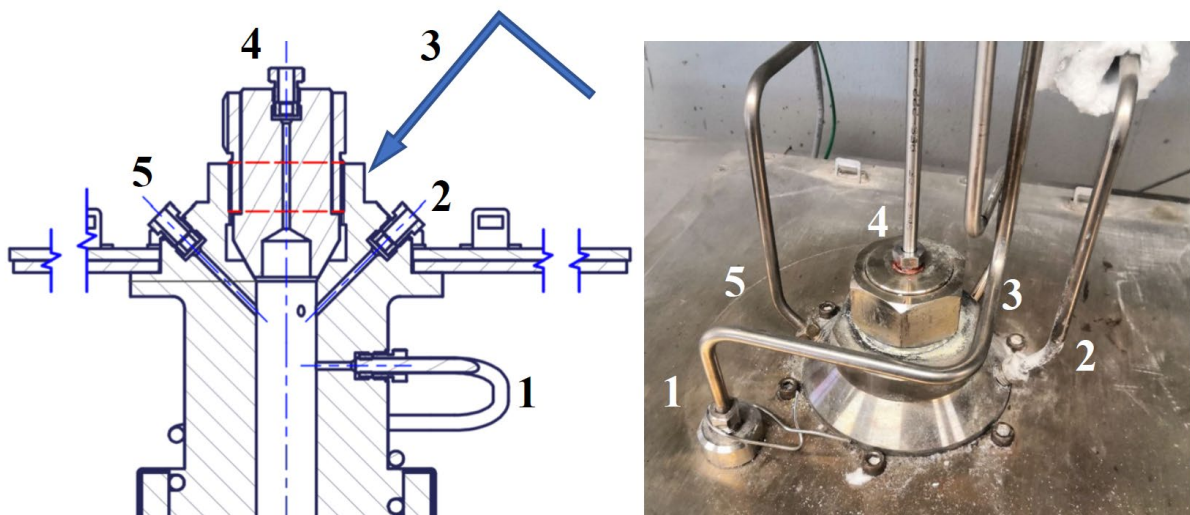


Figura 45 Dettaglio degli ingressi nella parte superiore del reattore HPV200

La procedura generica dei test effettuati prevede le seguenti fasi:

1. Accensione del compressore e riempimento delle bombole;
2. Accensione del sistema di controllo e del riscaldamento del reattore;

3. Regolazione della pompa ed inizio alimentazione con acqua appena la temperatura di parete TI_1 raggiunge i 650 °C;
4. Pressurizzazione del sistema mediante l'introduzione d'aria regolando simultaneamente il regolatore di pressione PR-101 e la valvola back-pressure BPV-101;
5. Aggiustare la regolazione della portata con la valvola micrometrica MV-101 dopo aver raggiunto le condizioni operative;
6. Effettuare il cambio di alimentazione da acqua a percolato (inizio prova);
7. Passato il tempo previsto effettuare il cambio di alimentazione da percolato ad acqua (fine prova);
8. Interrompere alimentazione di acqua ed aria e spegnimento del riscaldamento del reattore;
9. Depressurizzazione del sistema chiudendo le bombole ed aprendo gradualmente la valvola back-pressure BPV-101;
10. Svuotamento dell'intero sistema.

3.2.1. Prove con percolato maturo (report analitico del 2018)

I primi tre test sono stati condotti trattando un percolato maturo proveniente dalla discarica di Bellolampo (Palermo) fornito dalla RAP Spa e caratterizzato da un COD = 7415 mgO₂/L. Il tempo di permanenza nel reattore è stato fissato a 60 secondi con un eccesso d'ossigeno del 10%.

Durante il **TEST 1** si sono verificati alcuni problemi di regolazione che hanno causato un'instabilità di pressione e portata d'aria. Sono stati registrati elevati valori di monossido di carbonio nei gas in uscita dal separatore mentre la fase liquida si presentava di colore giallo paglierino. Sono segni che è avvenuta un'ossidazione parziale e per migliorare la regolazione sono state sostituite le valvole micrometriche MV-101 e MV-103.

Con il **TEST 2** sono stati ottenuti risultati migliori con il prelievo di campioni trasparenti nella fase iniziale della prova. La pressione si è mantenuta stabile con una bassa produzione di monossido di carbonio. Dopo 45 minuti dall'inizio del test i campioni estratti hanno iniziato ad avere un colore giallo paglierino sempre più intenso. Tra le cause di questo problema è stata considerata la

temperatura bassa all'interno del reattore rispetto a quella operativa desiderata. È stata quindi introdotta una termocoppia aggiuntiva per misurare la temperatura nel punto di miscelazione tra percolato ed aria. Inoltre, per tenere conto della temperatura non uniforme e non supercritica lungo tutto il reattore, nei calcoli preliminari delle portate è stata considerato un volume interno ridotto a 177 ml, come mostrato in Figura 46.

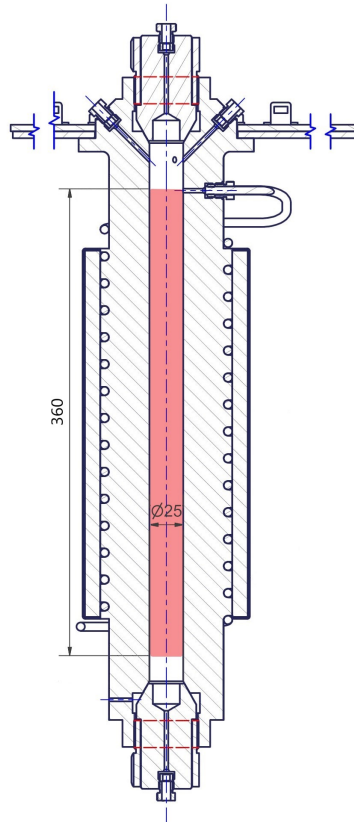


Figura 46 Sezione del reattore HPV200 evidenziando il volume di controllo ridotto considerato nei successivi test

Il **TEST 3** è stato condotto con una portata d'aria ridotta e un tempo di permanenza di 120 secondi per cercare di ottenere temperature più alte. Nella parte iniziale della prova sono stati riscontrati alti valori di CO ed un progressivo ingiallimento dei campioni liquidi prelevati dal separatore, come nel primo test. Dopo aver operato dei miglioramenti nella regolazione delle valvole la produzione di monossido di carbonio ha iniziato a diminuire ed i campioni prelevati sono diventati lentamente più chiari e trasparenti. Dopo questi risultati parzialmente insoddisfacenti si è provveduto a revisionare il sistema alla ricerca di possibili altre cause generanti la parziale ossidazione del percolato. In particolare è stato analizzato il flussimetro usato fino a quel momento, un Bronkhorst Cori-Flow M13 basato sull'effetto Coriolis. Il flusso all'interno di un tubo vibrante causa una variazione di frequenza,

ampiezza e spostamento di fase proporzionale alla massa che lo attraversa. La portata quindi dipende anche dalla differenza di pressione tra ingresso e uscita, che nel caso del sistema in esame è troppo bassa per essere rilevante con il modello utilizzato. Per questi motivi è stato sostituito con un misuratore di portata massica a rilevazione termica Bronkhorst EL-FLOW Select F-132M tarato con una portata massima di 4,2 kg/h di azoto a 300 bar e 20 °C.

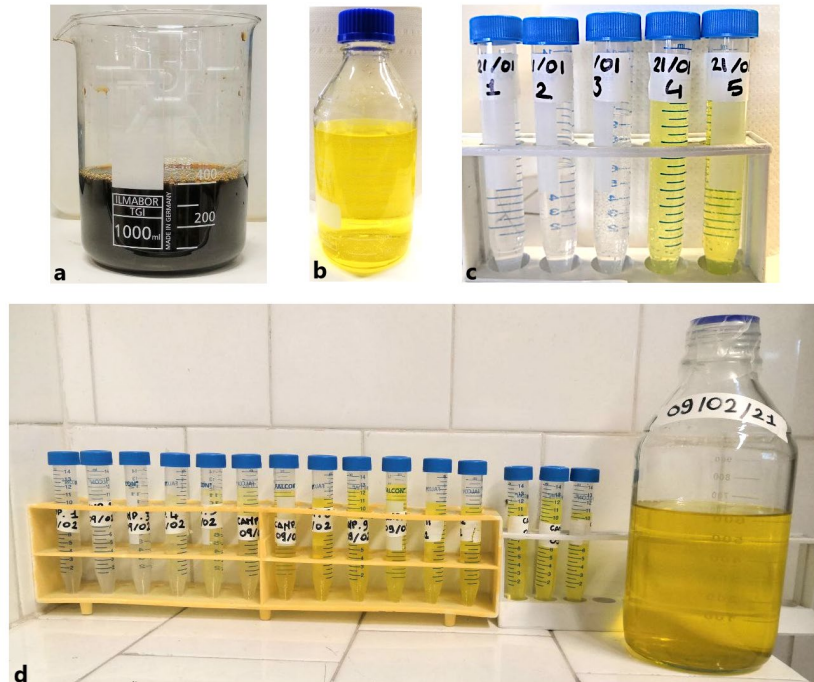


Figura 47 Percolato trattato (a) e campioni liquidi delle dei Test 1 (b), Test 2 (c) e Test 3 (d)

3.2.2. Prove con percolato giovane (report analitico del 2020)

Le modifiche precedentemente elencate hanno portato alla configurazione finale, mostrata in Figura 48, utilizzata per la nuova campagna sperimentale.

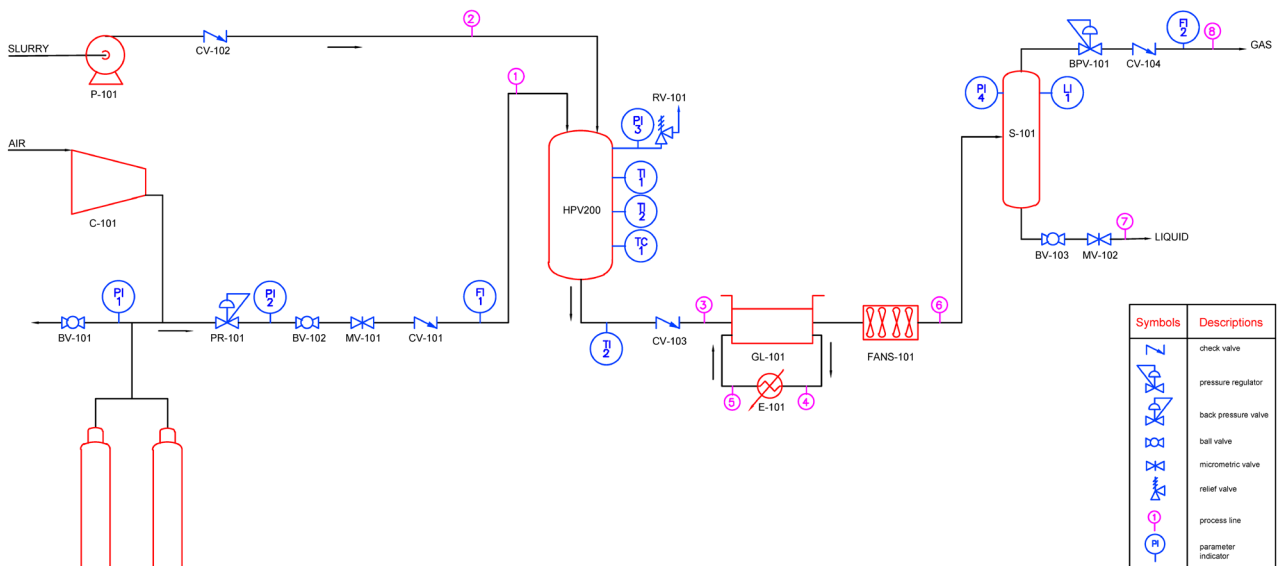


Figura 48 PFD configurazione v.5 dell'impianto da laboratorio per lo studio dell'ossidazione di percolato in acqua supercritica

I successivi test sono stati condotti trattando un percolato giovane prelevato dalla vasca VI della discarica di Bellolampo (Palermo) nel settembre del 2020. Dalle analisi effettuate presso i laboratori dell'università hanno evidenziato i seguenti valori: COD = 13500 mgO₂/L; TOC = 11530 mg/L.

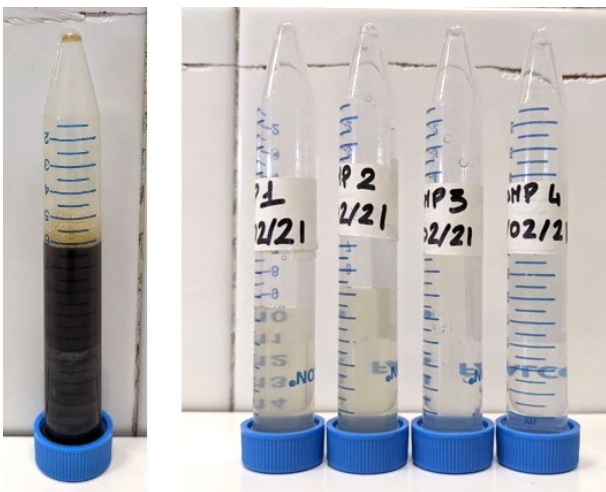
TEST 1

Il primo test effettuato è stato caratterizzato da forti instabilità nella regolazione della portata in uscita.

Tabella 2 Condizioni operative TEST 1

Durata [h]	P _m [bar]	T _{m,1} [°C]	T _{m,2} [°C]	Aria [kg/s]	Percolato [L/h]	Tempo di residenza [s]
1:35	229.4	436.5	478.5	0.32	0.24	120

Questo problema è stato causato dalla presenza di condensa all'interno della valvola BPV-101 generando una pressione instabile. Nonostante ciò la produzione di CO si è mantenuta bassa con un valore medio di 2 mg/m³ e un valore massimo di 10 mg/m³. Questi sono entrambi inferiori ai massimi consentiti dalla legge per le emissioni di impianti di termovalorizzazione. Il decreto legislativo n°152/2006 prevede i seguenti limiti: 50 mg/Nm³ come media giornaliera, 100 mg/Nm³ come media sui 30 minuti e infine 150 mg/Nm³ come media sui 10 minuti.



Campione	TOC [mg/L]	Abbattimento %
0	11530	0.00%
1	717.4	93.78%
2	291.9	97.47%
3	130.5	98.87%
4	117.5	98.98%

Figura 49 Campioni liquidi TEST 1 e valori TOC rilevati

I campioni liquidi visibili in Figura 49 sono stati prelevati dal separatore ogni 15 minuti e l'analisi TOC ha evidenziato un abbattimento crescente fino al 98.98%.

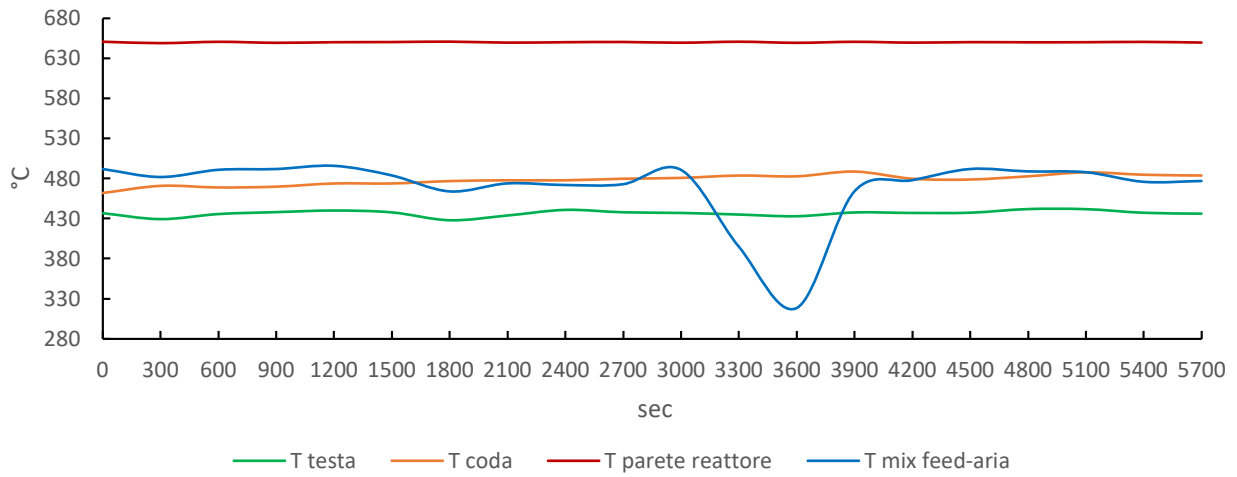


Grafico 1 Andamento delle temperature TEST 1

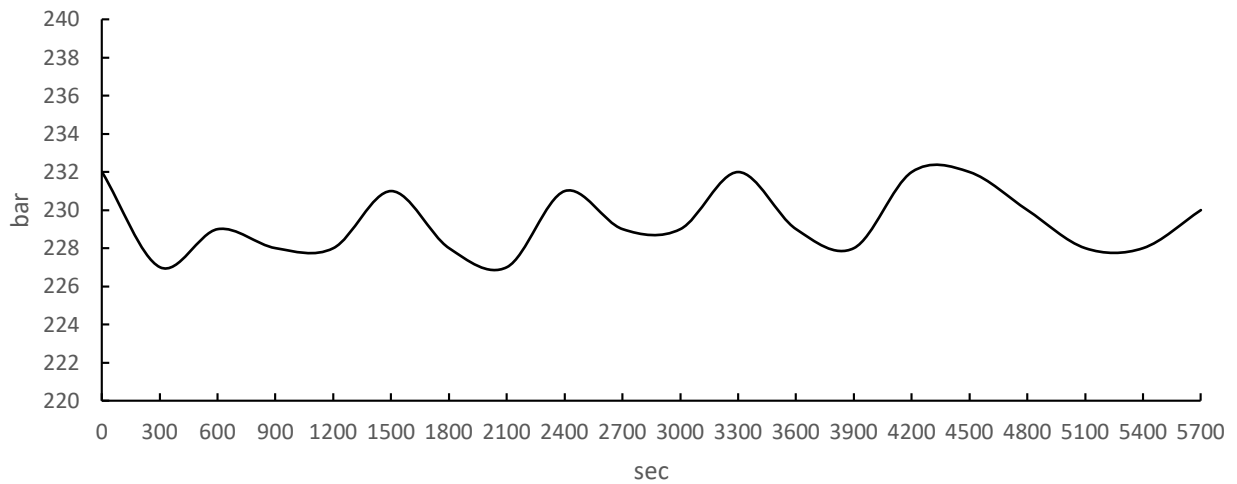


Grafico 2 Andamento delle pressione TEST 1

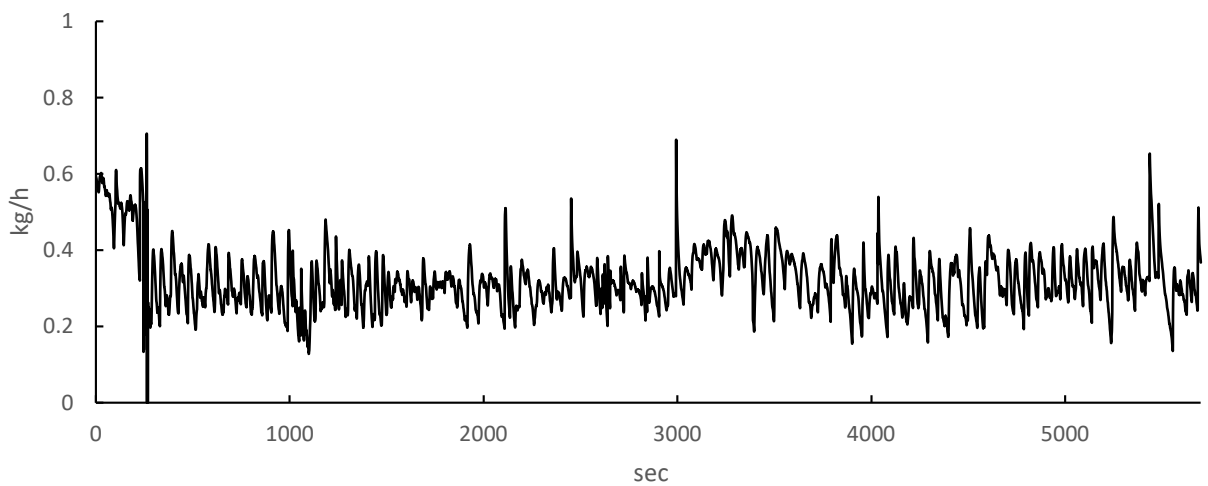


Grafico 3 Andamento della portata d'aria in ingresso TEST 1

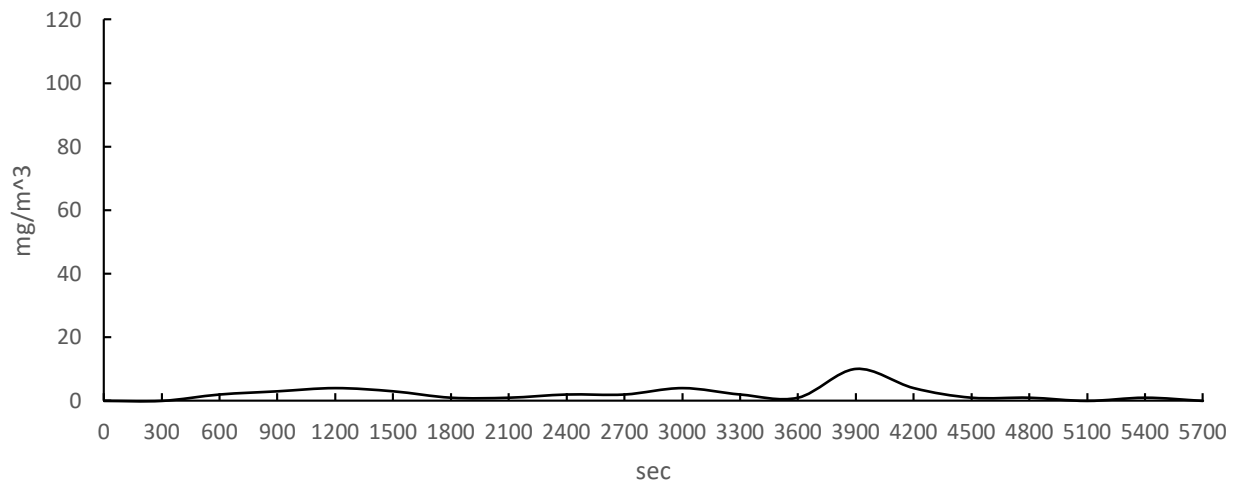


Grafico 4 Andamento della concentrazione di CO nei gas in uscita TEST 1

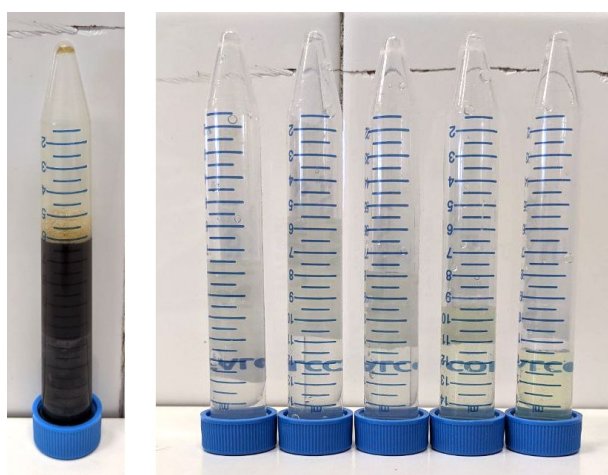
TEST 2

Questa prova è stata interrotta per un aumento eccessivo nella produzione di CO.

Tabella 3 Condizioni operative TEST 2

Durata [h]	P _m [bar]	T _{m,1} [°C]	T _{m,2} [°C]	Aria [kg/s]	Percolato [L/h]	Tempo di residenza [s]
1:15	230.9	475.01	416.25	0.37	0.25	120

Le condizioni operative sono rimaste stabili ma con un valore maggiore della portata d'aria rispetto la prova precedente. Questo scostamento dalle condizioni calcolate ha fatto registrare temperature più basse all'uscita dal reattore, ha diminuito il tempo di residenza all'interno del reattore e ha causato una elevata produzione di CO fino a 101 mg/m³. Nei cinque campioni prelevati è stato rilevato un valore crescente di TOC risultante in un abbattimento decrescente dal 98.3% al 95.53%.



Campione	TOC [mg/L]	Abbattimento %
0	11530	0.00%
1	196.2	98.44%
2	204.8	98.37%
3	277.9	97.79%
4	323.4	97.43%
5	515.6	95.90%

Figura 50 Campioni liquidi TEST 2 e valori TOC rilevati

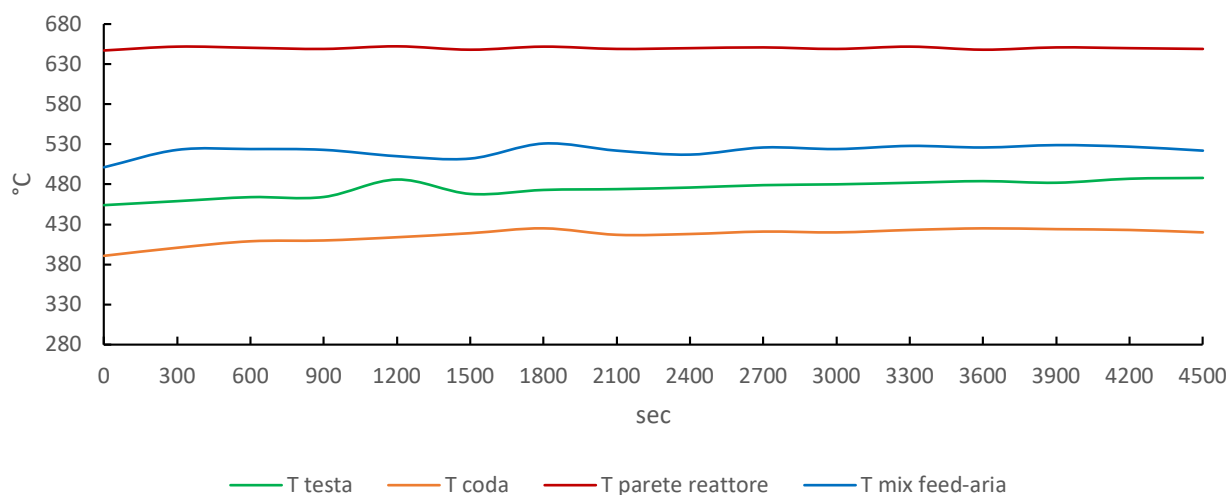


Grafico 5 Andamento delle temperature TEST 2

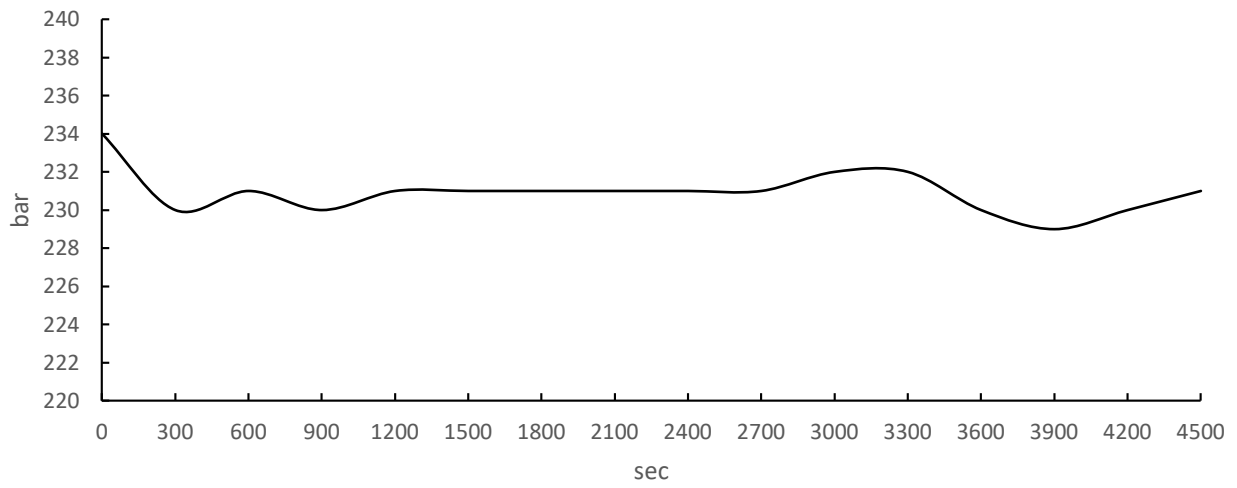


Grafico 6 Andamento delle pressione TEST 2

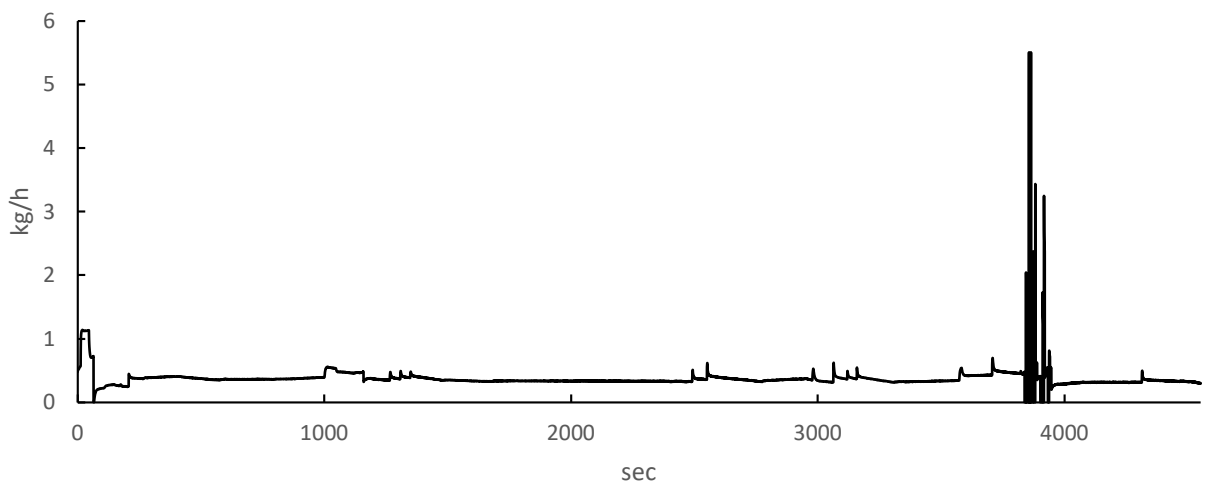


Grafico 7 Andamento della portata d'aria in ingresso TEST 2

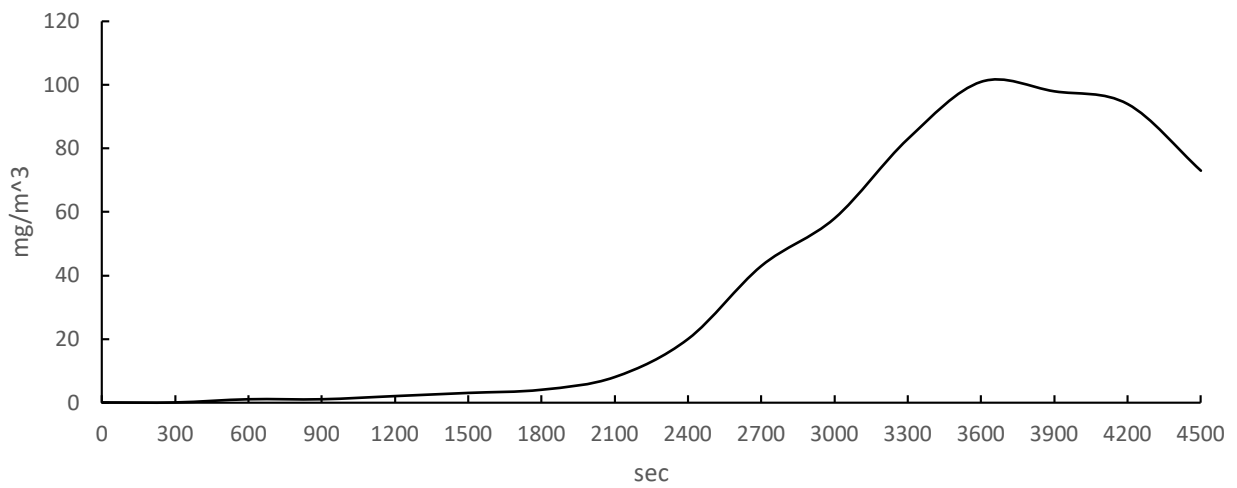


Grafico 8 Andamento della concentrazione di CO nei gas in uscita TEST 2

TEST 3

Questa prova è stata suddivisa in due parti per un'interruzione causata da un problema con la pompa di alimentazione del percolato. La prima parte della durata di un'ora è stata caratterizzata da alte temperature e una portata d'aria media di 0.29 kg/h. Dopo 25 minuti si sono verificati problemi nella regolazione e la pressione è diventata instabile. La produzione di CO è aumentata fino a 40 mg/m³ e il test è stato interrotto. Prima di riprendere il sistema è stato svuotato per cercare di rimuovere eventuale percolato non ossidato. La seconda parte del test è durata tre ore con una portata d'aria di 0.33 kg/h.

Tabella 4 Condizioni operative TEST 3

Durata [h]	P_m [bar]	T_{m,1} [°C]	T_{m,2} [°C]	Aria [kg/s]	Percolato [L/h]	Tempo di residenza [s]
3:00	229.5	475	430	0.33	0.225	120

Le condizioni operative sono rimaste stabili e la produzione di CO è diminuita con un valore medio di 8.5 mg/m³. L'analisi del TOC, effettuata su parte dei campioni, registra valori in leggera diminuzione ma superiori rispetto la prova precedente con un abbattimento non soddisfacente di circa 94%. I campioni si presentano visivamente sporchi a dimostrazione dell'instabilità avuta durante la prova e dell'inefficacia della pulizia effettuata nell'interruzione.

Campione	TOC [mg/L]	Abbattimento %
0	11530	0.00%
C	343.7	97.02%
1	975.3	91.54%
3	598	94.81%
7	832.8	92.78%
10	676	94.14%
13	641.3	94.44%
16	639.8	94.45%



Figura 51 Campioni liquidi TEST 3 e valori TOC rilevati

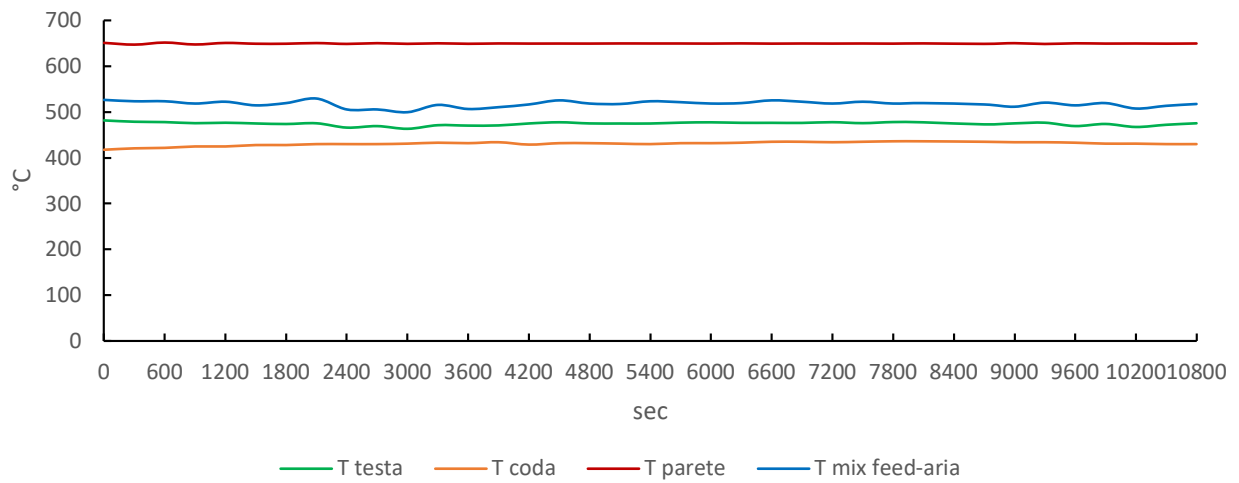


Grafico 9 Andamento delle temperature TEST 3

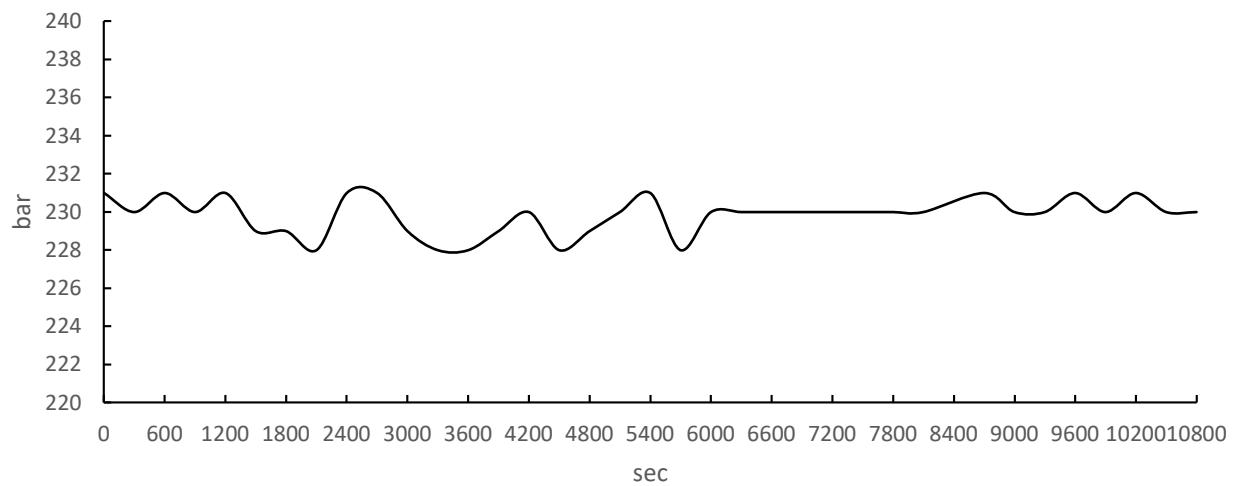


Grafico 10 Andamento delle pressione TEST 3

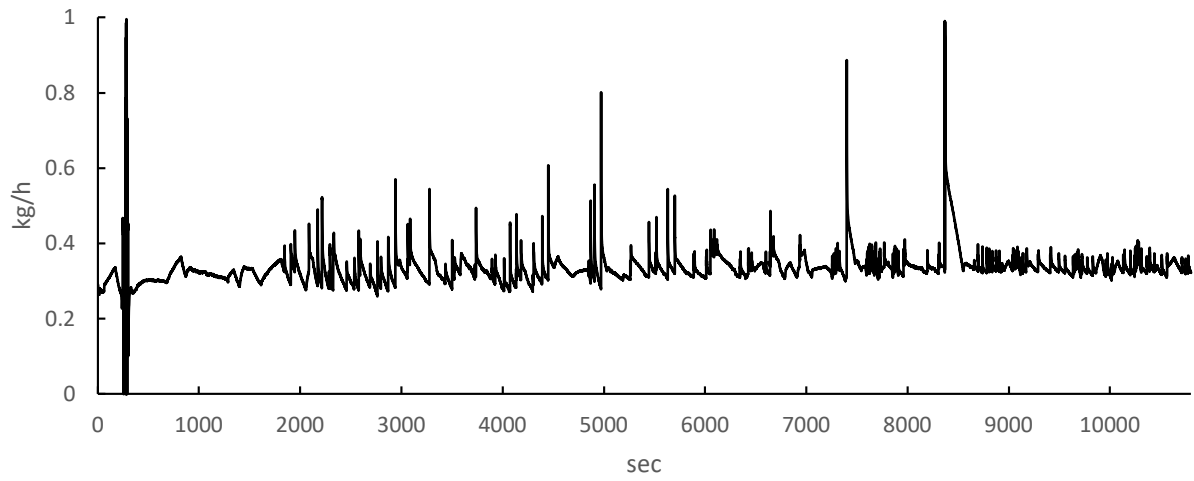


Grafico 11 Andamento della portata d'aria in ingresso TEST 3

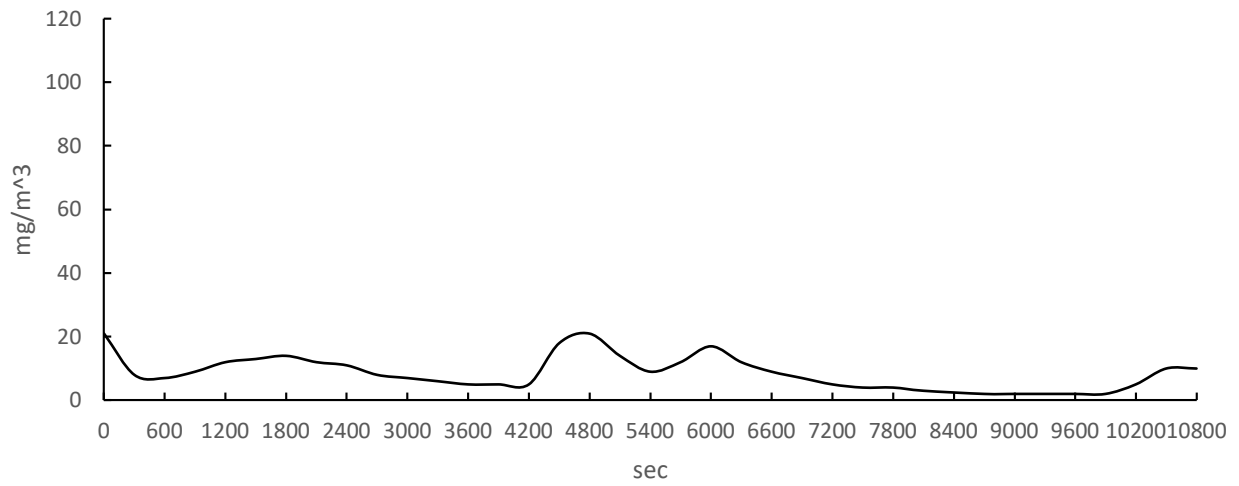


Grafico 12 Andamento della concentrazione di CO nei gas in uscita TEST 3

TEST 4

Questa prova dalla durata di tre ore è stata caratterizzata da valori medi di pressione e temperatura inferiori.

Tabella 5 Condizioni operative TEST 4

Durata [h]	P _m [bar]	T _{m,1} [°C]	T _{m,2} [°C]	Aria [kg/s]	Percolato [L/h]	Tempo di residenza [s]
3:00	228.6	457	405	0.327	0.2	120

Dopo un'ora e mezza dall'inizio del test si è verificata un'instabilità con un abbassamento della pressione fino a 220 bar causando un incremento nella produzione di CO. Dopo questo evento il sistema è stato stabilizzato e la produzione di monossido di carbonio è diminuita gradualmente. Il TOC registrato nei campioni segue l'andamento del monossido di carbonio con un aumento successivo all'instabilità e un decremento dopo aver stabilizzato il sistema.

Campione	TOC [mg/L]	Abbattimento %
0	11530	0.00%
1	381.7	96.69%
3	224.7	98.05%
5	210.2	98.18%
7	180.7	98.43%
9	578.4	94.98%
10	846.9	92.65%
12	470.6	95.92%
14	495	95.71%
15	381.2	96.69%

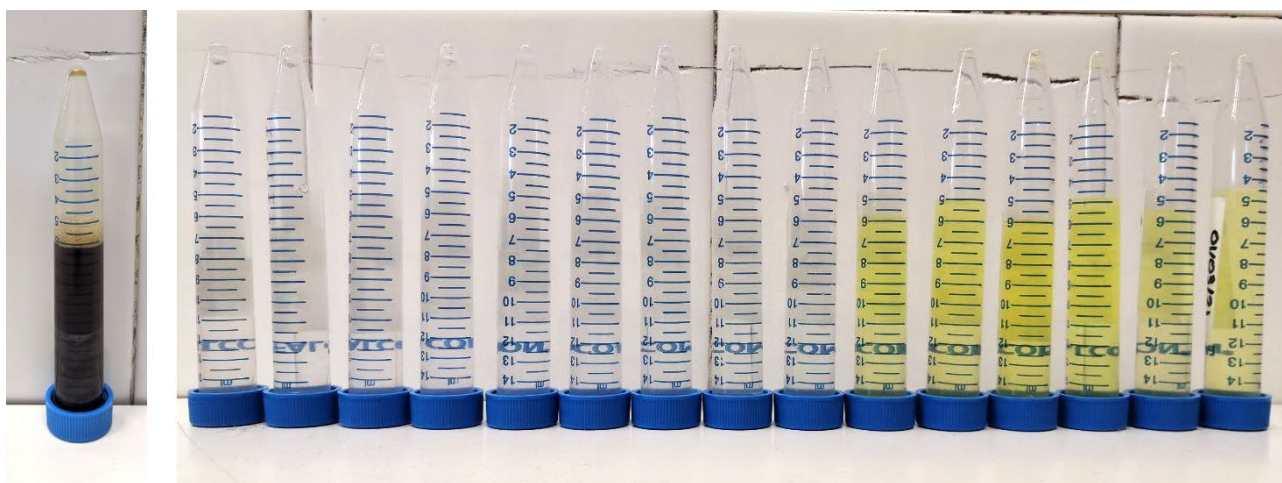


Figura 52 Campioni liquidi TEST 4 e valori TOC rilevati

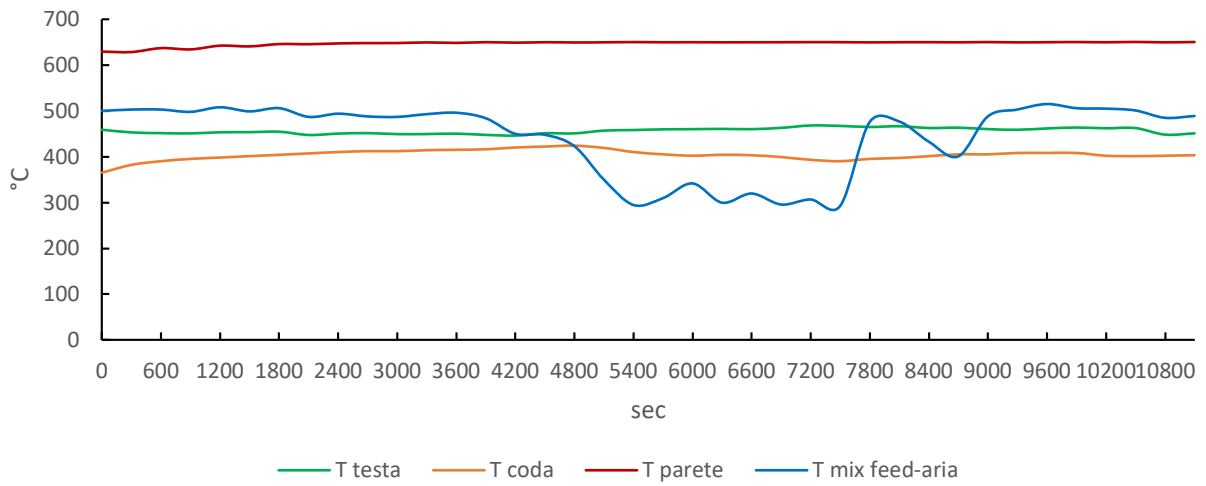


Grafico 13 Andamento delle temperature TEST 4

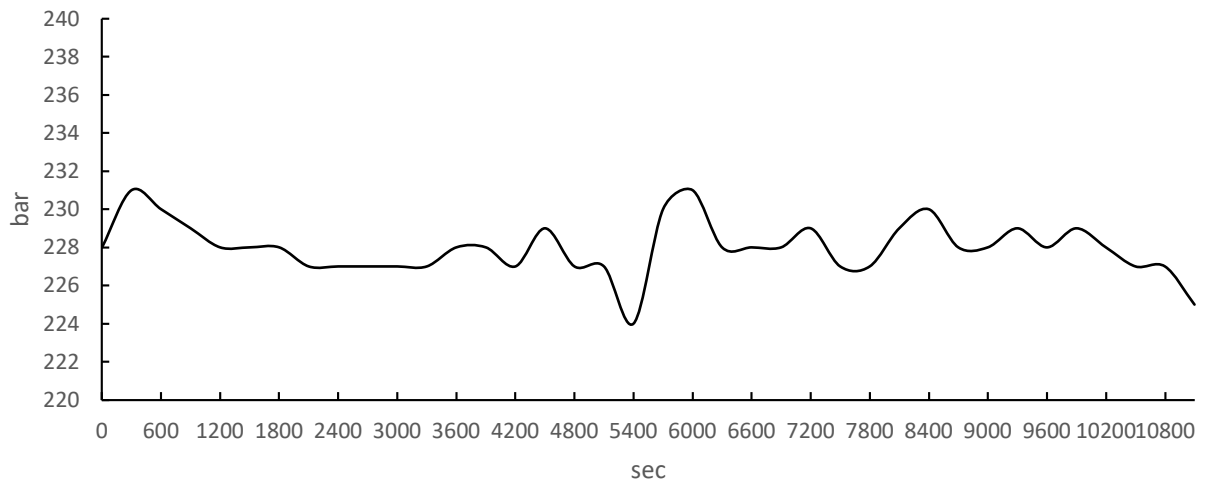


Grafico 14 Andamento delle pressione TEST 4

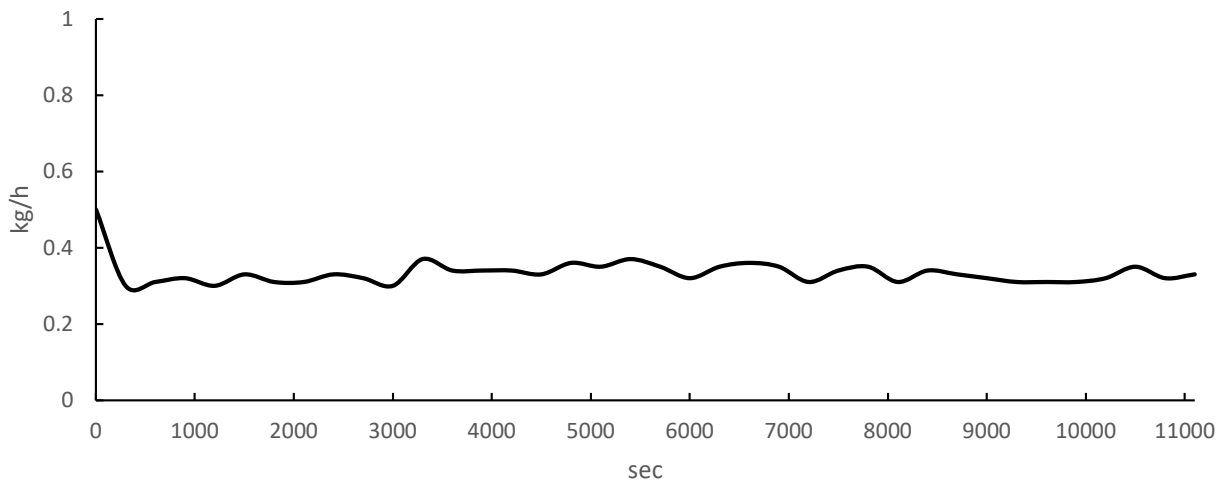


Grafico 15 Andamento della portata d'aria in ingresso TEST 4

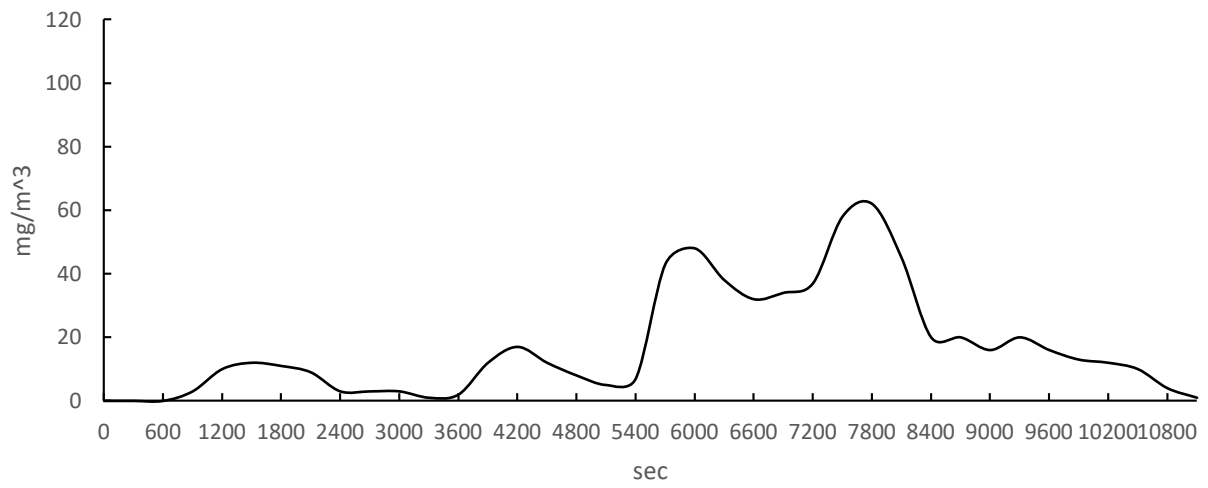


Grafico 16 Andamento della concentrazione di CO nei gas in uscita TEST 4

TEST 5

In questa prova si è cercato di riprodurre le condizioni del TEST 1 mantenendo il sistema stabile grazie all'esperienza acquisita nei precedenti test.

Tabella 6 Condizioni operative TEST 5

Durata [h]	P _m [bar]	T _{m,1} [°C]	T _{m,2} [°C]	Aria [kg/s]	Percolato [L/h]	Tempo di residenza [s]
2:08	229.6	443.5	468.6	0.313	0.24	120

È durato poco più di due ore, ma a 15 minuti dall'inizio della prova la valvola micrometrica MV-102 si è danneggiata. Dopo aver bloccato l'alimentazione e aver sostituito la valvola, il test è stato ripreso a 20 minuti dall'inizio e si è mantenuto stabile durante la manutenzione. Durante la prova è stato registrato un calo delle temperature di testa e miscelazione mentre la produzione di CO è rimasta stabile sotto i 20 mg/m³. I valori del TOC dei campioni prelevati anno mantenuto un andamento decrescente per tutta la prova arrivando ad un abbattimento del 98.65%.

Campione	TOC [mg/L]	Abbattimento %
0	11530	0.00%
1	347.8	96.98%
2	296.9	97.42%
3	252	97.81%
4	246.7	97.86%
5	219	98.10%
6	199.3	98.27%
7	187.1	98.38%
8	186.2	98.39%
9	155.4	98.65%
10	165.8	98.56%

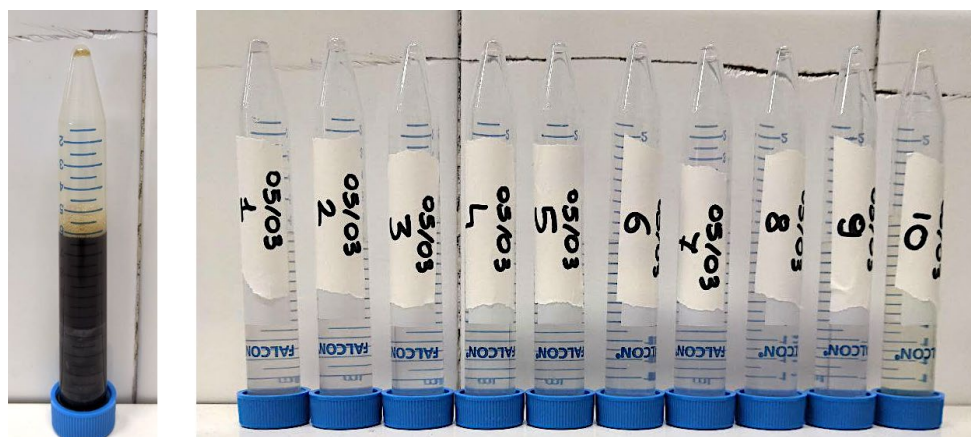


Figura 53 Campioni liquidi TEST 5 e valori TOC rilevati

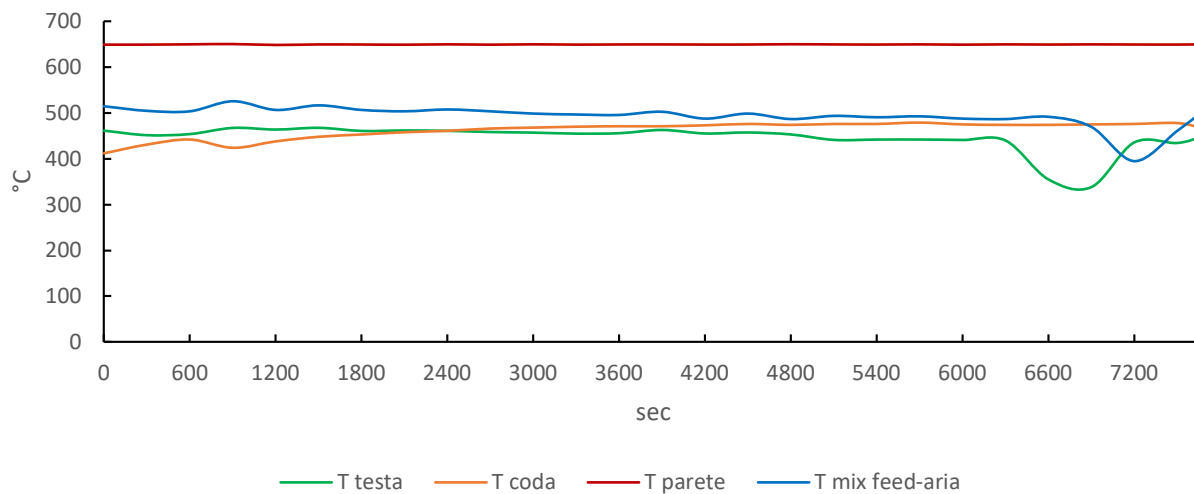


Grafico 17 Andamento delle temperature TEST 5

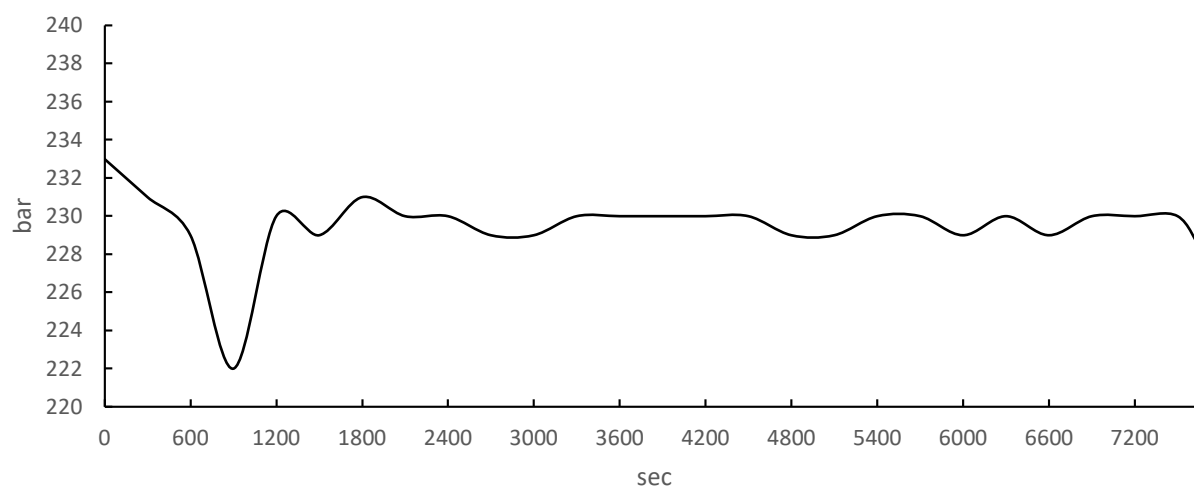


Grafico 18 Andamento delle pressione TEST 5

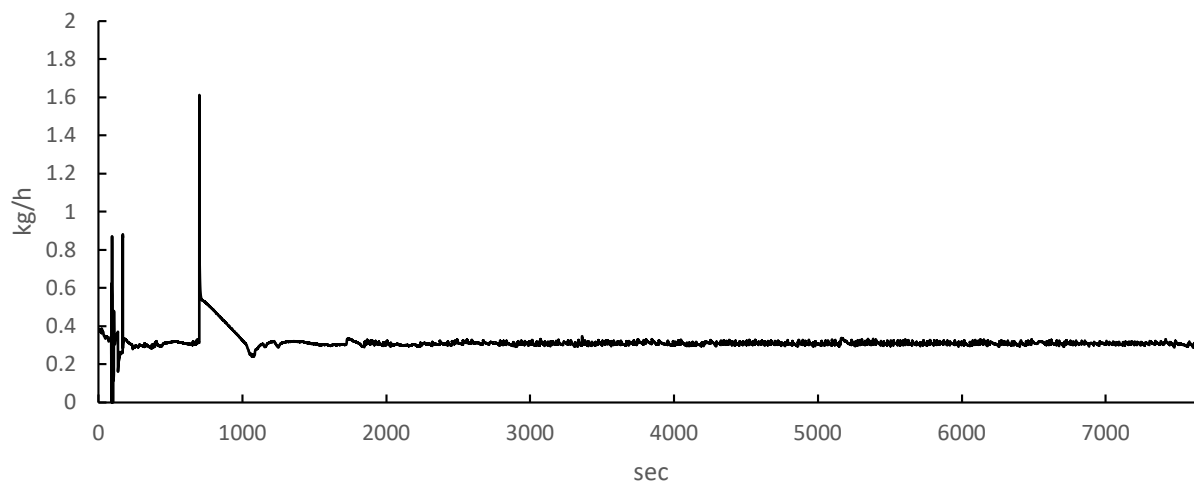


Grafico 19 Andamento della portata d'aria in ingresso TEST 5

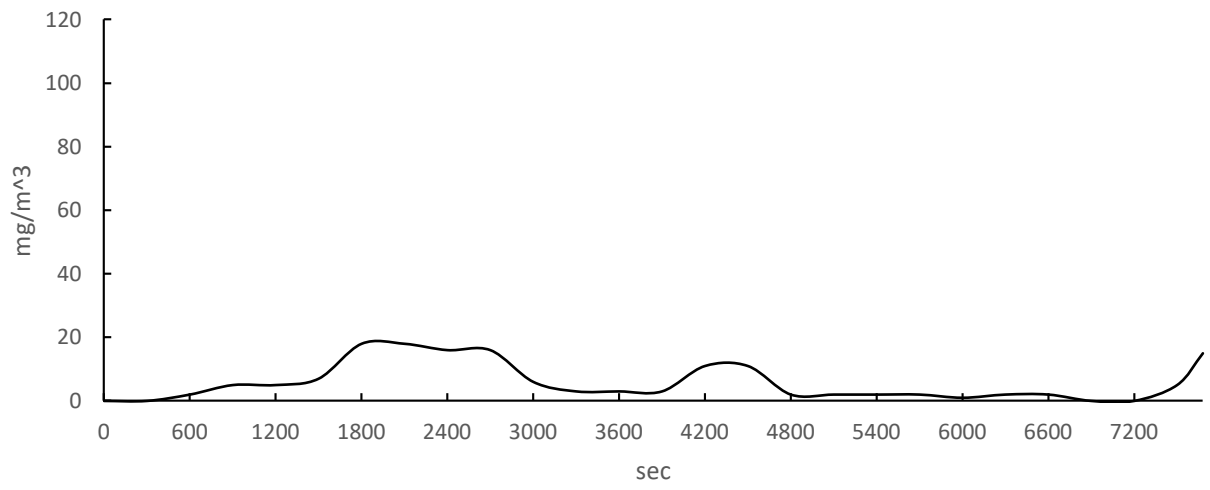


Grafico 20 Andamento della concentrazione di CO nei gas in uscita TEST 5

TEST 6

I risultati raggiunti nel precedente test sono stati abbastanza buoni e per migliorare l'abbattimento è stato aumentato il setpoint del sistema di riscaldamento da 650 °C a 700 °C, in modo da raggiungere temperature maggiori all'interno del reattore.

Tabella 7 Condizioni operative TEST 6

Durata [h]	P_m [bar]	T_{m,1} [°C]	T_{m,2} [°C]	Aria [kg/s]	Percolato [L/h]	Tempo di residenza [s]
1:50	230.68	491.64	497.23	0.312	0.25	120

La prova, durata circa due ore, è stata caratterizzata da condizioni stabili e temperature più elevate di circa 30 °C rispetto ai precedenti test. La pressione è stata mantenuta tra 230-232 bar, con flusso d'aria stabile e produzione di CO abbastanza costante con leggeri aumenti solo nella parte iniziale e finale della prova. Grazie alla stabilità del sistema e alle temperature più elevate si sono raggiunti abbattimenti del TOC maggiori fino al 99.51% e un andamento che segue sempre la produzione di CO con basse percentuali nella parte iniziale e finale della prova.

Campione	TOC [mg/L]	Abbattimento %
0	11530	0.00%
1	189.8	98.35%
2	212.3	98.16%
3	237.4	97.94%
4	215.6	98.13%
5	153.3	98.67%
6	68.37	99.41%
7	64.31	99.44%
8	63.6	99.45%
9	59.23	99.49%
10	56.7	99.51%
11	59.46	99.48%



Figura 54 Campioni liquidi TEST 6 e valori TOC rilevati

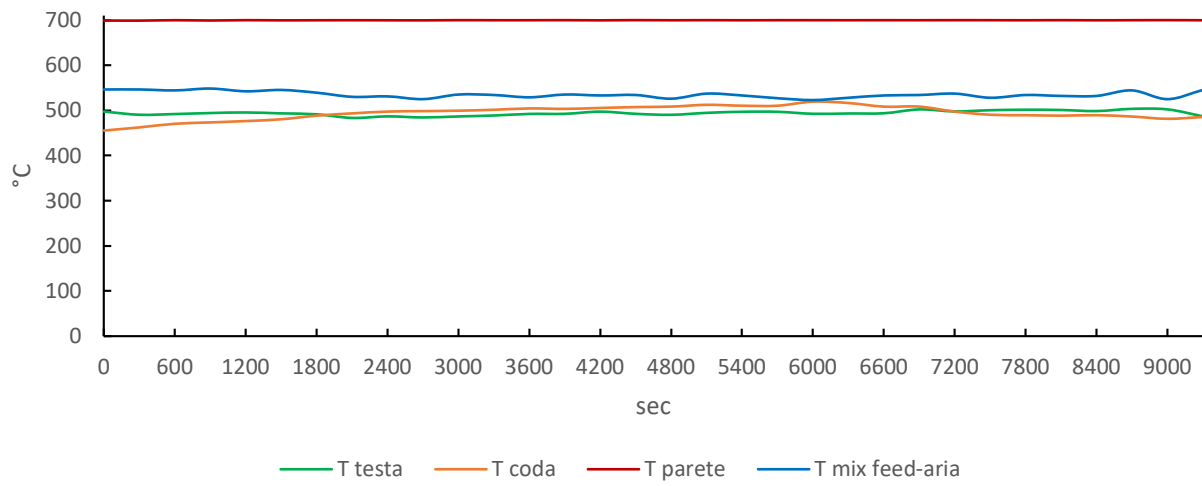


Grafico 21 Andamento delle temperature TEST 6

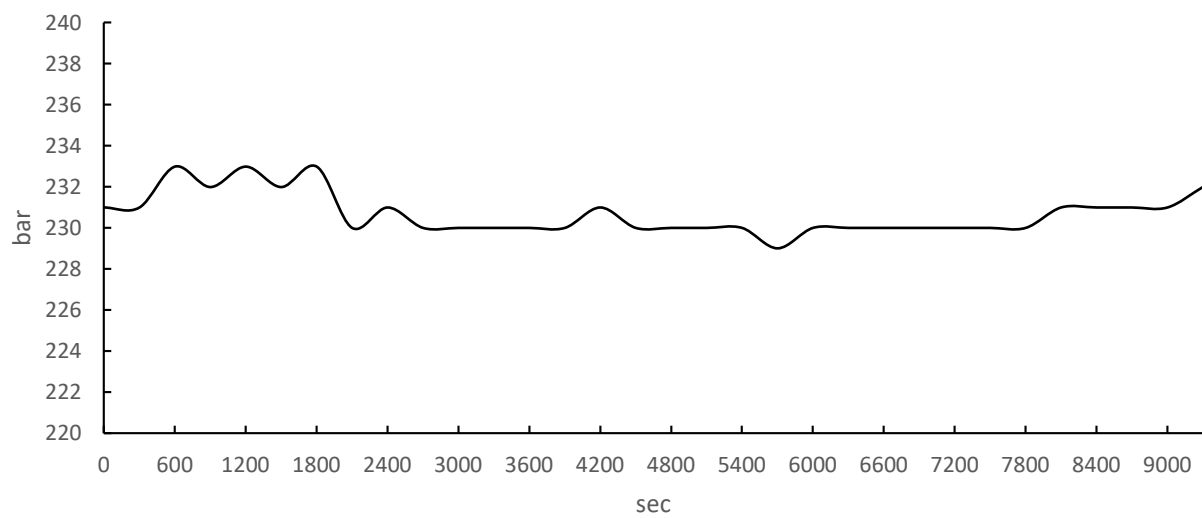


Grafico 22 Andamento delle pressione TEST 6

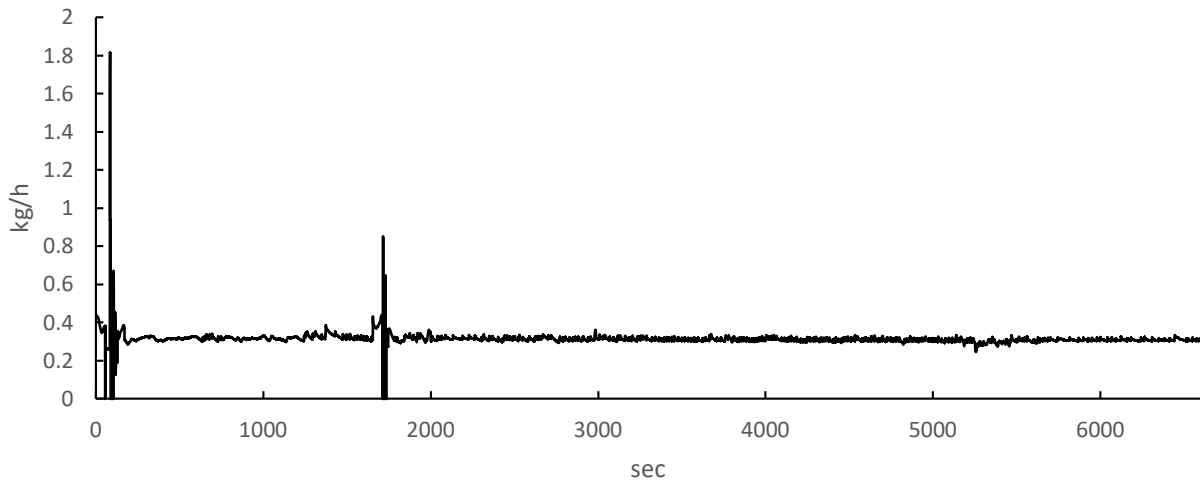


Grafico 23 Andamento della portata d'aria in ingresso TEST 6

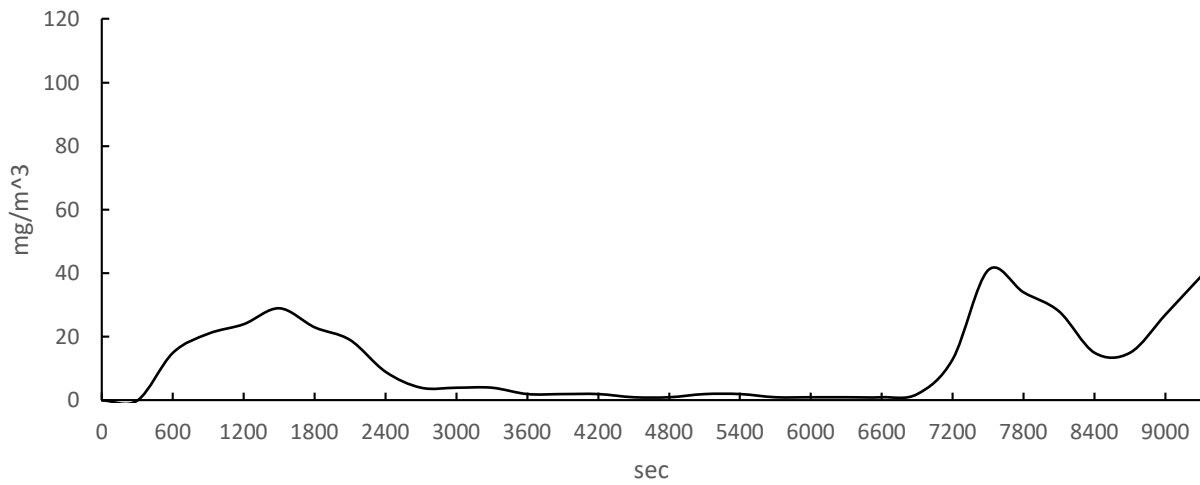


Grafico 24 Andamento della concentrazione di CO nei gas in uscita TEST 6

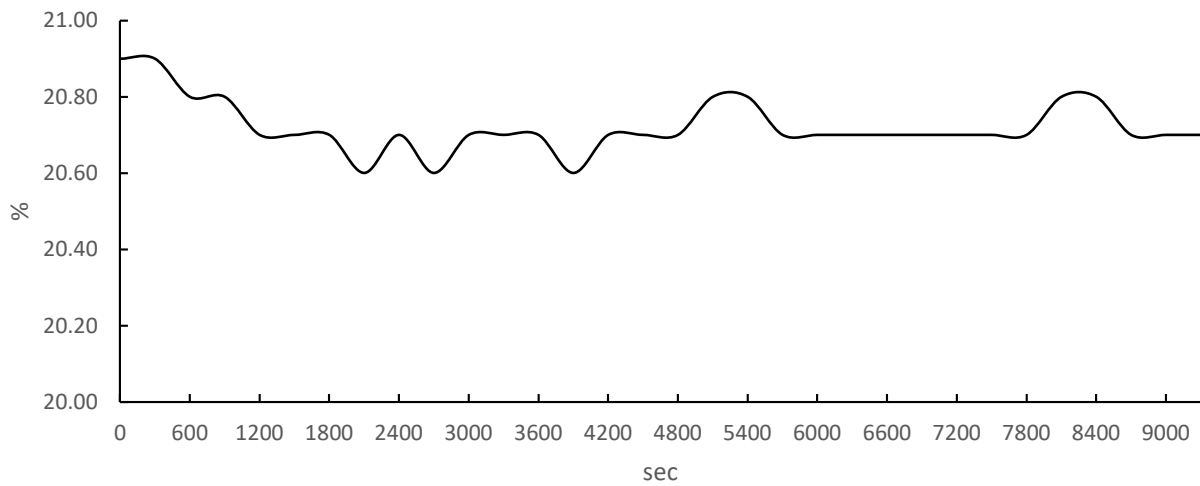


Grafico 25 Andamento della percentuale di O₂ nei gas in uscita TEST 6

3.2.3. Analisi dei residui solidi

Subito dopo ogni prova, quando l'alimentazione passa da percolato ad acqua, viene effettuato un ciclo di lavaggio in condizioni supercritiche per rimuovere subito la sporcizia eventualmente accumulata. Successivamente, quando il sistema spento si raffredda tornando a temperatura ambiente, viene effettuata la pulizia dell'intero impianto. Viene rimosso parte della linea 3 che collega il reattore al sistema di raffreddamento. Il reattore viene pulito con acqua sia a bassa che alta temperatura. I tubi e il separatore vengono puliti con acetone ed acqua. Come spiegato nel Capitolo 2, le ostruzioni che si creano per deposizione dei solidi nei tubi sono una problematica caratteristica dei sistemi di ossidazione con acqua supercritica. Nel sistema si sono presentati due punti critici dove sono stati prelevati campioni di residui solidi: l'uscita del reattore (campione 1) e connessione a T per la termocoppia in uscita dal reattore (campione 2).

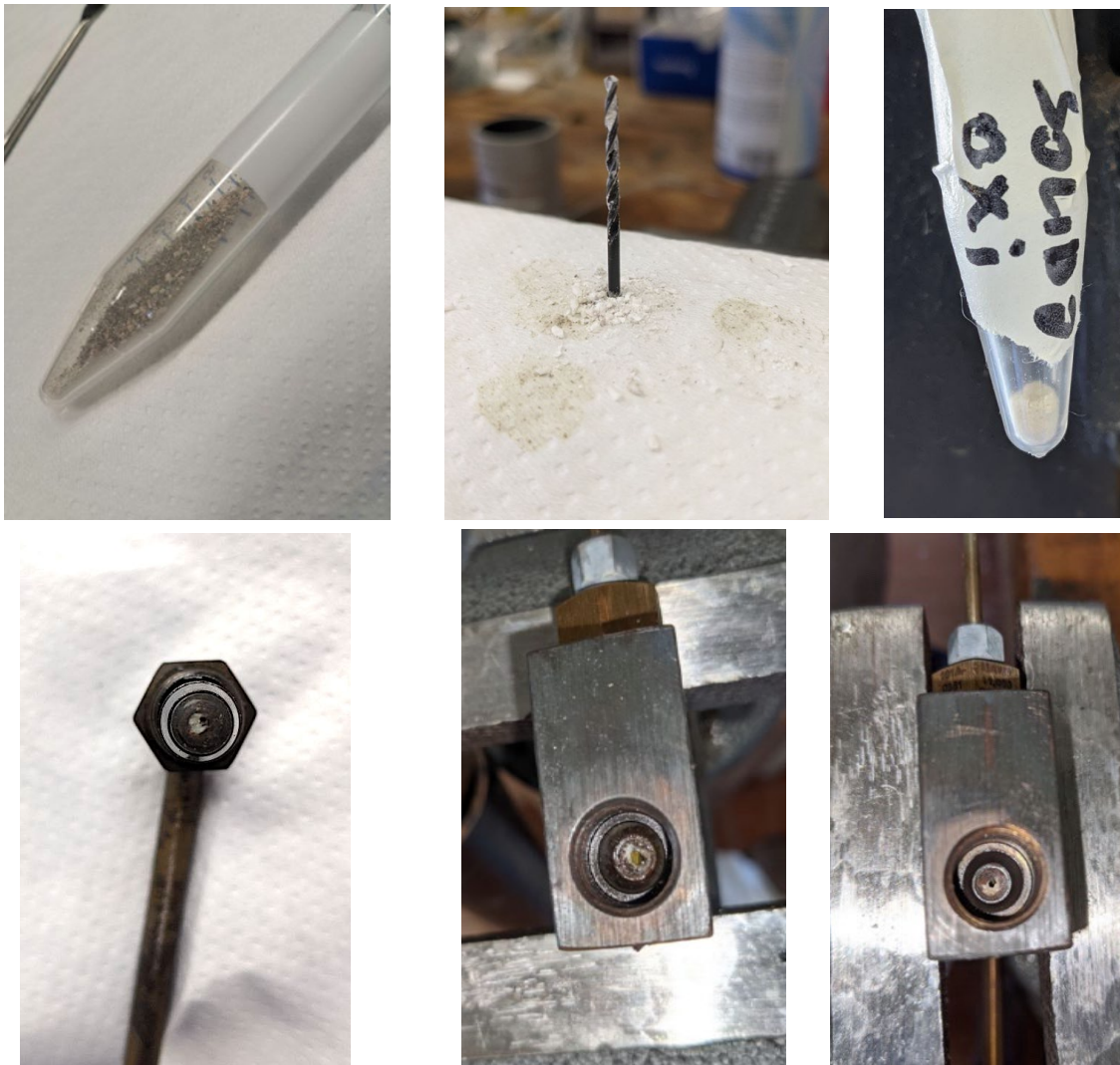


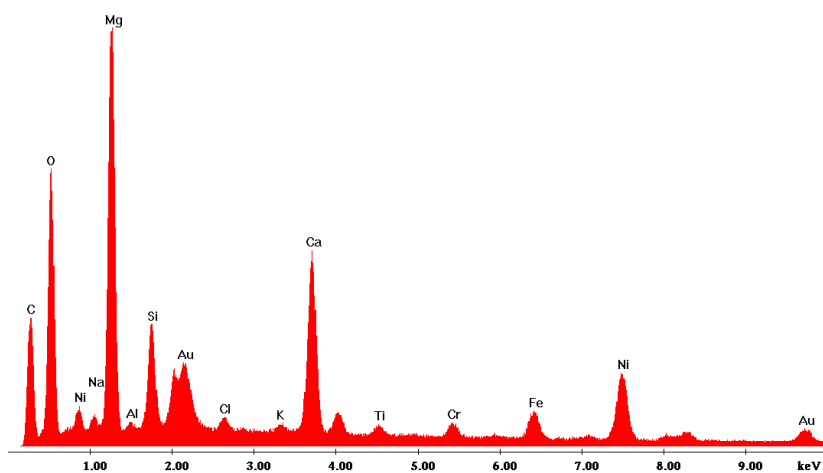
Figura 55 Residui solidi prelevati in uscita dal reattore e nella connessione a T

Questi campioni sono stati analizzati con un microscopio elettronico a scansione (SEM) per avere informazioni sulla morfologia e composizione elementare dei residui raccolti. Sono state fotografate varie istantanee a diversa risoluzione, da 100x fino a 100000x. Le spettroscopie EDX sono state effettuate ad una risoluzione di 500x.

CAMPIONE SOLIDO 1

Il campione è stato prelevato all'uscita del reattore durante una fase di lavaggio a secco con aria. Si presenta eterogeneo ed è stato analizzato per ottenere informazioni sullo stato di usura della parete interna del reattore. In Figura 56 sono riportati i risultati dell'EDAX effettuata a 500x con la caratterizzazione elementare superficiale correlata dai risultati quantitativi.

Label A: CAMPIONE 1 EDAX 500X



Elements	Wt %	At %
C	35.29	49.71
O	31.88	33.72
Na	0.73	0.54
Mg	14.52	10.11
Al	0.21	0.13
Si	2.88	1.74
Cl	0.24	0.12
K	0.17	0.07
Ca	4.06	1.72
Ti	0.27	0.1
Cr	0.45	0.15
Fe	1.27	0.39
Ni	4.11	1.19
Au	3.91	0.34

Figura 56 Analisi EDX del Campione 1 a 500x

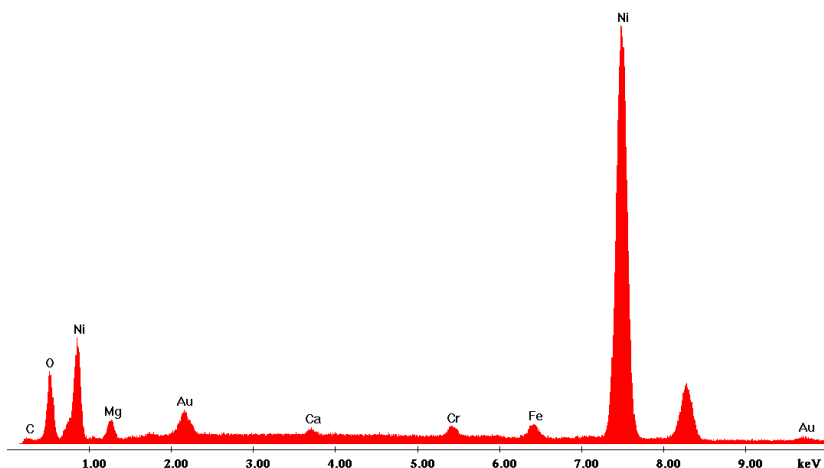
Poiché non è stato possibile aprire il reattore per effettuare un'ispezione visiva del suo interno, tramite questi risultati è possibile fare delle considerazioni. Comparando questi dati con la composizione dell'Inconel 625 e le concentrazioni elementali nel percolato è possibile ipotizzare una degradazione della parete interna del reattore.

Tabella 8 Concentrazione dei metalli nel percolato (report RAP spa) e nella lega di cui è composto il reattore

	Al	Ti	Cr	Fe	Ni
Leachate [mg/kg]	3.4	4.2	2	9.3	0.47
Inconel 625 [wt%]	≤ 0.4	≤ 0.4	20 - 23	≤ 0.4	≥ 58

Il campione 1 è caratterizzato infatti da un rapporto Ni/Cr>1 come per l’Inconel 625 e diversamente dal percolato in cui la concentrazione di nickel è inferiore a quella del cromo. La presenza di elevati depositi di Nickel è stata esaminata anche con risoluzione 50000x.

Label A: CAMPIONE 1 EDAX50000X



Elements	Wt %	At %
C	5.72	16.91
O	14.35	31.86
Mg	4.85	7.08
Ca	0.41	0.36
Cr	0.96	0.66
Fe	1.41	0.89
Ni	68.76	41.59
Au	3.54	0.64

Figura 57 Analisi EDX del Campione 1 a 50000x

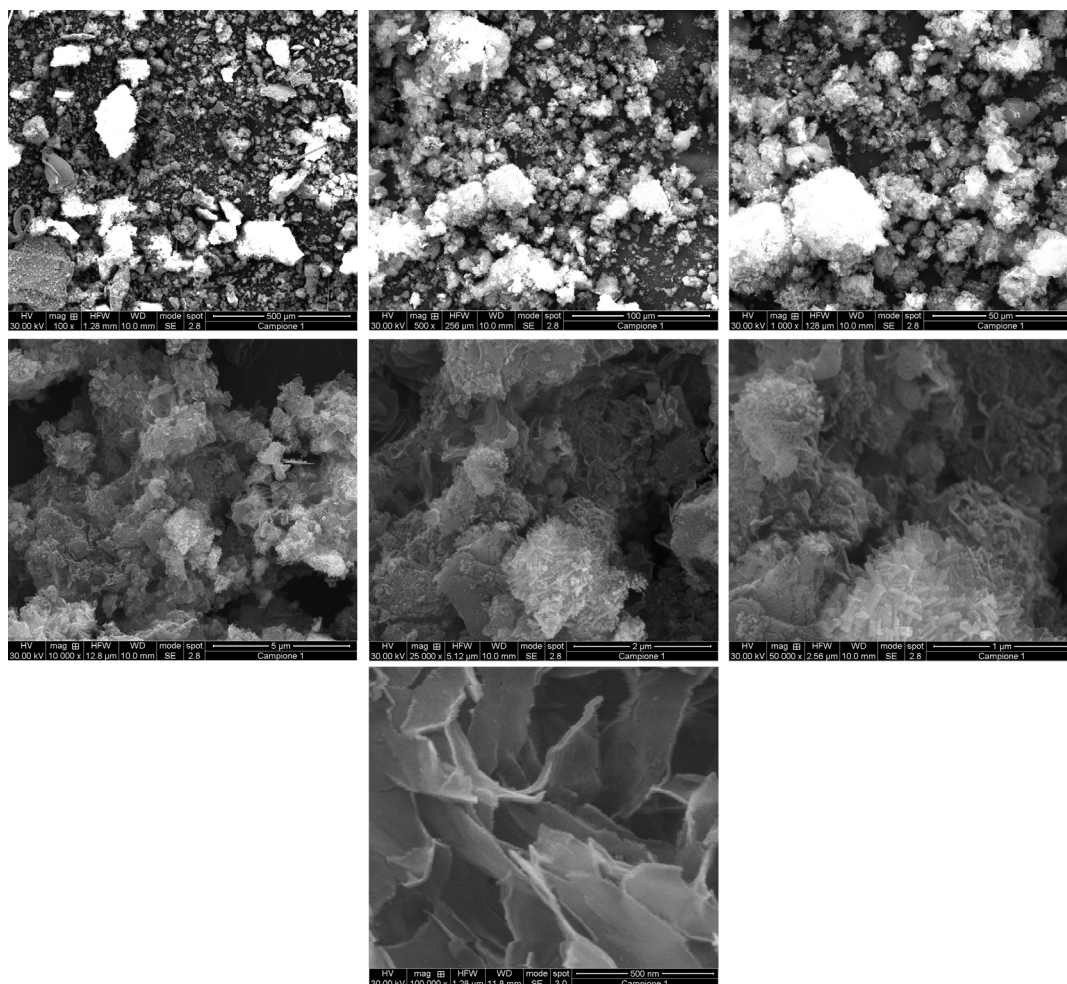
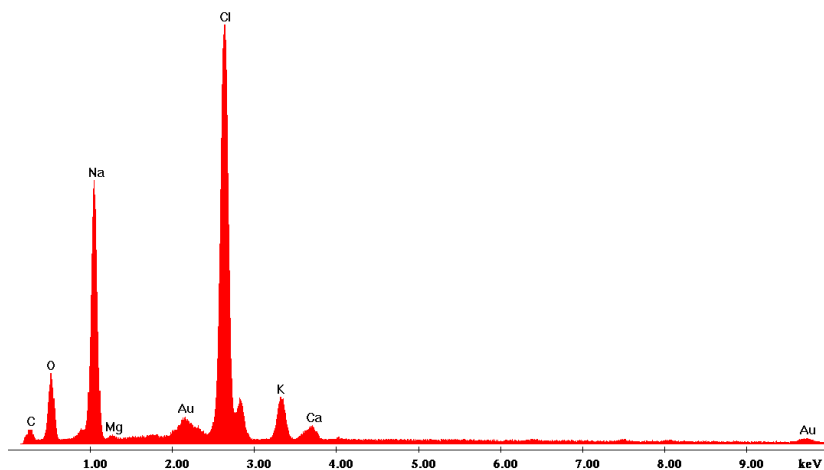


Figura 58 Immagini SEM del Campione 1 ad ingrandimento crescente (100x, 500x, 1000x, 10000x, 25000x, 50000x, 100000x)

CAMPIONE SOLIDO 2

I risultati delle analisi sul campione 2 (Figura 59), prelevato all'interno della connessione a T per la termocoppia, hanno evidenziato la presenza di sali tipici dell'ossidazione in acqua supercritica.

Label A: CAMPIONE 2 EDAX 500X



Elements	Wt %	At %
C	20.49	33.78
O	22.31	27.62
Na	26.95	23.22
Mg	0.3	0.25
Cl	23.15	12.93
K	2.9	1.47
Ca	0.88	0.43
Au	3.01	0.3

Figura 59 Analisi EDX del Campione 2 a 500x

L'analisi sul percolato riportata in Tabella 9 conferma la provenienza degli elementi che compongono l'ostruzione dovuta alla restrizione del passaggio per la presenza della termocoppia.

Tabella 9 Concentrazione di sali nel percolato (report RAP spa)

	Na	Mg	Cl	K	Ca
Leachate [mg/kg]	3954	91	2405	34.8	4821

Sul campione liquido del TEST 6 raccolto nel separatore è stata effettuata un'ulteriore analisi mediante cromatografia ionica per rilevare la presenza di ioni disciolti nella fase liquida. I risultati riportati in Tabella 10 confermano la presenza di sali disciolti compatibili con quelli presenti nel residuo solido e nel percolato.

Tabella 10 Risultati cromatografia ionica su campione liquido finale TEST 6

	Na	Mg	K	Ca
Test 6 sample [ppm]	12.575	0.794	10.129	1.054

3.2.4. Test effettuati con analizzatore di rete

Dopo questa campagna sperimentale composta da sei prove è stato installato un analizzatore di rete per misurare i parametri della fascia riscaldante del reattore. L'obiettivo è quello di analizzare il

consumo elettrico di questo processo esotermico trovando dei valori di densità energetica per volume trattato durante l'ossidazione del percolato in acqua supercritica alle condizioni ottimali. L'analizzatore Frer Nano Mono 63° è stato connesso alla linea di alimentazione della fascia tramite un trasformatore di corrente miniaturizzato. I dati vengono raccolti e registrati su un PC mediante l'utilizzo del gateway ethernet esterno MCILAN485G.

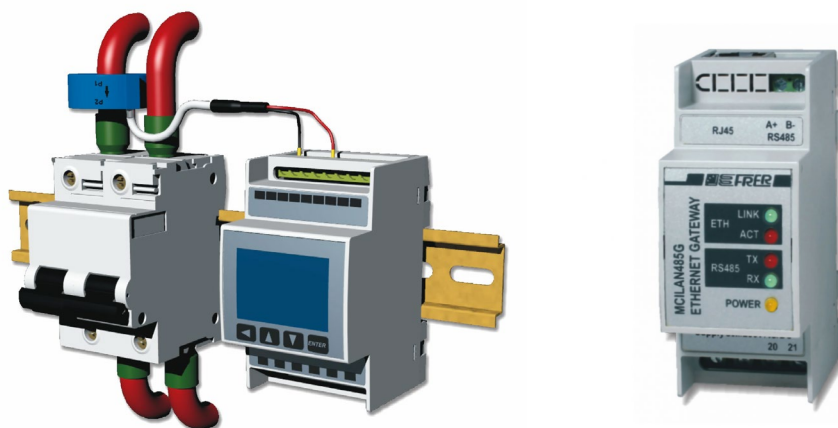


Figura 60 Sistema di acquisizione dati sul consumo elettrico della fascia riscaldante

Sono stati effettuati sei test in questa seconda campagna sperimentale. Per i primi tre test è stata usata una pompa dosatrice a membrana Milroyal con portata massima di 1.38 L/h. La pompa dosatrice a pistone usata nella prima sessione è stata sostituita nell'attesa dei pezzi di ricambio necessari a risolvere un problema di perdite nelle tenute del pistone, come mostrato in Figura 61.

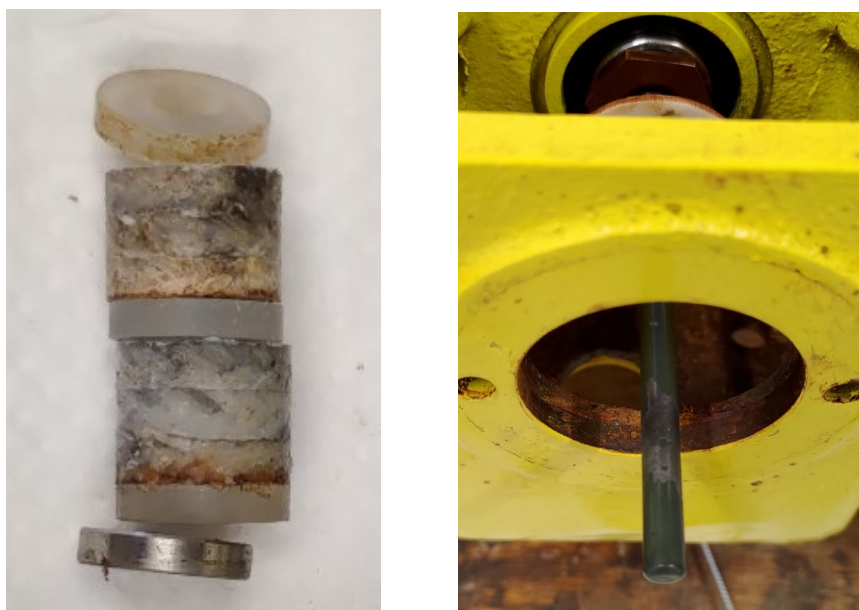


Figura 61 Dettaglio delle tenute consumate e del danno al pistone della pompa dosatrice

Poiché le due sessioni sono state fatte a distanza di circa tre mesi è stata effettuata una nuova analisi del TOC sul percolato che ha evidenziato un abbassamento a 10000 mg/L. Il contenitore è rimasto a temperatura ambiente in questo intervallo di tempo e la maturazione in termini di degradazione ha causato tale riduzione di concentrazione.

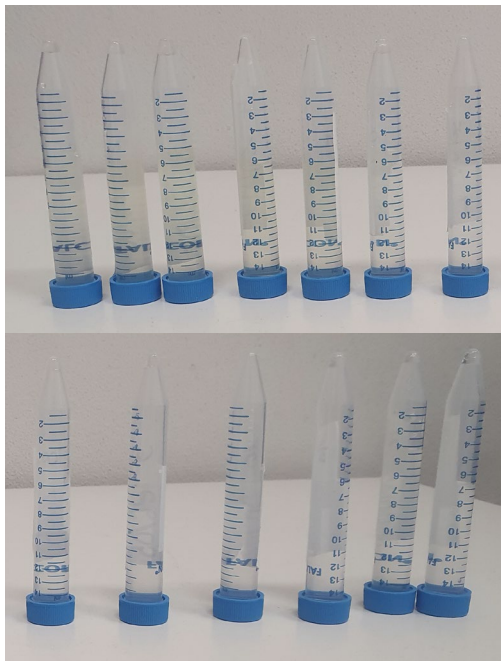
TEST 7

In questa prova sono state mantenute le stesse condizioni operative del TEST 6.

Tabella 11 Condizioni operative TEST 7

Durata [h]	P _m [bar]	T _{m,1} [°C]	T _{m,2} [°C]	Aria [kg/s]	Percolato [L/h]	Tempo di residenza [s]
2:17	230.25	480.8	494.67	0.3	0.21	115

Il sistema è rimasto stabile per tutta la durata del test. La produzione di CO è rimasta su valori bassi con una media di 2.25 mg/m³. I campioni liquidi prelevati dal separatore sono visivamente trasparenti e l'analisi del TOC ha registrato forti riduzioni con un abbattimento fino al 99.55%.



Campione	TOC [mg/L]	Abbattimento%
0	10000	
1	49.11	99.51
2	50.54	99.49
3	44.66	99.55
4	36.94	99.63
5	52.72	99.47
6	40.93	99.59
7	43.19	99.57
8	51.45	99.49
9	41.71	99.58
10	40.91	99.59
11	37.57	99.62
12	44.33	99.56
13	44.03	99.56
14	53.8	99.46

Figura 62 Campioni liquidi TEST 7 e valori TOC rilevati

Dopo la fine del test con percolato sono stati registrati i dati alimentando il sistema con acqua alle stesse condizioni operative. Gli ultimi 45 minuti di prova col percolato sono stati confrontati con i primi 45 minuti della prova con acqua. L'analisi dei dati sul consumo elettrico ha mostrato un andamento decrescente con il percolato e un andamento leggermente crescente con l'acqua. I consumi

energetici totale e specifico sono stati calcolati e sono visibili nella Tabella 12. Il bilancio specifico fra percolato ed acqua risulta essere -0.048 kJ/ml con queste condizioni operative.

Tabella 12 Consumo energetico totale e specifico TEST 7

	Total consumption [kJ]	Specific consumption [kJ/ml]
Leachate (+air)	254.84	1.619
Water (+air)	247.63	1.571

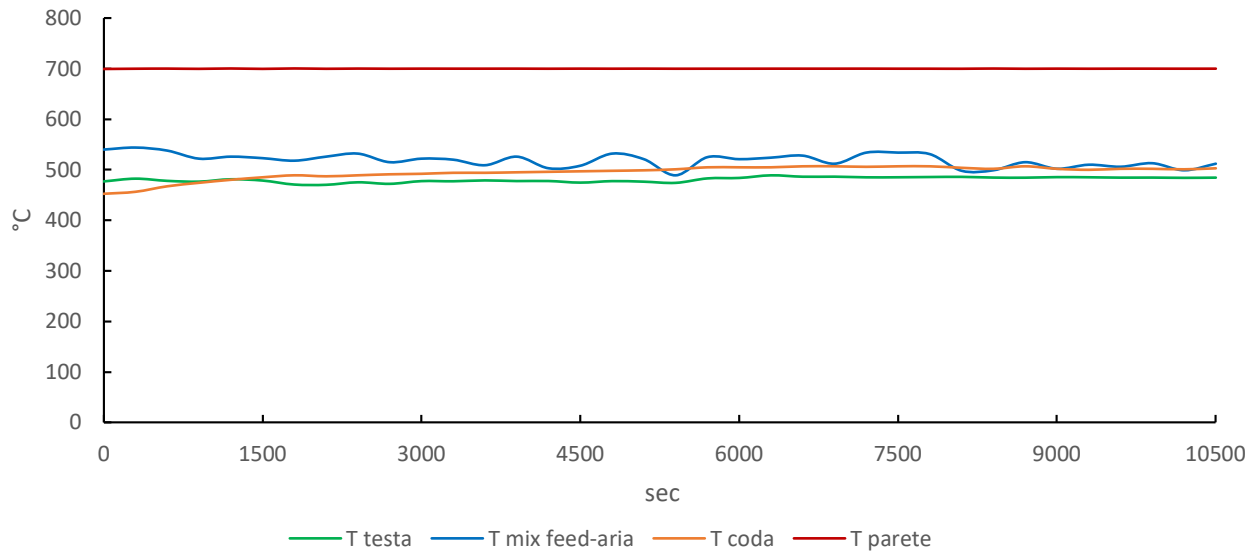


Grafico 26 Andamento delle temperature TEST 7

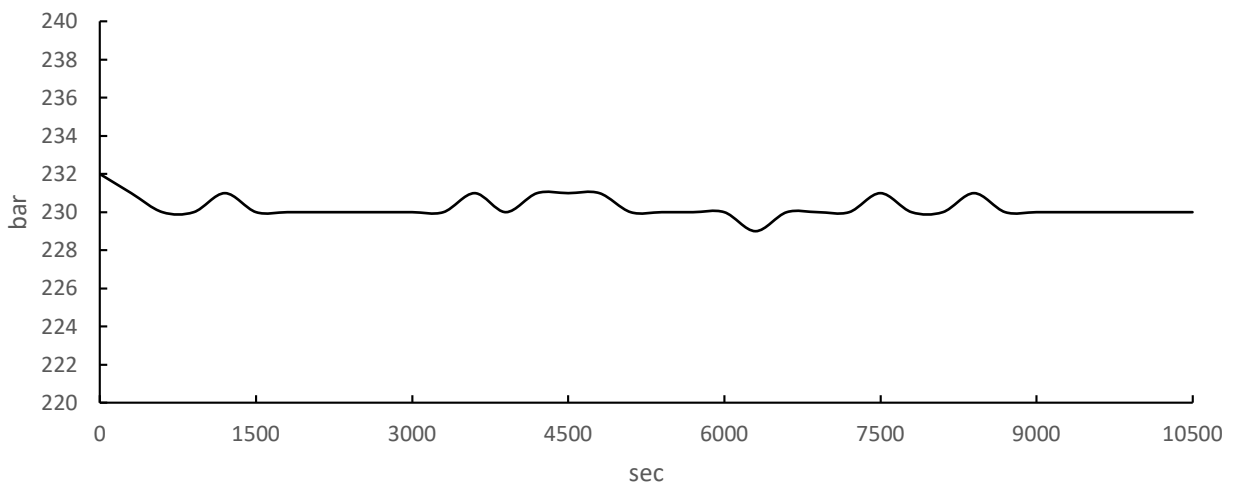


Grafico 27 Andamento delle pressione TEST 7

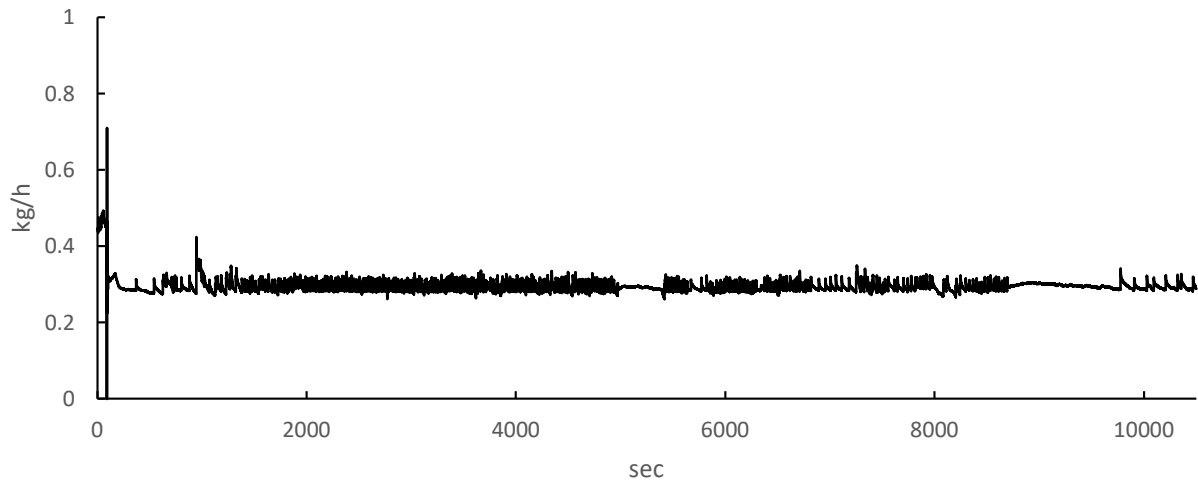


Grafico 28 Andamento della portata d'aria in ingresso TEST 7

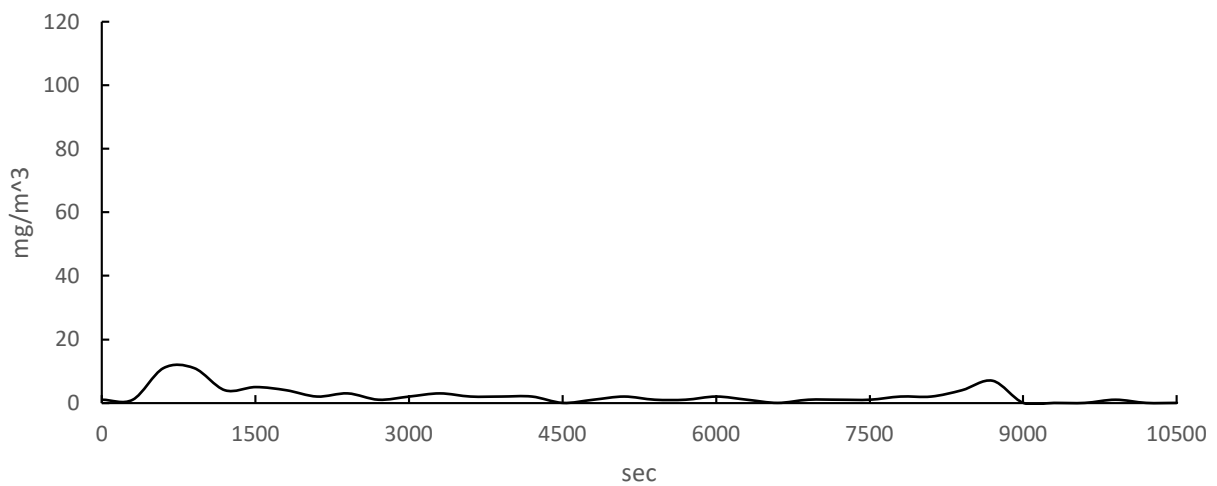


Grafico 29 Andamento della concentrazione di CO nei gas in uscita TEST 7

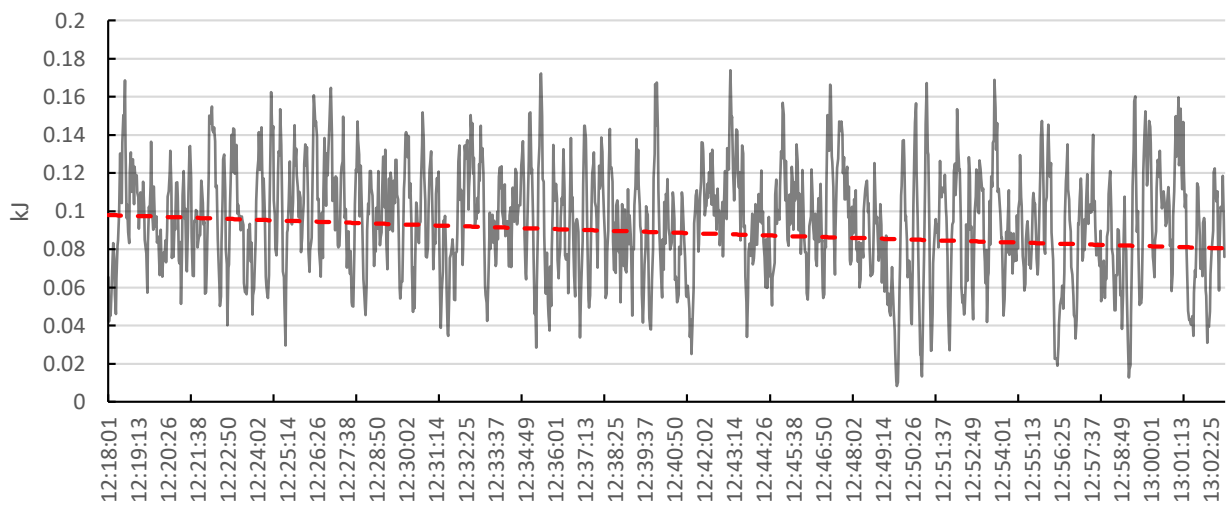


Grafico 30 Energia assorbita durante 45 minuti di pompaggio del percolato TEST 1

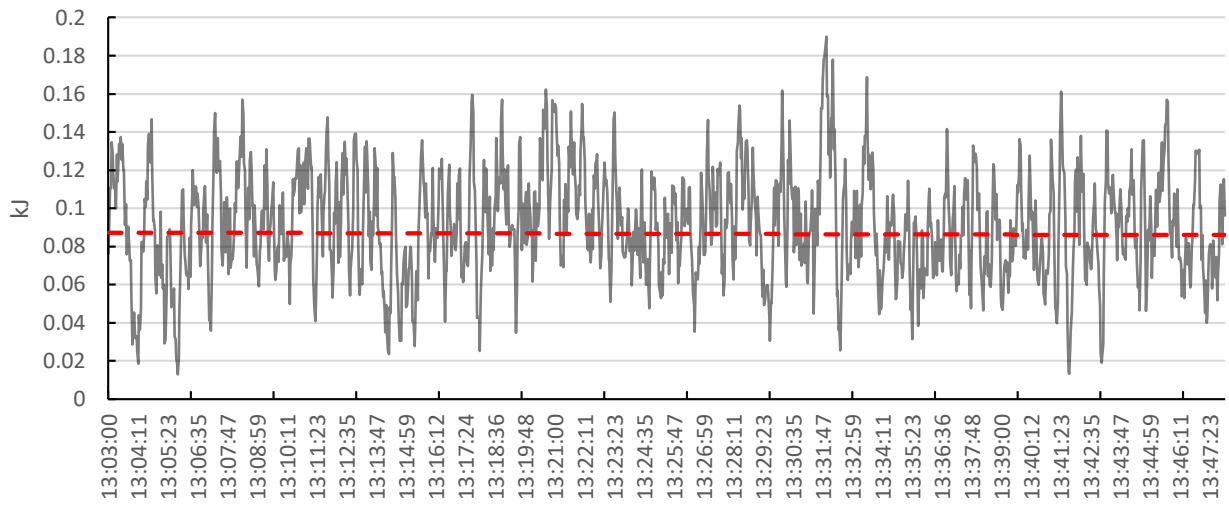


Grafico 31 Energia assorbita durante 45 minuti di pompaggio di acqua TEST 1

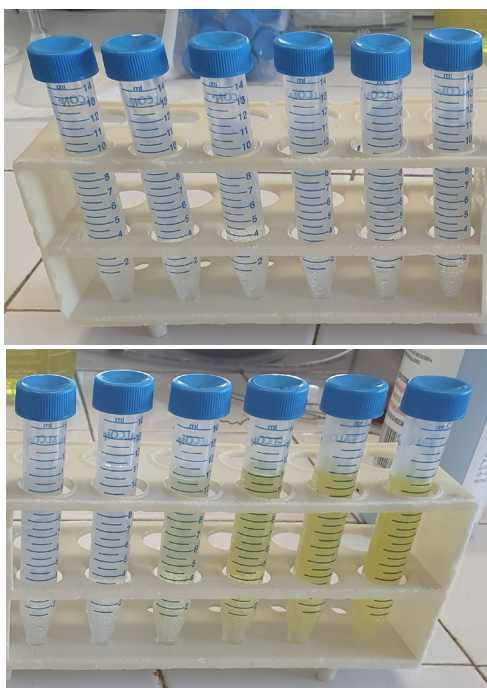
TEST 8

Per questo test è stato ridotto l'eccesso d'aria al 50% in modo da ridurre il consumo elettrico per il riscaldamento del reattore.

Tabella 13 Condizioni operative TEST 8

Durata [h]	P _m [bar]	T _{m,1} [°C]	T _{m,2} [°C]	Aria [kg/s]	Percolato [L/h]	Tempo di residenza [s]
2:08	230.64	475.44	481	0.27	0.24	115

Le temperature sono state generalmente inferiori rispetto alla prova precedente. Le condizioni operative sono rimaste stabili per la parte con percolato ma instabili durante quella con acqua. Ciò non ha consentito di comparare i consumi elettrici. La produzione di CO si è mantenuta bassa con un valore medio di 1.82 mg/m³ e l'analisi del TOC ha registrato valori instabili con abbattimenti tra il 98% e 99%, con campioni sporchi prelevati nelle fasi finali del test.



Campione	TOC [mg/L]	Abbattimento%
0	10000	
1	158	98.42
2	141.3	98.59
3	128.5	98.72
4	119.4	98.81
5	121.8	98.78
6	103.9	98.96
7	108.3	98.92
8	117.9	98.82
9	129.85	98.70
10	169.2	98.31
11	161.5	98.39
12	178.9	98.21
13	103.3	98.97
14	173.3	98.27

Figura 63 Campioni liquidi TEST 8 e valori TOC rilevati

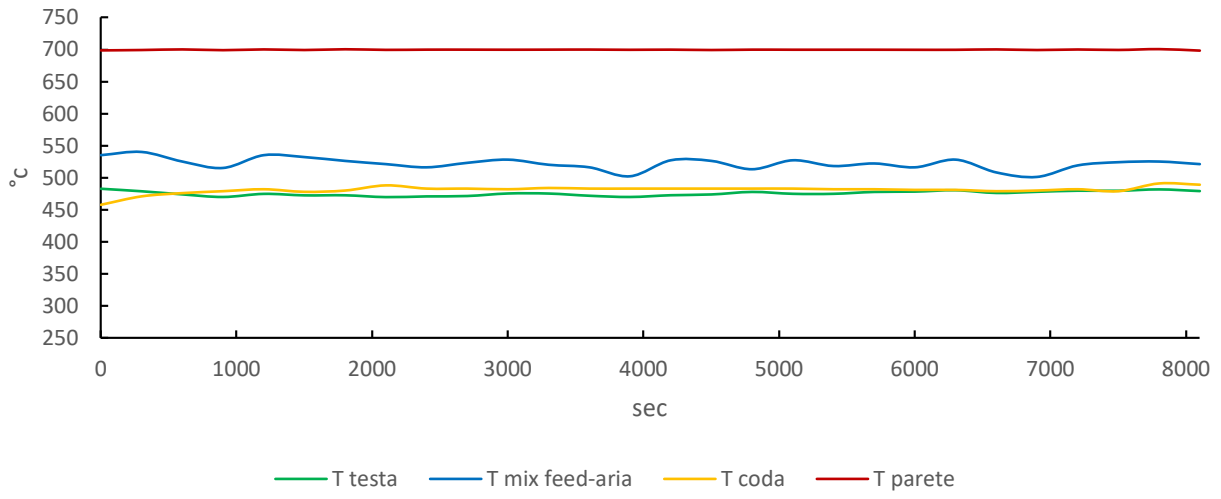


Grafico 32 Andamento delle temperature TEST 8

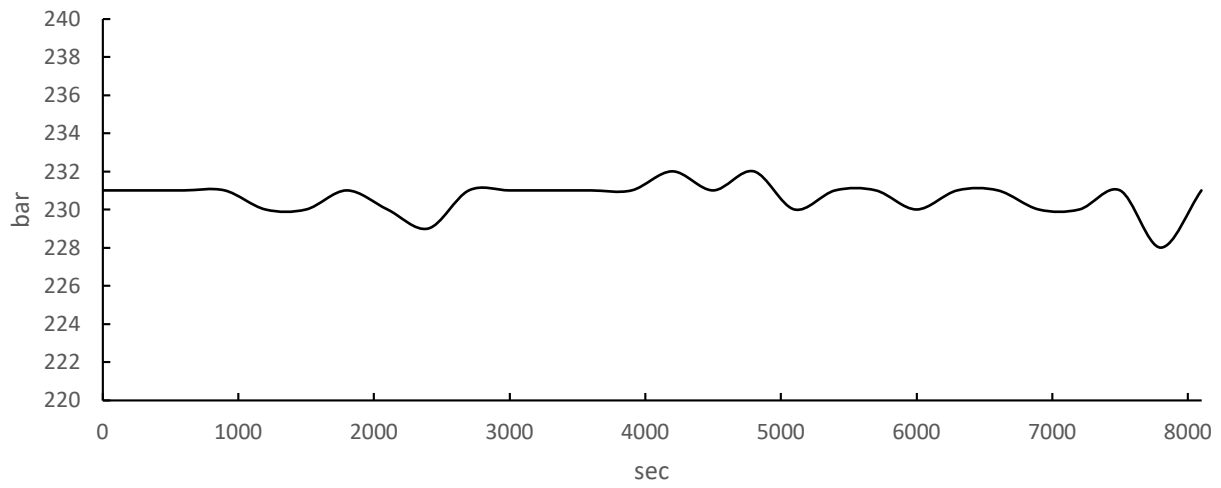


Grafico 33 Andamento delle pressione TEST 8

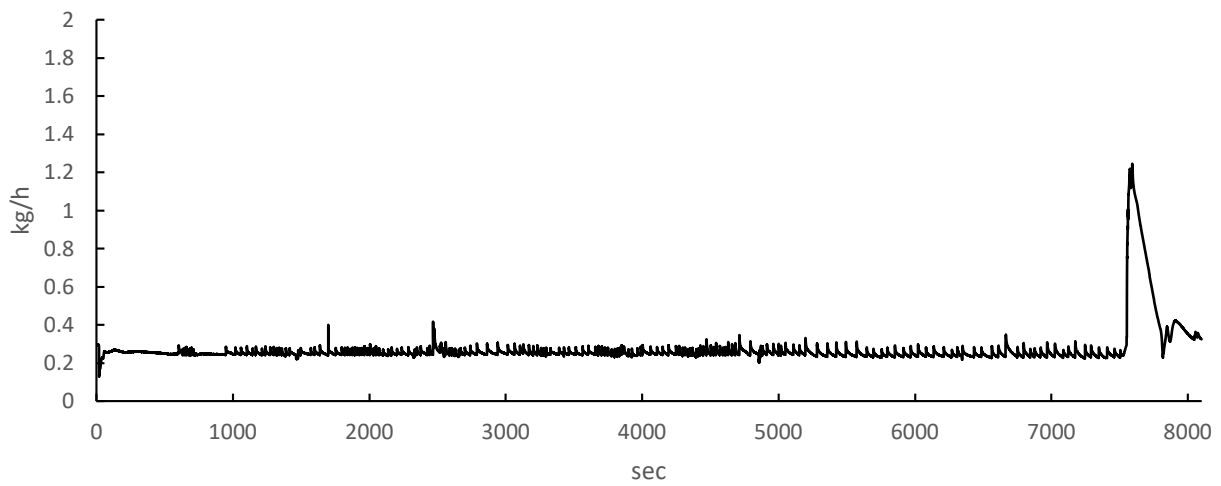


Grafico 34 Andamento della portata d'aria in ingresso TEST 8

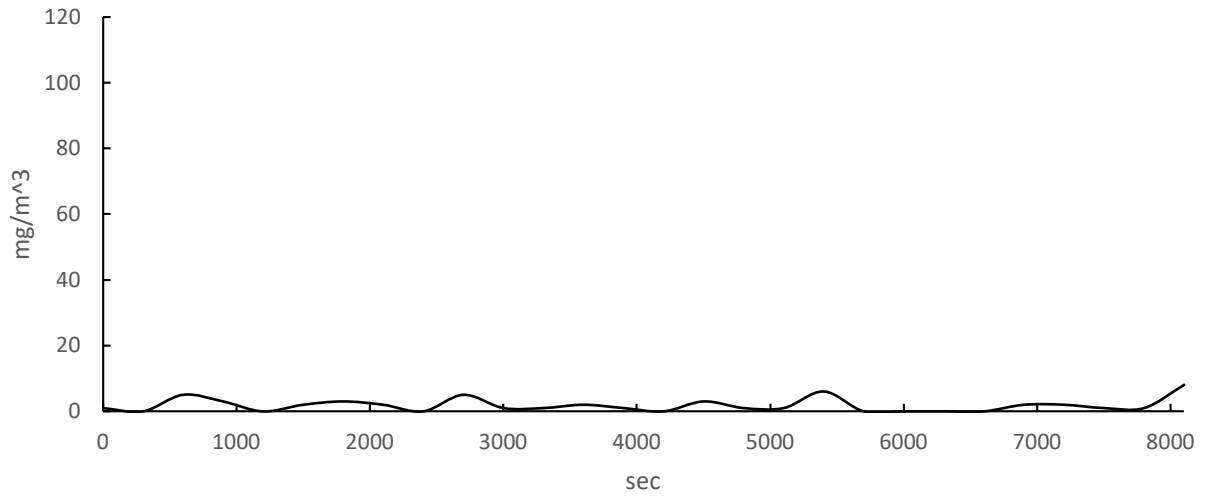


Grafico 35 Andamento della concentrazione di CO nei gas in uscita TEST 8

TEST 9

Questo test è stato condotto con condizioni operative particolari, tempo di residenza di 60 secondi ed eccesso d'aria del 5%, per esaminare i limiti del processo.

Tabella 14 Condizioni operative TEST 9

Durata [h]	P_m [bar]	$T_{m,1}$ [°C]	$T_{m,2}$ [°C]	Aria [kg/s]	Percolato [L/h]	Tempo di residenza [s]
1:00	230.85	473	519.69	0.4	0.53	60

La prova dalla breve durata di un'ora non è andata a buon fine a causa delle forti instabilità di regolazioni che hanno generato un'elevata produzione di CO, con valore medio di 42.31 mg/m^3 , e campioni liquidi prelevati sporchi. Per tali ragioni non si è proceduto ad analizzarli e ad effettuare il confronto dei dati di consumo elettrico.

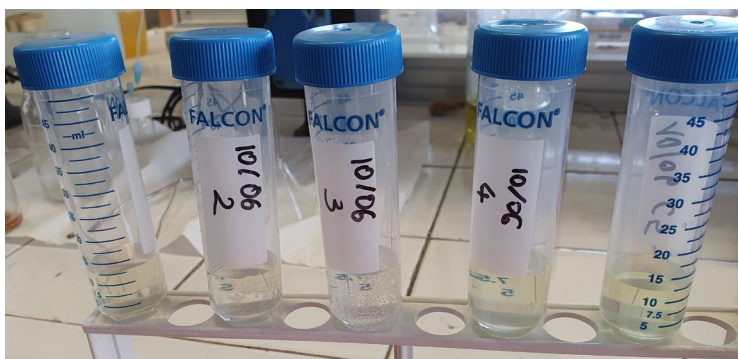


Figura 64 Campioni liquidi TEST 9

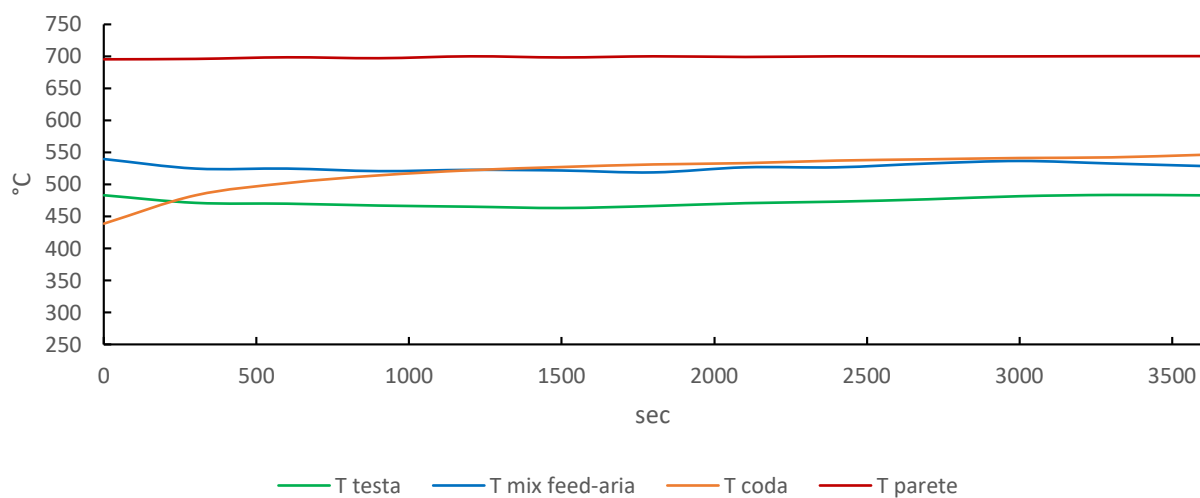


Grafico 36 Andamento delle temperature TEST 9

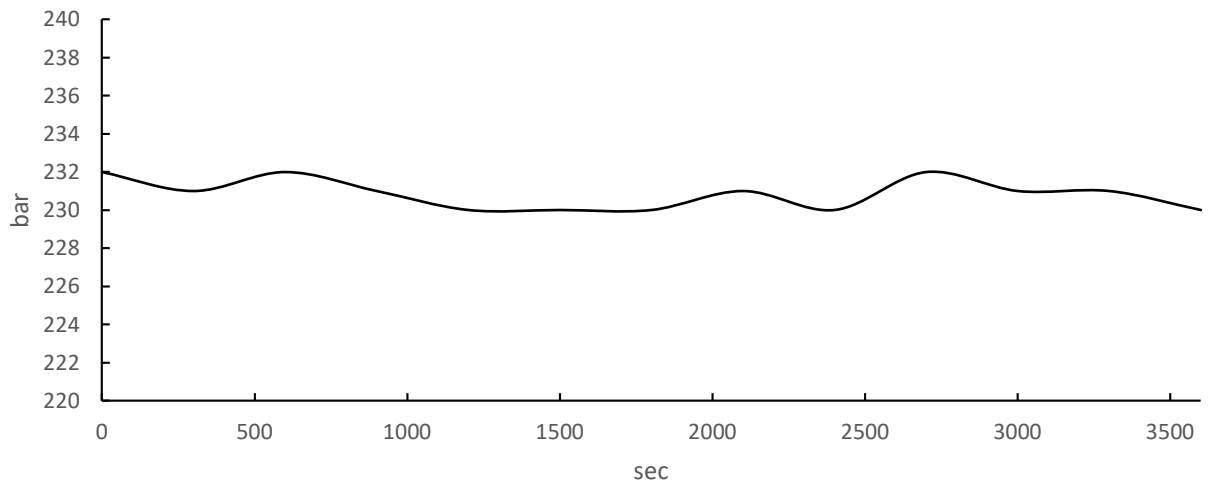


Grafico 37 Andamento delle pressione TEST 9

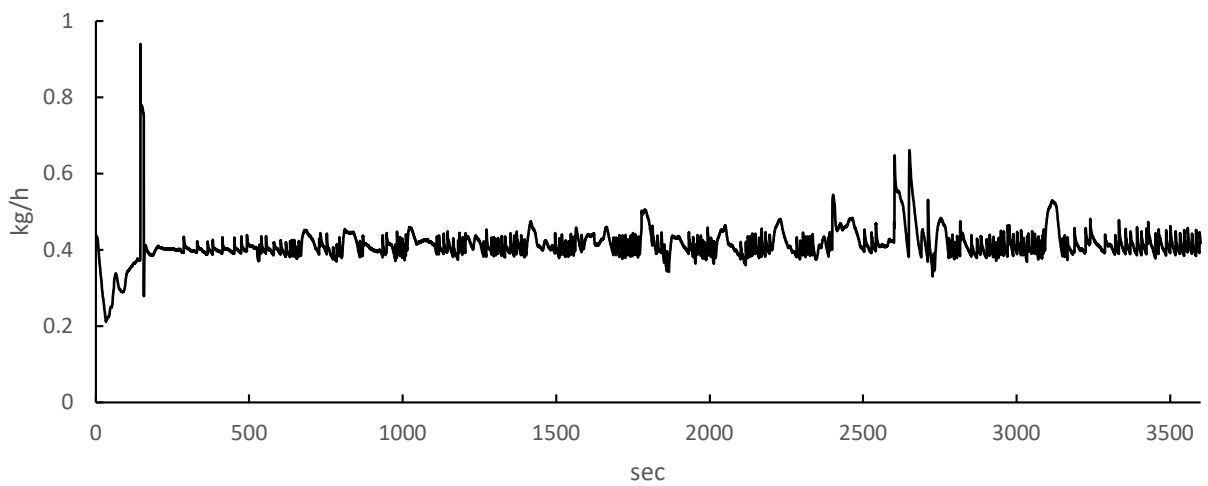


Grafico 38 Andamento della portata d'aria in ingresso TEST 9

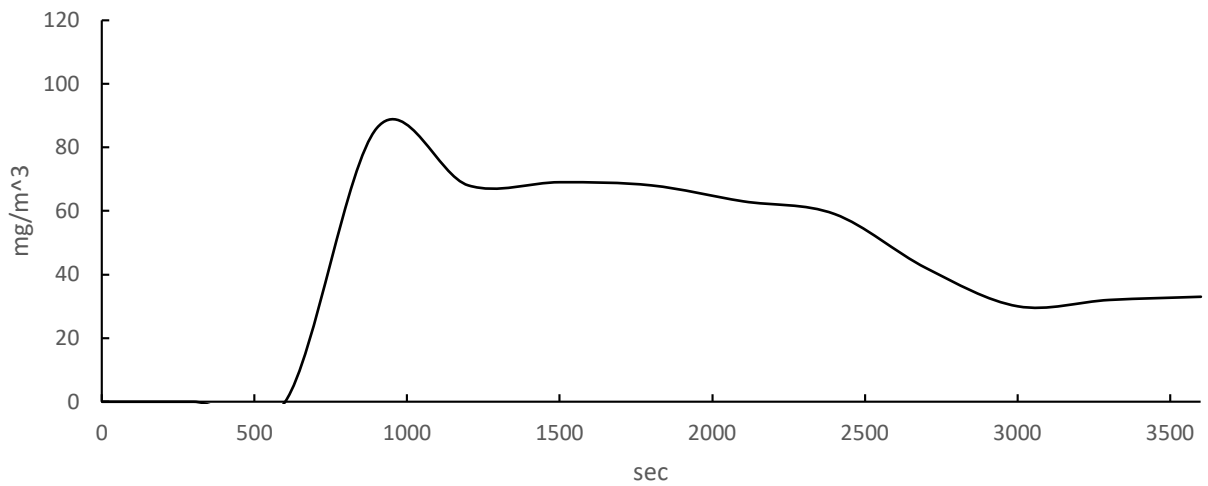


Grafico 39 Andamento della concentrazione di CO nei gas in uscita TEST 9

TEST 10

Per questa prova è stato scelto un eccesso d'aria del 10% e un tempo di residenza di 90 secondi.

Tabella 15 Condizioni operative TEST 10

Durata [h]	P _m [bar]	T _{m,1} [°C]	T _{m,2} [°C]	Aria [kg/s]	Percolato [L/h]	Tempo di residenza [s]
1:30	230.51	483.33	512.03	0.28	0.356	90

Le condizioni operative si sono mantenute stabili per i primi 40-45 minuti. Successivamente si è verificato un problema di regolazione che ha causato un abbassamento della temperatura di miscelazione e un aumento nella produzione di CO, con picchi di 46-48 mg/m³. Anche il TOC ha risentito di questa instabilità con un aumento in quella parte della prova e quindi una diminuzione di abbattimento fino al 95.12%. È stato effettuato un confronto parziale dei valori di consumo elettrico prendendo in considerazione gli intervalli di 30 minuti prima e dopo il cambio di alimentazione da percolato ad acqua. I risultati, visibili in Tabella 16, hanno mostrato un bilancio positivo di 0.014 kJ/ml.

Campione	TOC [mg/L]	Abbattimento%
0	10000	
1	98.04	99.02
2	106.7	98.93
3	93.43	99.07
4	175.4	98.25
5	487.8	95.12
6	291.2	97.09
7	218.7	97.81
8	263	97.37
9	226.2	97.74



Figura 65 Campioni liquidi TEST 10 e valori TOC rilevati

Tabella 16 Consumo energetico parziale e specifico TEST 10

	Partial consumption [kJ]	Specific consumption [kJ/ml]
Leachate (+air)	78.356	0.880
Water (+air)	79.567	0.894

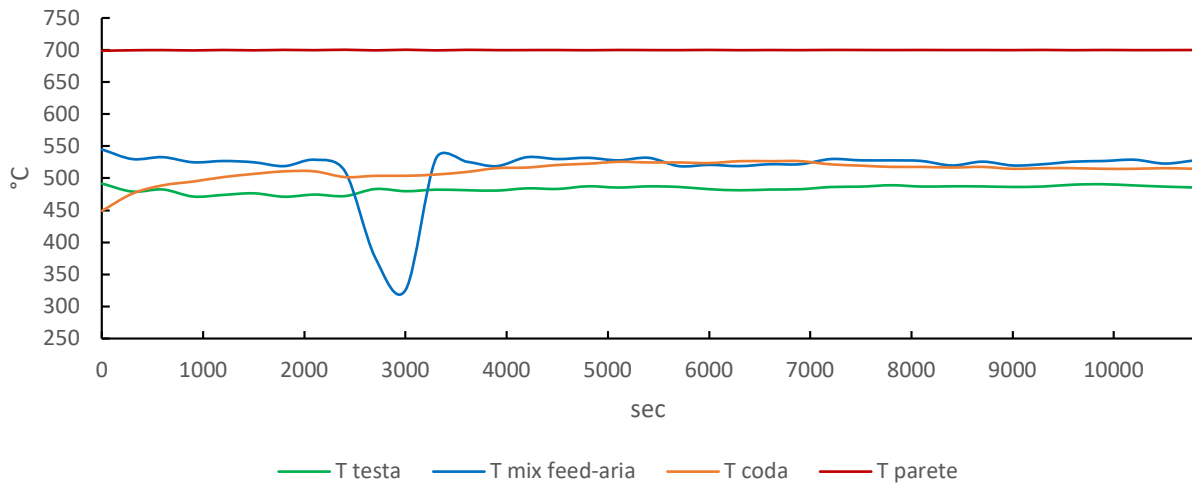


Grafico 40 Andamento delle temperature TEST 10

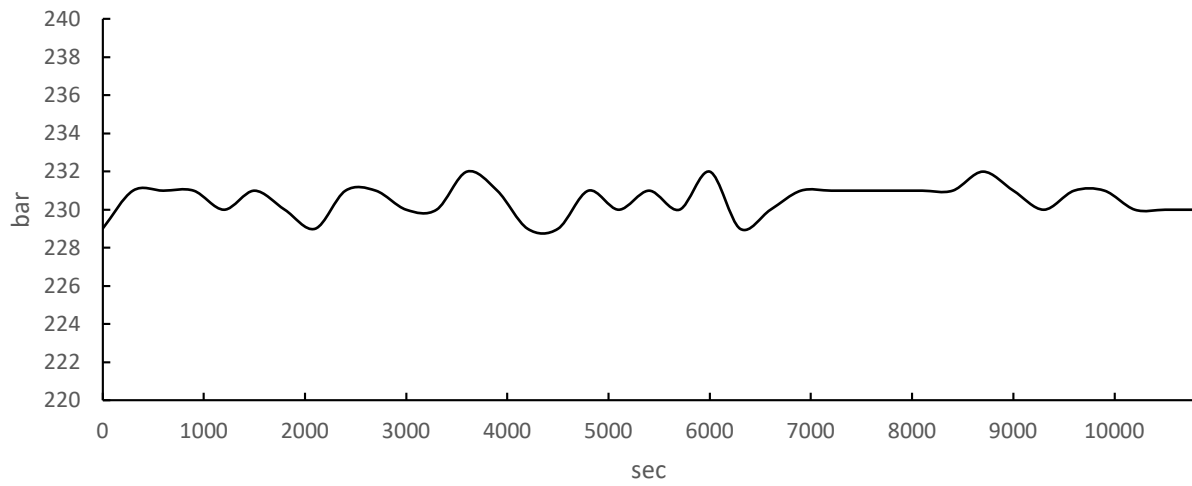


Grafico 41 Andamento delle pressione TEST 10

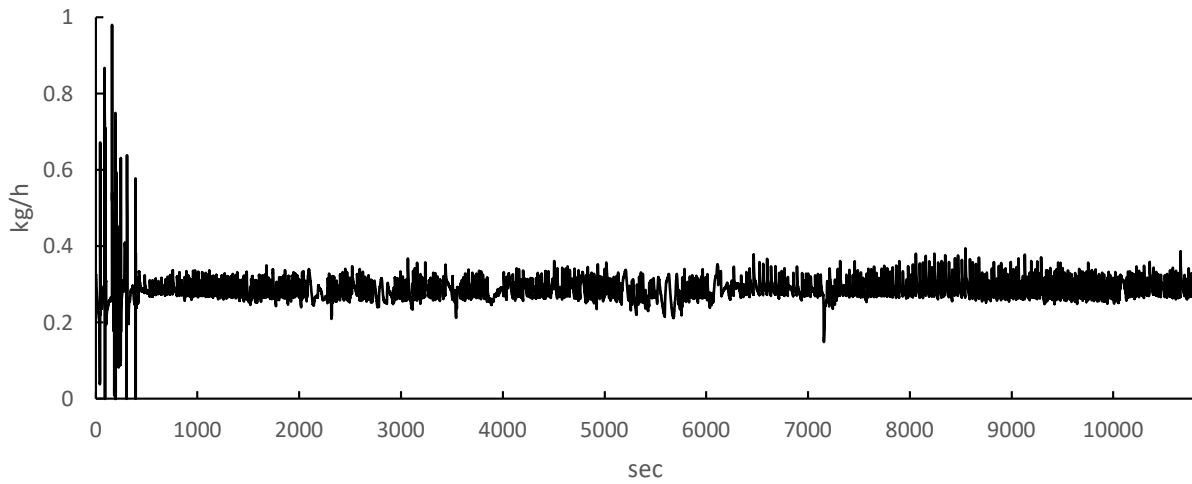


Grafico 42 Andamento della portata d'aria in ingresso TEST 10

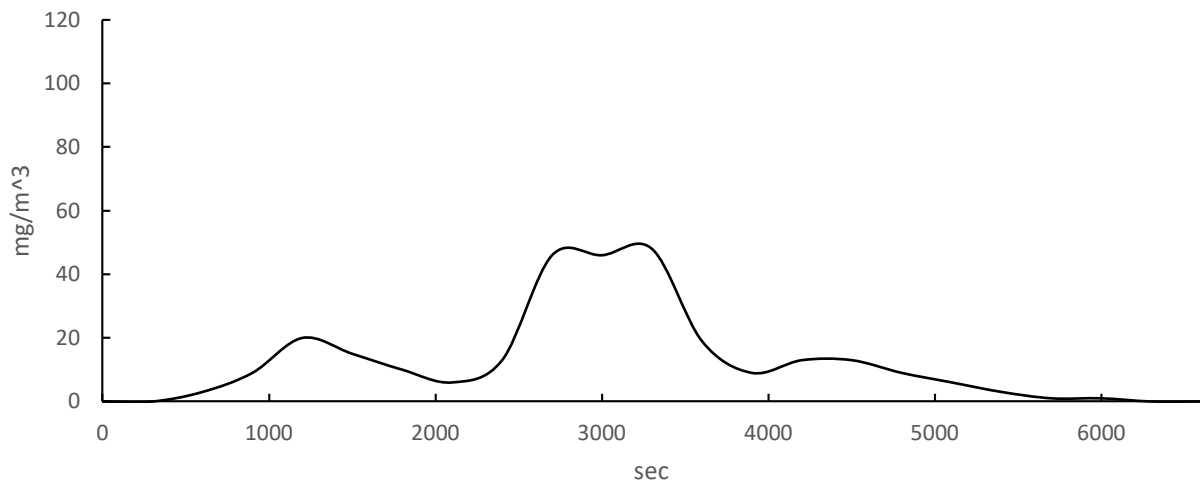


Grafico 43 Andamento della concentrazione di CO nei gas in uscita TEST 10

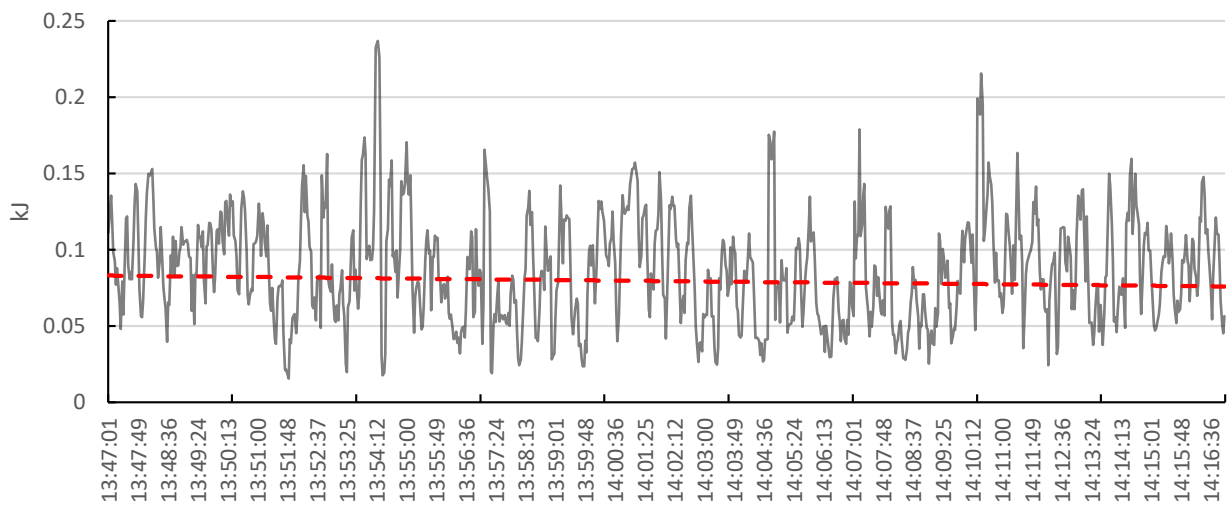


Grafico 44 Energia assorbita durante 30 minuti di pompaggio del percolato TEST 10

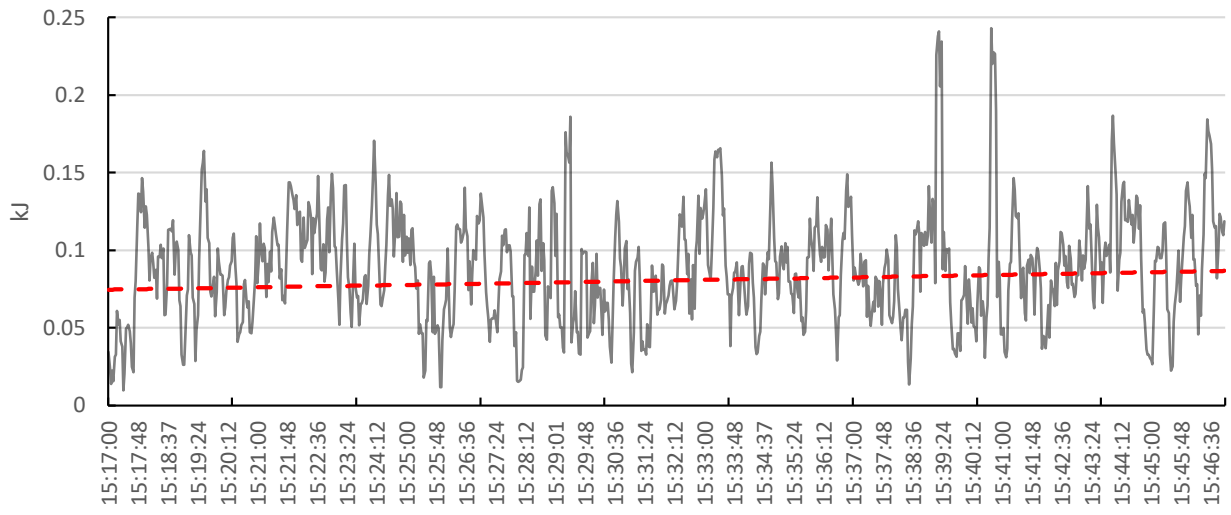


Grafico 45 Energia assorbita durante 30 minuti di pompaggio di acqua TEST 10

TEST 11

Questa prova è stata effettuata alle stesse condizioni operative di quella precedente cercando di evitare i problemi di regolazione.

Tabella 17 Condizioni operative TEST 11

Durata [h]	P _m [bar]	T _{m,1} [°C]	T _{m,2} [°C]	Aria [kg/s]	Percolato [L/h]	Tempo di residenza [s]
1:30	230.19	489.7	512.92	0.28	0.34	90

Sono stati raggiunti risultati migliori mantenendo una buona stabilità delle condizioni operative e della regolazione. La produzione di CO, inizialmente crescente, si è mantenuta su valori bassi. I valori di TOC ha registrato un andamento irregolare ma caratterizzato da elevati abbattimenti con una media di 99.07%.

Campione	TOC [mg/L]	Abbattimento%
0	10000	
1	95.85	99.04
2	132.1	98.68
3	76.19	99.24
4	66.86	99.33
5	53.28	99.47
6	50.93	99.49
7	37.07	99.63
8	64.85	99.35
9	129.7	98.70
10	151	98.49
11	165.3	98.35
12*	70.93	99.29



Figura 66 Campioni liquidi TEST 11 e valori TOC rilevati

I dati sul consumo sono stati analizzati ottenendo i valori di consumo totale e specifico riportati in Tabella 18, con un bilancio positivo di 0.024 kJ/ml.

Tabella 18 Consumo energetico parziale e specifico TEST 11

	Partial consumption [kJ]	Specific consumption [kJ/ml]
Leachate (+air)	486.602	0.954
Water (+air)	498.782	0.978

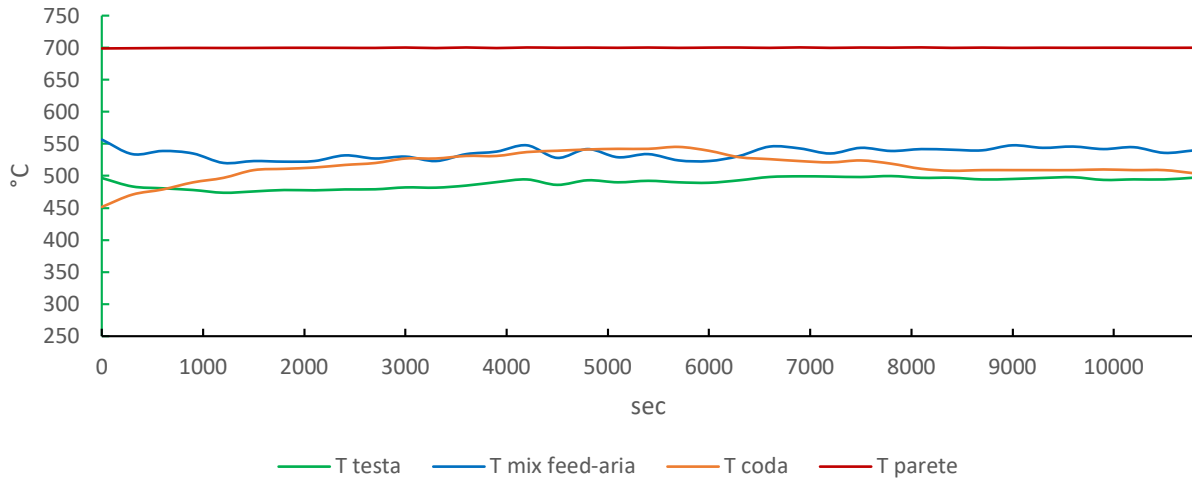


Grafico 46 Andamento delle temperature TEST 11

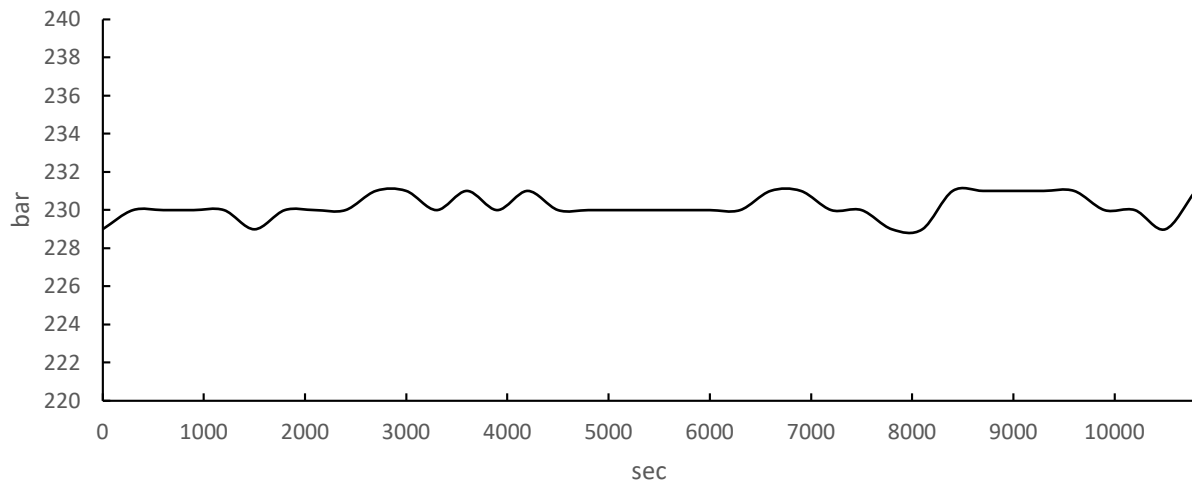


Grafico 47 Andamento delle pressione TEST 11

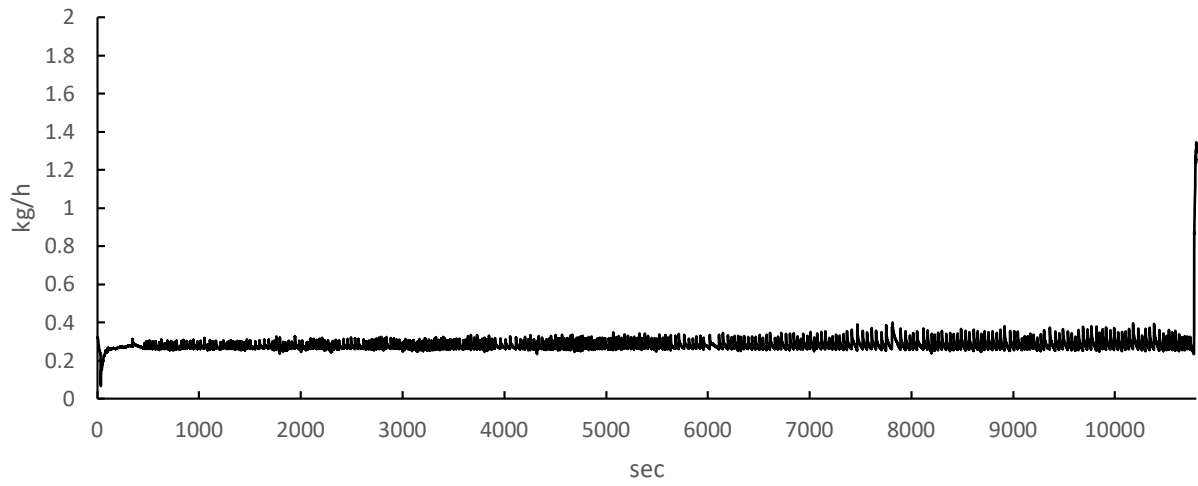


Grafico 48 Andamento della portata d'aria in ingresso TEST 11

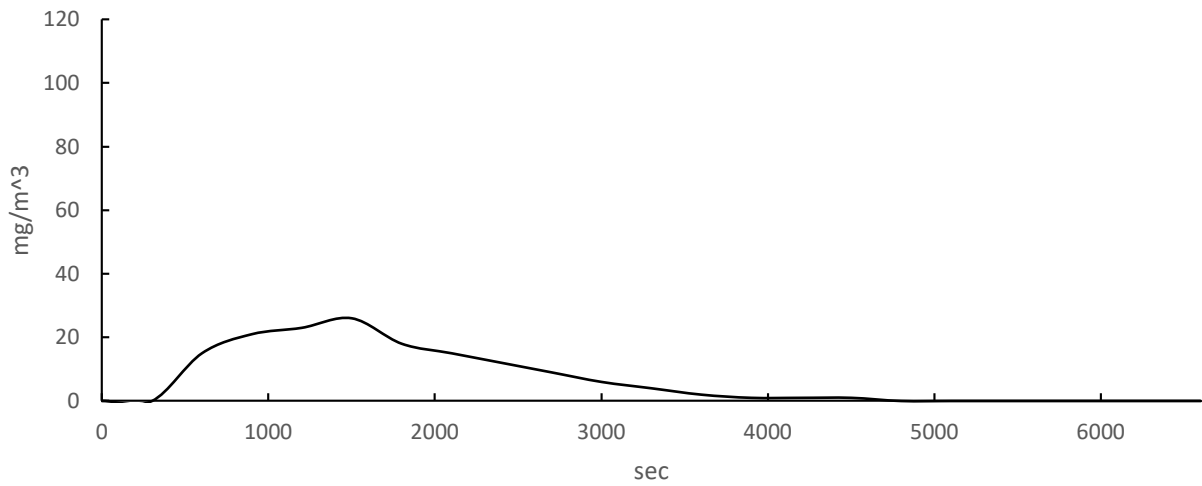


Grafico 49 Andamento della concentrazione di CO nei gas in uscita TEST 11

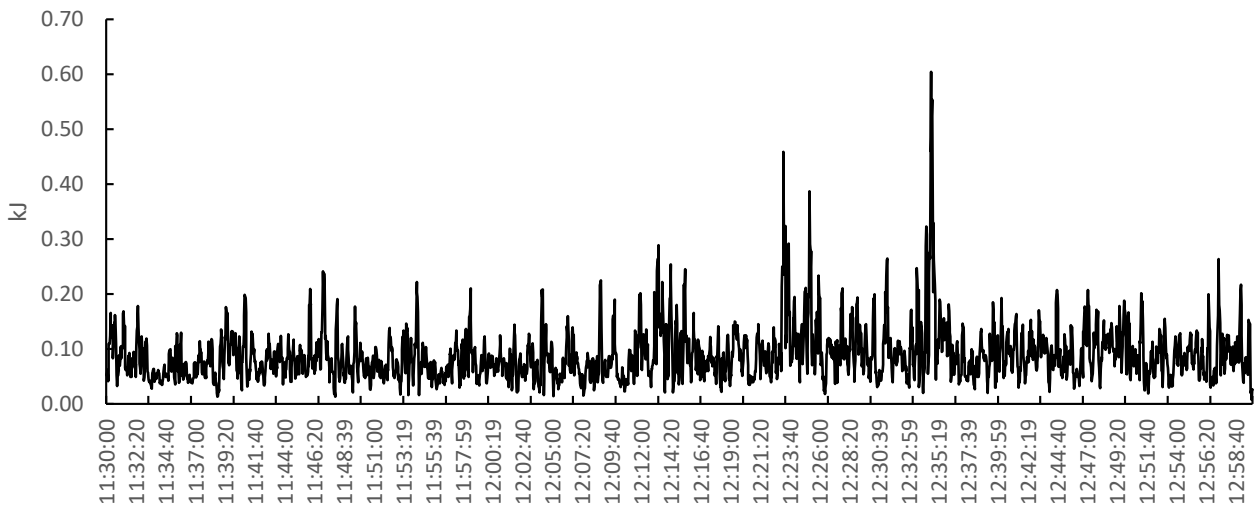


Grafico 50 Energia assorbita durante 90 minuti di pompaggio del percolato TEST 11

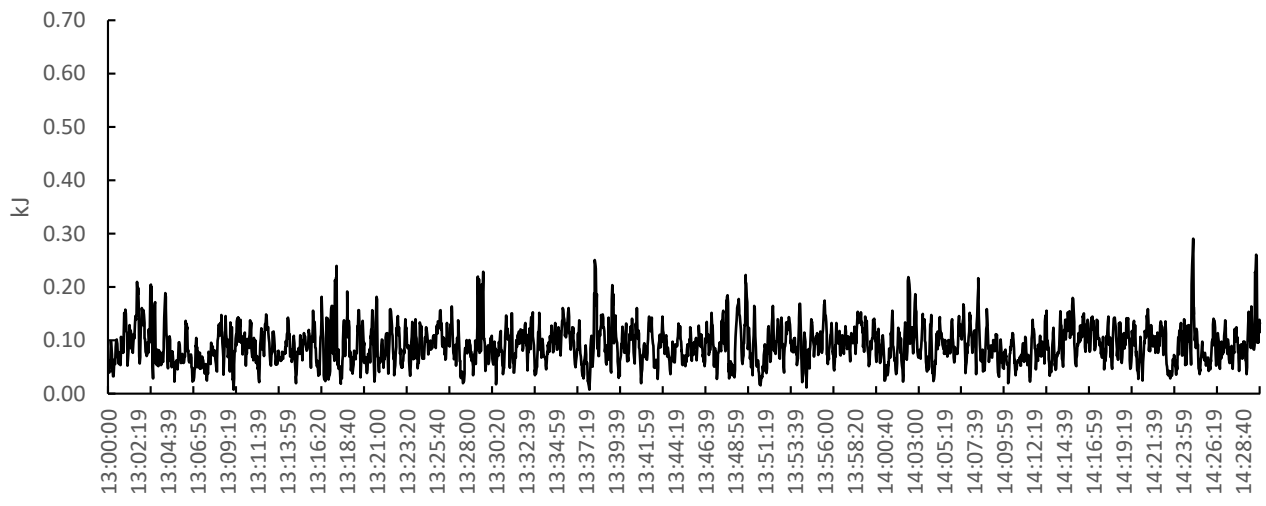


Grafico 51 Energia assorbita durante 90 minuti di pompaggio di acqua TEST 11

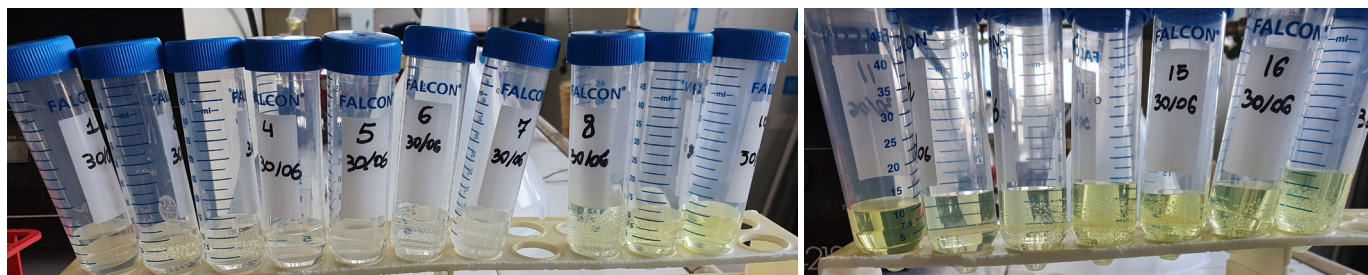
TEST 12

Questo test dalla lunga durata è stato condotto solamente con percolato per trovare un punto stazionario nel consumo elettrico del sistema di riscaldamento.

Tabella 19 Condizioni operative TEST 12

Duration [h]	P _{avg} [bar]	T _{avg,top} [°C]	T _{avg,bottom} [°C]	Air [kg/s]	Leachate [L/h]	Residence time [s]
3:00	231.39	484.08	508.59	0.27	0.375	90

Le condizioni operative son state leggermente instabili con un'interruzione a 1:40 h per svuotare il separatore in fase di saturazione nonostante la continua regolazione ed i prelievi dei campioni. La temperatura di miscelazione ha registrato degli abbassamenti mentre la pressione è stata lievemente crescente. La produzione di CO è stata irregolare con due picchia di 86 mg/m³ e 116 mg/m³. I valori TOC hanno avuto un andamento crescente e quindi un abbattimento decrescente da 98.04% a 93.78%. Il consumo elettrico apparentemente sembra stabilizzarsi molto lentamente ma i problemi riscontrati non hanno permesso di stimare un valore preciso.



Campione	TOC [mg/L]	Abbattimento%
0	10000	
1	272.7	97.27
2	212.8	97.87
3	196.1	98.04
4	281.3	97.19
5	363.9	96.36
6	343.9	96.56
7	381.1	96.19
8	317.1	96.83
9	340.4	96.60
10	473.8	95.26
11	621.6	93.78
12	342.5	96.58

Figura 67 Campioni liquidi TEST 12 e valori TOC rilevati

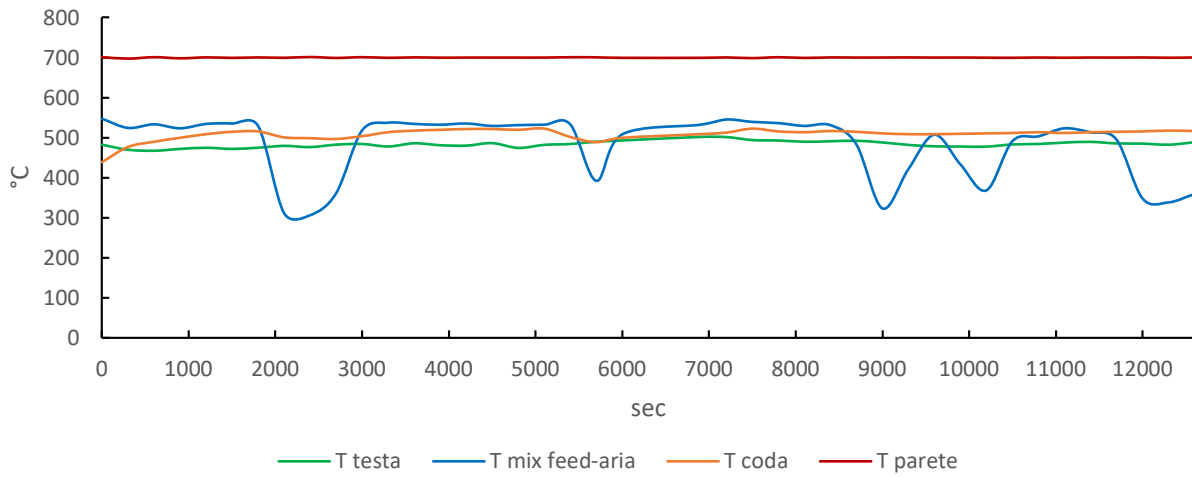


Grafico 52 Andamento delle temperature TEST 12

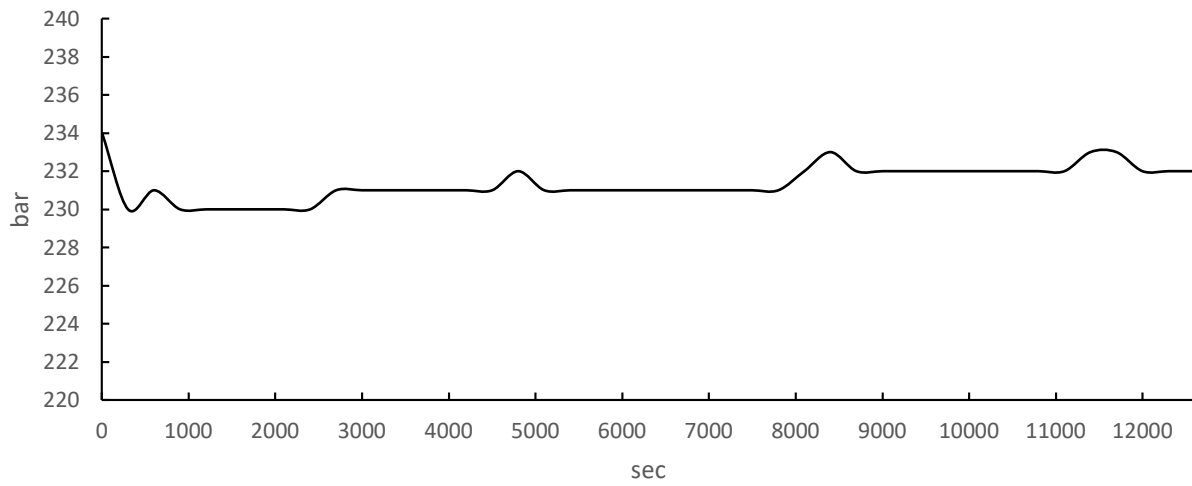


Grafico 53 Andamento delle pressione TEST 12

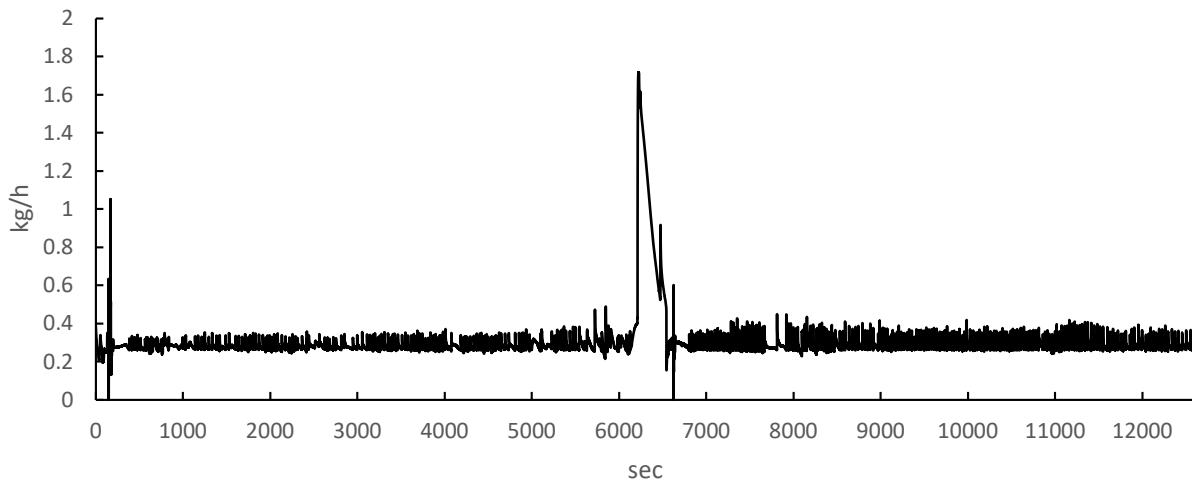


Grafico 54 Andamento della portata d'aria in ingresso TEST 12

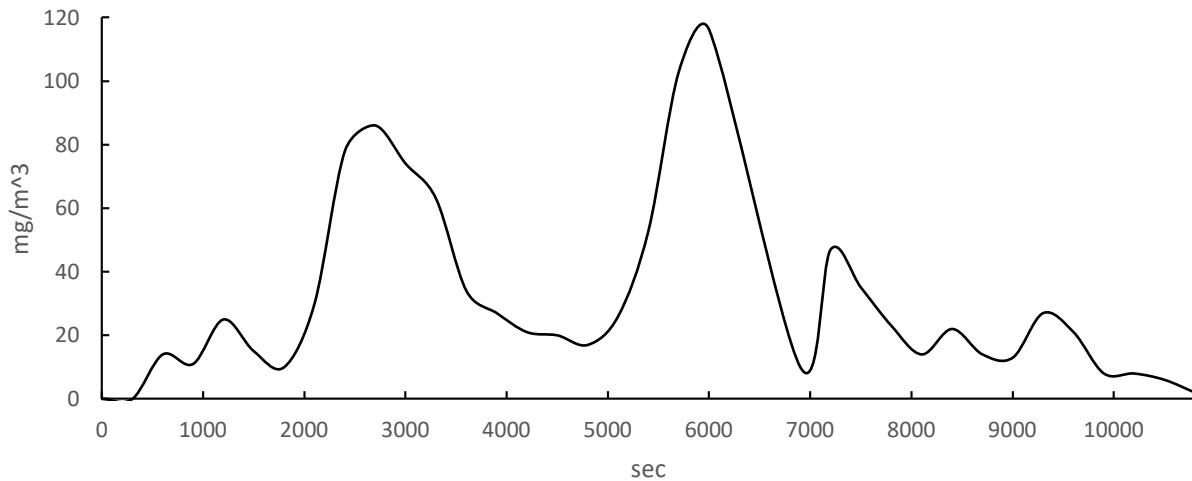


Grafico 55 Andamento della concentrazione di CO nei gas in uscita TEST 12

3.3. Valutazioni finali test SCWO

In relazione allo sversamento dell'effluente liquido in uscita dal processo di ossidazione in acqua supercritica, la legislazione europea ed italiana (Decreto Legislativo n°152/2006; Tabella 3 dell'allegato 5, parte III[^]) regola lo scarico delle acque industriali sull'abbattimento del COD, per stabilire se smaltire direttamente nelle acque superficiali ($COD < 160 \text{ mg/L}$) o nella rete fognaria ($COD < 500 \text{ mg/L}$). Sarebbe inoltre necessario monitorare altri parametri come la presenza di metalli e composti ammoniacali. Nel caso studio del trattamento di percolato è possibile risalire al COD approssimativo dalla misura del TOC tramite la relazione $COD = 2.99 * TOC + 7.25$ (Dubber and Gray 2010). Si ottiene quindi un valore di COD accettabile con un $TOC < 164.8 \text{ mg/L}$, che equivale ad un abbattimento medio superiore al 98.35% per il percolato con $COD = 10000 \text{ mg/L}$ e abbattimento medio superiore al 98.78% per il percolato con $COD = 13500 \text{ mg/L}$. Tali valori sono stati raggiunti soprattutto nella seconda sessione ad eccezione di alcuni casi in cui si sono presentate delle instabilità. Le criticità riscontrate riguardano principalmente le dimensioni dei tubi utilizzati e le caratteristiche del reattore. I tubi in esame hanno un diametro esterno di 6.35 mm e spessore di 1.78 mm, caratterizzati da una pressione di esercizio di 1160 bar a 427 °C, vengono utilizzati per sfruttare le connessioni di tipo *cone and thread*, adatte per alte temperature e pressioni, di cui è dotato il reattore. Questi tubi sono utilizzati per collegare il reattore al sistema di raffreddamento e sono soggetti ad

ostruzione con il residuo solido che si accumula in punti critici aderendo alle pareti. Inoltre il volume ridotto del reattore obbliga a lavorare a basse portate con la mancanza di un regime turbolento che accentua il problema del plugging. Con l'intento di superare le criticità descritte è stato progettato un nuovo reattore, descritto in dettaglio nel prossimo capitolo, caratterizzato da volume interno e foro di uscita maggiori in modo da poter sfruttare portate e tubi adeguati all'instaurarsi di un moto turbolento che mitighi la deposizione del residuo solido. Inoltre potrebbe essere utile aggiungere un volume di raccolta subito dopo il reattore in modo da accumulare tale residuo sfruttando la minore densità del fluido in uscita in fase subcritica.

3.4. Reattore SCWO migliorato (Archimede S.r.l.)

Dopo i problemi di perdite riscontrati con il reattore HPV500, è stato progettato e costruito in collaborazione con Archimede S.r.l. (Caltanissetta – Italia) un nuovo reattore, visibile in Figura 68, con il medesimo volume interno e diametro esterno in modo da poter essere inserito agevolmente nel sistema di riscaldamento del reattore danneggiato.

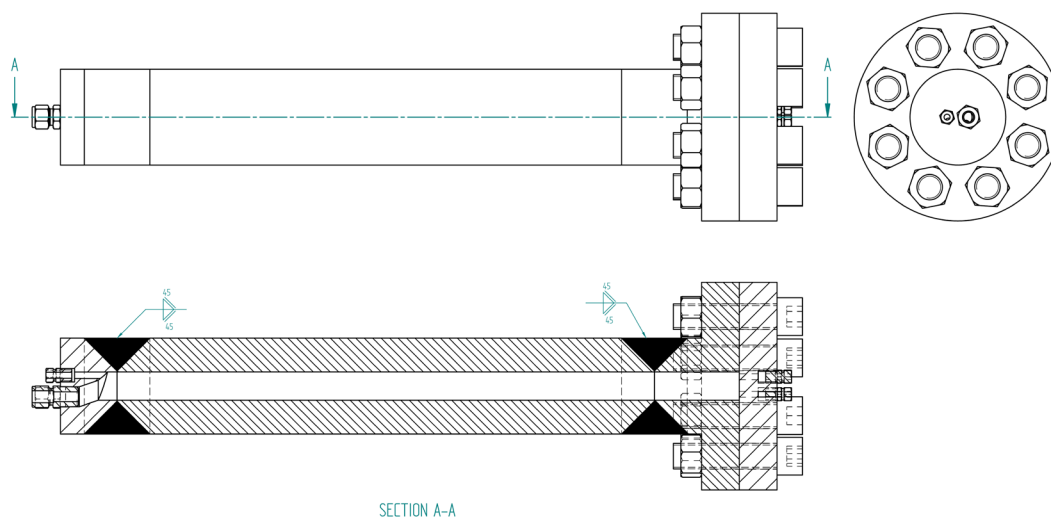


Figura 68 Nuovo reattore di ossidazione in acqua supercritica

Interamente composto da Inconel 625, questo nuovo reattore non possiede più i sistemi di chiusura con dado e tappo conico ma ha un fondo saldato dove sono presenti i fori di uscita e quello per la termocoppia, mentre nella parte superiore è stata saldata una testa flangiata con i due fori d'ingresso e quello per collegare trasduttore di pressione e valvola di sicurezza. Sia ingressi che fori per la misura di pressione e temperatura sono di tipo NPT 1/4", mentre il foro di uscita è NPT 1/2".

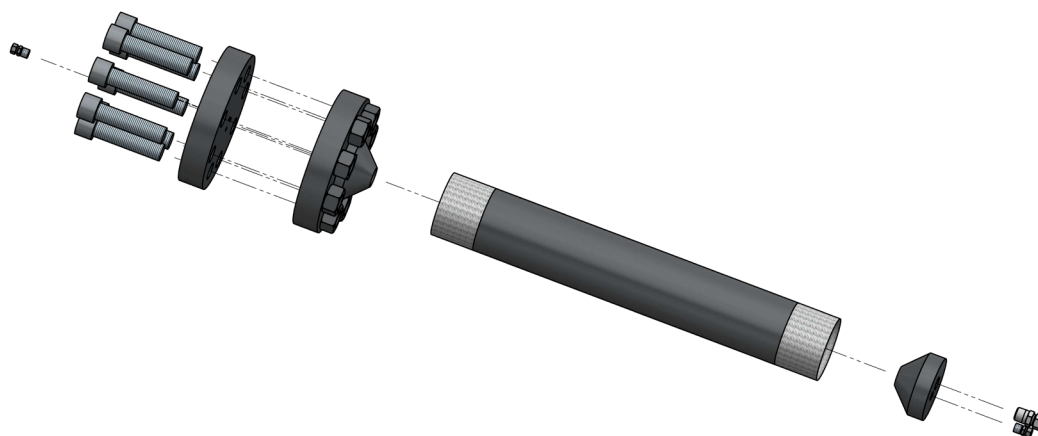


Figura 69 Elementi costruttivi del nuovo reattore di ossidazione in acqua supercritica

Prima di iniziare una nuova campagna sperimentale sono state effettuate delle prove di tenuta che hanno evidenziato delle perdite nei raccordi utilizzati esposti alle elevate temperature. Utilizzando degli adattatori da NPT a connessione doppia ferula si è notato come la tenuta di quest'ultima parte sia molto influenzata dalla temperatura a cui è esposta. Si prevede quindi di sostituire tali connessioni con degli adattatori a maggiore tenuta da NPT a connessione conica e filettata da 20000 psi.

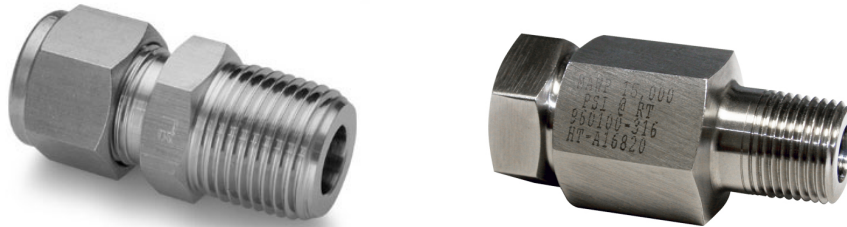


Figura 70 Adattatore a doppia ferula (a sinistra) da sostituire con adattatore conico e filettato (a destra)

Tabella 20 Condizioni operative del nuovo reattore

DESIGN DATA	
Design Pressure	34 MPa
Design Temperature (shell)	800 °C
Design Temperature (top/bottom)	650 °C
Hydrostatic test Pressure	61.2 MPa
Working Pressure	24.5 MPa
Working Temperature	600 °C
Material	Inconel 625



Figura 71 Fasi di installazione del nuovo reattore nel sistema di controllo del vecchio reattore HPV500

4. Analisi del ciclo di vita di un impianto SCWO pilota

L'esperienza accumulata nei test di laboratorio in aggiunta alle nozioni apprese dalla letteratura nel campo dell'ossidazione in acqua supercritica hanno caratterizzato la progettazione di un impianto pilota per il trattamento di reflui; in particolare verrà presa in esame una miscela di percolato e fanghi. La scelta sulla tipologia di reattore è ricaduta su quello tubolare multi iniezione affiancato da sistemi di recupero del calore.

4.1. Descrizione del processo

L'impianto si propone di processare rifiuti appartenenti alla categoria CER 19.00.00 "Rifiuti prodotti da impianti di trattamento dei rifiuti, impianti di trattamento delle acque reflue fuori sito, nonché della potabilizzazione delle acque e dalla sua preparazione per uso industriale". Oltre al percolato, già introdotto nei capitoli precedenti, possono essere trattati fanghi derivati da processi di depurazione e di digestione. Questi possono essere miscelati per ottenere un refluo con un contenuto organico tale da ridurre l'apporto energetico esterno sfruttando l'apporto esotermico della reazione con il sistema a regime. Tale miscelazione sarebbe consentita dal D.Lgs n°152/2006 in quanto i rifiuti considerati rientrano fra quelli non pericolosi. Inoltre l'impianto rientra tra i sistemi sperimentali normati dall'art. 211 caratterizzati da una portata inferiore a 5 ton/giorno. Come mostrato nel BFD in Figura 72 e più

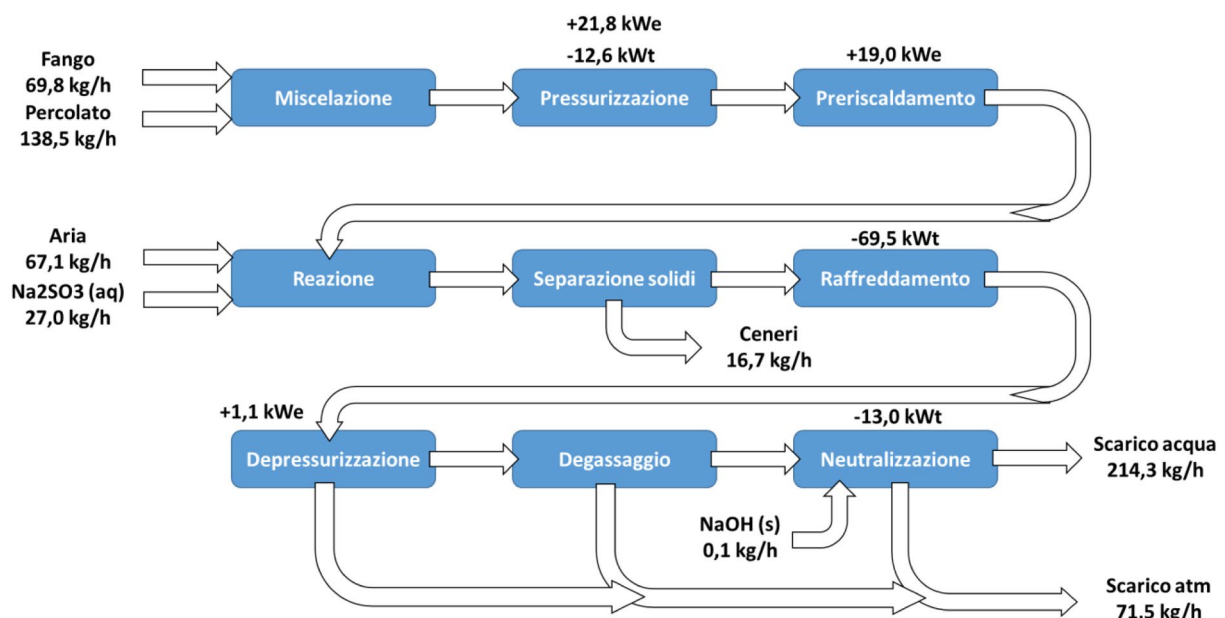


Figura 72 BFD dell'impianto pilota per l'ossidazione di percolato e fanghi in acqua supercritica

in dettaglio nel P&ID in Figura 74, l'impianto prevede un serbatoio agitato per la miscelazione e conseguente pressurizzazione tramite opportuna pompa per poi entrare all'interno del reattore, previo preriscaldamento. Qui la materia organica viene ossidata tramite l'immissione di aria pressurizzata con un compressore e nella fase finale l'eccesso di ossidante viene rimosso mediante l'iniezione di una soluzione acquosa con Na_2SO_3 . Il calore della corrente in uscita viene utilizzato per preriscaldare quella in ingresso mediante scambiatori a doppio tubo del tipo "hair pin" che sfruttano dei circuiti chiusi in cui circola un fluido termovettore, in questo caso dell'olio diatermico, mediante opportune pompe resistenti alle alte temperature. Dopo essere stato parzialmente raffreddato, il fluido attraversa dei separatori ciclonici dove avviene la rimozione di buona parte dei solidi ancora insolubili a quelle condizioni operative. In uscita il fluido attraversa un'ulteriore sezione di recupero termico tramite scambiatori prima di essere convogliato ad un separatore gas/liquido ad alta pressione. L'effluente liquido viene poi convogliato verso un serbatoio di neutralizzazione con NaOH per regolare il pH ed un successivo sistema di filtrazione dei solidi generati in quest'ultima fase per poi essere scaricato nella rete fognaria secondo le specifiche del D.Lgs n°152/2006. Anche l'effluente gassoso, contenente esclusivamente azoto, biossido di carbonio e vapore acqueo, può essere scaricato in

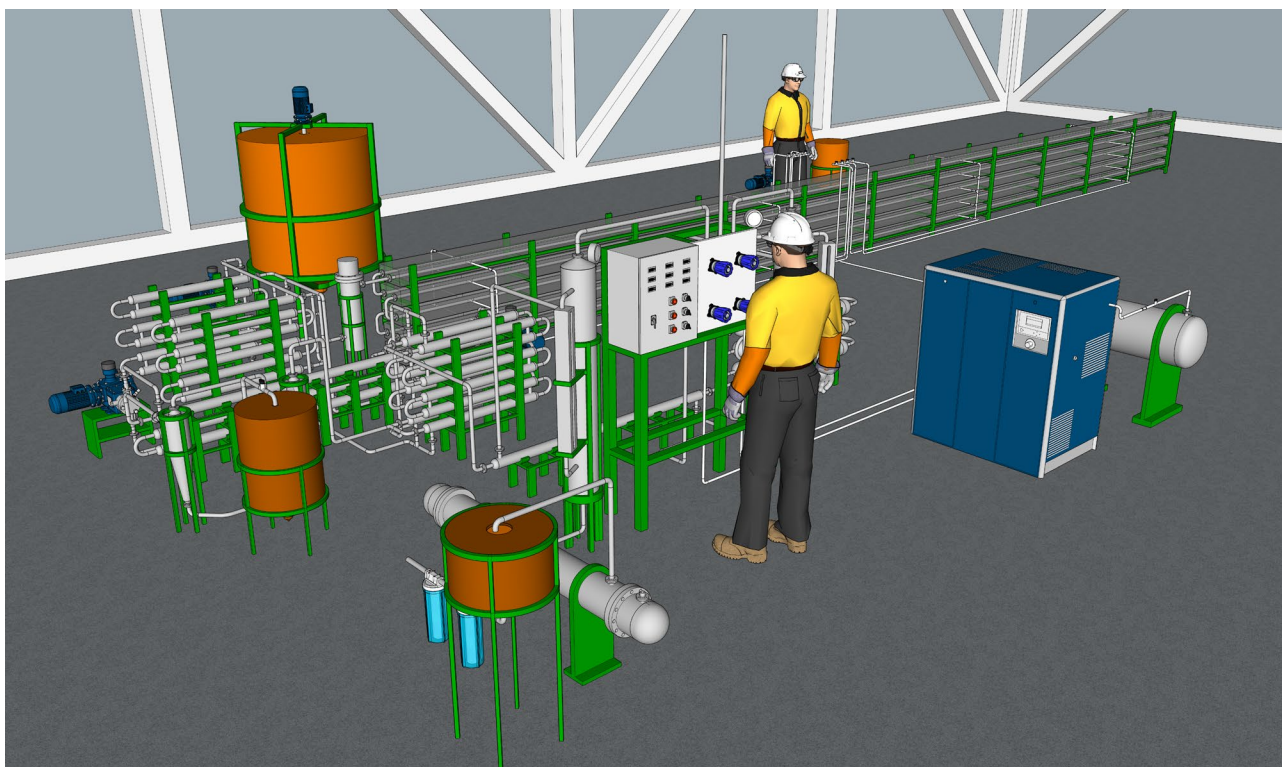


Figura 73 Modello tridimensionale del layout d'impianto

atmosfera rispettando i parametri di emissioni previsti dalla legge. In Figura 73 è mostrata una ricostruzione dell'impianto pilota descritto e in Tabella 21 è riportato un bilancio di materia.

Tabella 21 Bilancio di materia impianto pilota SCWO

		Portata kg/h	Composizione %wt
INGRESSI	FANGO	69.8	composizione fornita da RAP spa
	PERCOLATO	138.5	composizione fornita da RAP spa
	ARIA	67.1	79.1% N ₂ ; 20.9% O ₂
	NA ₂ SO ₃	27	40% Na ₂ SO ₃ ; 60% H ₂ O
	NAOH	0.1	100% NaOH
	TOTALE	302.5	
USCITE	VENT	71.5	69.6% N ₂ ; 24.1% CO ₂ ; 6.3% H ₂ O
	DRAIN	214.3	99.9% H ₂ O; ~0.1% sali misti
	ASHES	16.7	18% Ceneri iniziali; 73% Na ₂ SO ₄ ; 6% NaCl; 2% KCl; 1% sali misti
	TOTALE	302.5	

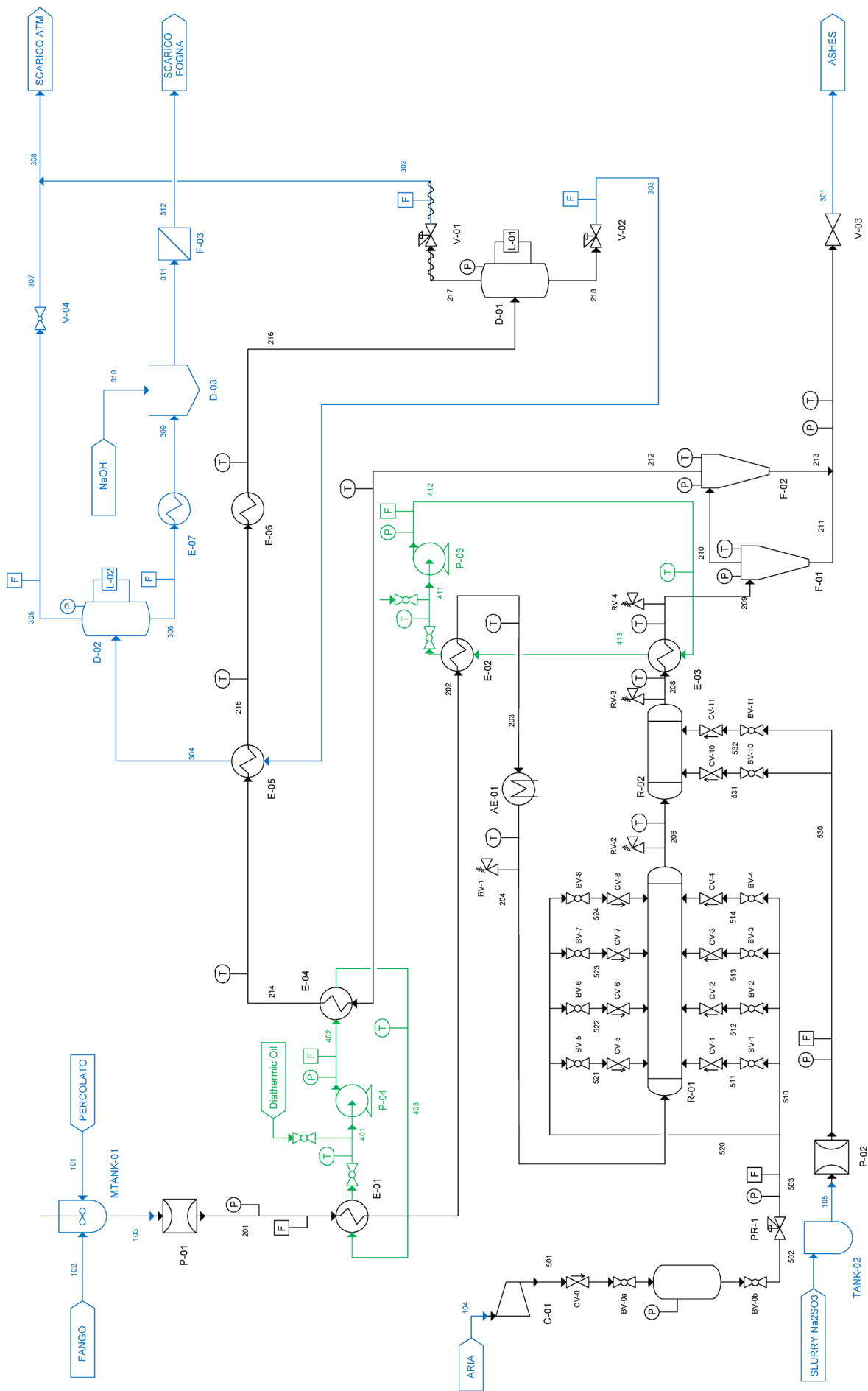


Figura 74 P&ID dell'impianto pilota per l'ossidazione di percolato e fanghi in acqua supercritica

4.2. Analisi del ciclo di vita

L'analisi del ciclo di vita (Life Cycle Assessment - LCA) è un metodo analitico utilizzato principalmente per valutare l'impatto ambientale di un prodotto, di un servizio o di un processo di produzione. Consente di eseguire considerazioni ambientali dettagliate nelle fasi di progettazione ed ottimizzazione nel contesto dell'ecologia industriale e dell'industria di processo, studiando in modo metodico gli aspetti ambientali e gli impatti potenziali del sistema dalla fase di acquisizione delle materie prime alla fase di smaltimento dei rifiuti. Il livello di dettaglio e l'estensione temporale possono variare ampiamente in funzione del campo di applicazione e dell'obiettivo dello studio. La metodologia dell'analisi del ciclo di vita, definita nelle norme UNI EN ISO 14040:2006 e UNI EN ISO 14044:2018, si articola in quattro fasi:

- definizione dell'obiettivo e del campo di applicazione, fase iniziale fondamentale per poter impostare al meglio le successive;
- analisi d'inventario, raccolta dei dati necessari al calcolo degli impatti relativi alle materie prime utilizzate, energia consumata e rifiuti generati;
- valutazione degli impatti, elaborando i dati raccolti si possono analizzare fino a 18 categorie di impatto tra cui riscaldamento globale (GWP), formazione di particolato, consumo di acqua, consumo dello strato di ozono (ODP);
- interpretazione dei risultati, i risultati vengono analizzati in dettaglio per determinarne i punti principali sui quali intervenire per ridurre gli eccessivi impatti.

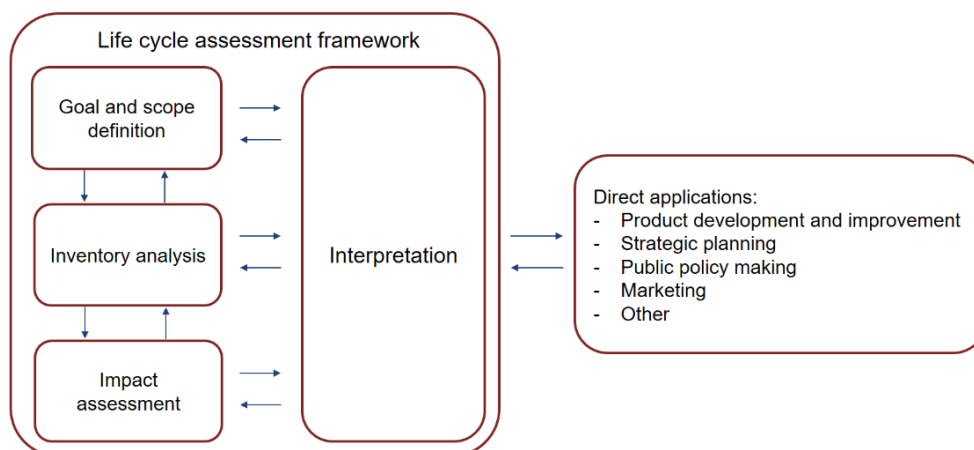


Figura 75 Schema procedurale generico dell'analisi del ciclo di vita

4.2.1. Definizione degli obiettivi

Essendo un'analisi preliminare su un processo non ancora in fase di design, l'obiettivo principale è quello di iniziare a valutare gli impatti di componenti e apparecchiature elencate in Tabella 22.

Tabella 22 Elenco componenti ed apparecchiature dell'impianto pilota

Componenti	Apparecchiature
Tubature	Compressore
Scambiatori di calore	Pompe
Reattore R-01	Riscaldatore elettrico
Reattore R-02	Sistema di filtrazione
Separatori Ciclonici	
Separatori Gas-Liquido	
Raccordi e valvole	
Isolante	
Strutture di sostegno	
Serbatoi	
Bombole	

L'analisi si basa su un funzionamento ipotetico dell'impianto di 7200 ore, intervallato da 1500 ore di manutenzione, per il trattamento di circa 5 t/giorno di rifiuti con funzionamento h24. Tra le apparecchiature le pompe di circolazione (P-03, P-04) ed alimentazione (P-01, P-02) avrebbero un funzionamento continuo. Il riscaldatore elettrico AE-01 avrebbe un funzionamento a pieno carico nella fase di avvio dell'impianto e messa a regime, successivamente funzionerebbe in modo intermittente o a carico variabile per la regolazione della temperatura. È stato ipotizzato un funzionamento di 300 ore a pieno regime e le restanti ore al 30% della potenza nominale. Il compressore d'aria C-01 funzionerebbe a piena potenza per riempire il volume di accumulo TAIR-01 composto dalle bombole, poi un funzionamento intermittente dipendentemente dall'abbassamento di pressione nel precedente sistema. Si cumulerebbe così un funzionamento di circa 5000 ore. Non vengono al momento considerate eventuali pompe per gli scambiatori E-06 ed E-07 poiché sfrutterebbero l'acqua della rete idrica per un ulteriore abbassamento della temperatura dei fluidi di processo. L'unità funzionale ai cui riferire gli impatti è 1 ton di rifiuti trattati composta da 664.91 kg di percolato e 335.09 kg di fanghi. Tali informazioni sono state utilizzate per sviluppare l'analisi mediante software SimaPro con database Ecoinvent 3.7.

4.2.2. Analisi d'inventario

Per l'analisi d'inventario è stato effettuato un computo dei materiali coinvolti nel sistema. Per la componentistica, riportata in Tabella 23 e su cui è stato fatto un dimensionamento preliminare, sono stati valutati la massa e la natura dei materiali.

Tabella 23 Computo qualitativo e quantitativo dei componenti d'impianto

Componenti	Materiale	Massa [kg]
Tubature	SS 316L	123.58
Scambiatori di calore	SS 316L/Incoloy 825	656.47/62.2
Reattore R-01	Incoloy 625	230.69
Reattore R-02	Incoloy 625	25.15
Separatori Ciclonici	SS 316L	17.1
Separatori Gas-Liquido	SS 316L	102.6
Raccordi e valvole	SS 316L	23.66
Isolante termico	Lana di roccia	177.78
Strutture di sostegno	Ferro zincato	539.61
Serbatoi	HDPE/Ferro zincato	15.44/42.5
Bombole	Acciaio	372

Per le apparecchiature elettriche è stata fatta una ricerca di mercato per la scelta dei modelli adatti all'uso. Parte delle informazioni è stata reperita nelle schede tecniche, per le restanti sono state richieste ulteriori informazioni alle aziende produttrici/distributrici e fatte stime in base all'esperienza maturata in laboratorio.

4.2.3. Valutazione degli impatti

Per l'analisi sono state prese in considerazione le seguenti categorie d'impatto secondo la metodologia EPD (Environmental Product Declarations, 2018):

- *Acidification*, le sostanze acidificanti provocano un'ampia gamma di impatti sul suolo, sulle acque sotterranee, sulle acque di superficie, sugli organismi, sugli ecosistemi e sui materiali;
- *Eutrophication*, (nota anche come nutrizione) comprende tutti gli impatti dovuti a livelli eccessivi di macronutrienti nell'ambiente causati dalle emissioni di nutrienti nell'aria, nell'acqua e nel suolo.

- *Global warming*, relativo ai cambiamenti climatici che possono avere effetti negativi sulla salute degli ecosistemi, sulla salute umana e sul benessere dei materiali. Il cambiamento climatico è legato alle emissioni nell'aria di gas a effetto serra;
- *Photochemical oxidation*, riguarda la formazione di sostanze reattive (principalmente ozono) che sono dannose per la salute umana e gli ecosistemi e che possono anche danneggiare le colture. Questo problema è indicato anche come "smog estivo".
- *Abiotic depletion, elements/fossil fuels*, queste due categorie di impatto riguarda la protezione del benessere umano, della salute umana e della salute degli ecosistemi. Questo indicatore di categoria di impatto è collegato all'estrazione di minerali e combustibili fossili utilizzati come input nel sistema;
- *Water scarcity*, indica il rischio che il consumo di acqua possa portare all'esaurimento delle risorse di acqua dolce. La scarsità di acqua è determinata dal consumo annuo relativo di acqua.
- *Ozone layer depletion*, a causa della riduzione dell'ozono stratosferico, una frazione più grande della radiazione UV-B raggiunge la superficie terrestre. Ciò può avere effetti nocivi sulla salute umana, sulla salute degli animali, sugli ecosistemi terrestri e acquatici, sui cicli biochimici e sui materiali.

Per tali categorie sono stati valutati gli impatti specifici ed applicati a componenti ed apparecchiature dell'impianto in relazione sempre all'unità funzionale considerata.

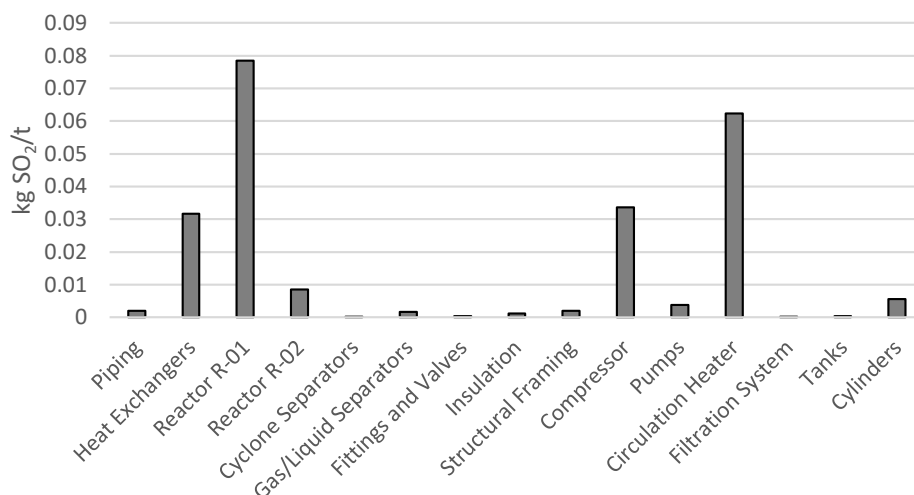


Grafico 56 Impatti ambientali relativi alla categoria Acidificazione

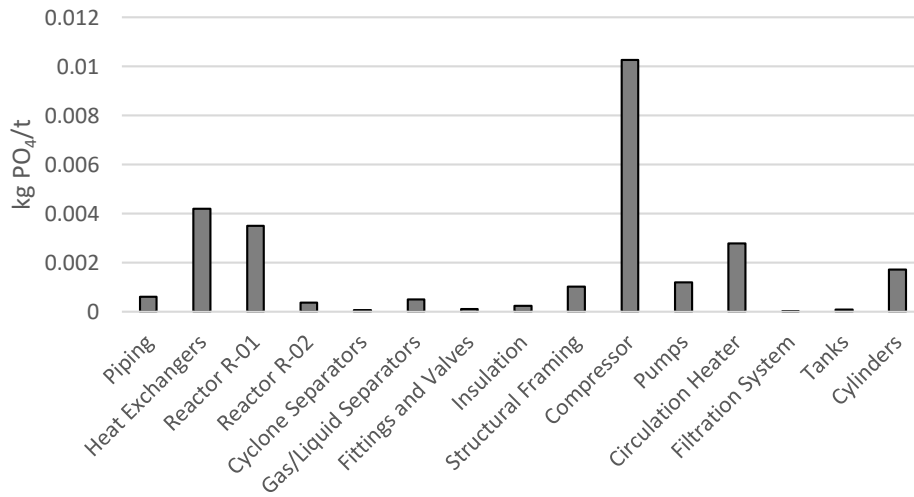


Grafico 57 Impatti ambientali relativi alla categoria Eutrofizzazione

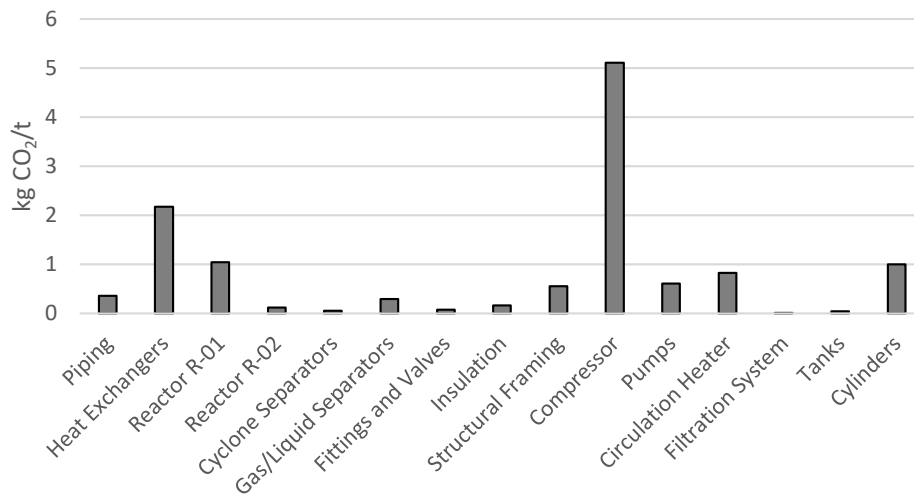


Grafico 58 Impatti ambientali relativi alla categoria Cambiamenti Climatici

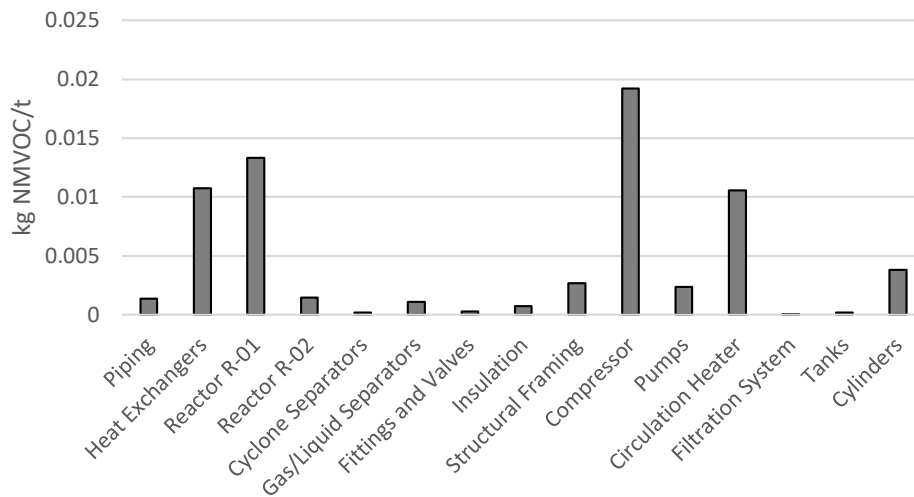


Grafico 59 Impatti ambientali relativi alla categoria Ossidazione Fotochimica

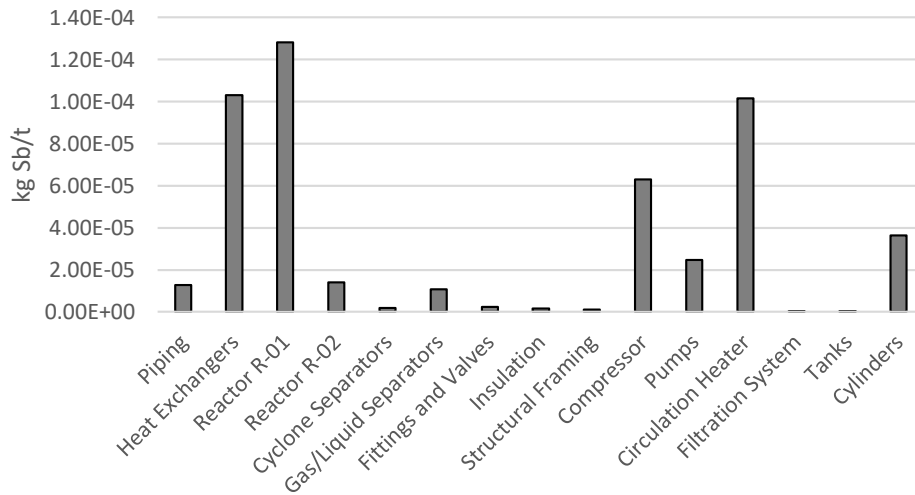


Grafico 60 Impatti ambientali relativi alla categoria Consumo Abiotico, elementi

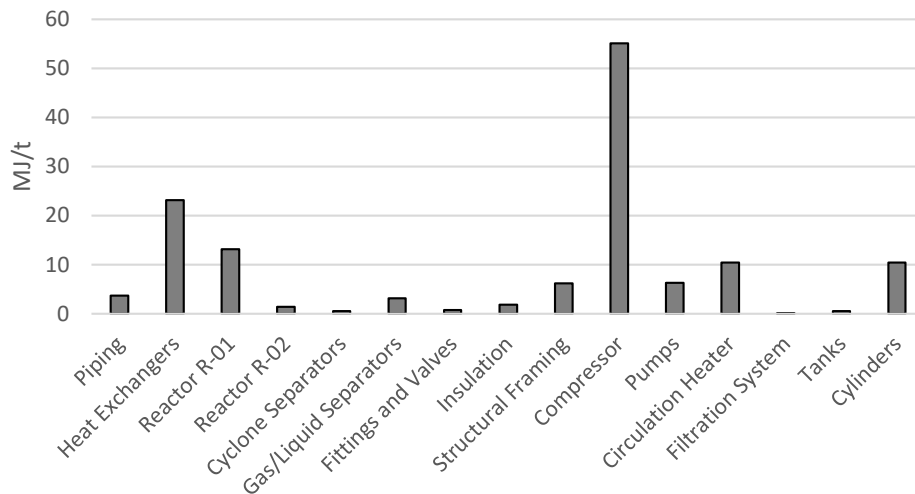


Grafico 61 Impatti ambientali relativi alla categoria Consumo Abiotico, combustibili fossili

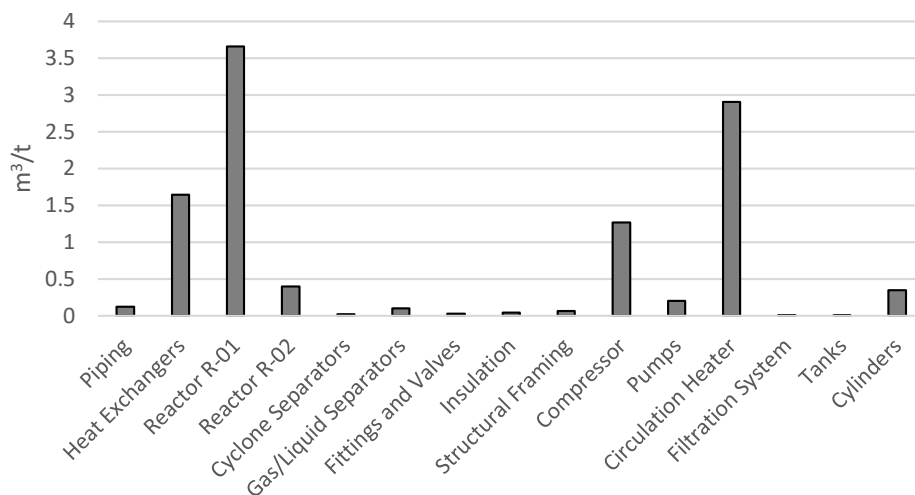


Grafico 62 Impatti ambientali relativi alla categoria Consumo di Acqua

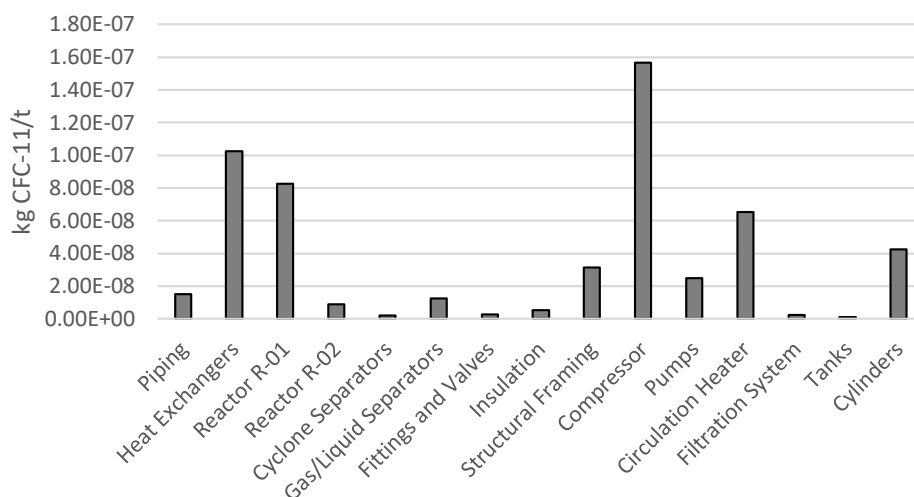


Grafico 63 Impatti ambientali relativi alla categoria Consumo dello strato di Ozono atmosferico

Gli impatti energetici, di seguito riportati e basati sulla metodologia CED (Cumulative Energy Demand), riguardano il consumo di energia primaria (rinnovabile e non rinnovabile) associata all'assemblaggio delle singole unità presenti nell'impianto. Ciascuna di esse contribuisce all'impiego di una certa quantità di energia, espressa in MJ e per tonnellata di rifiuto trattato.

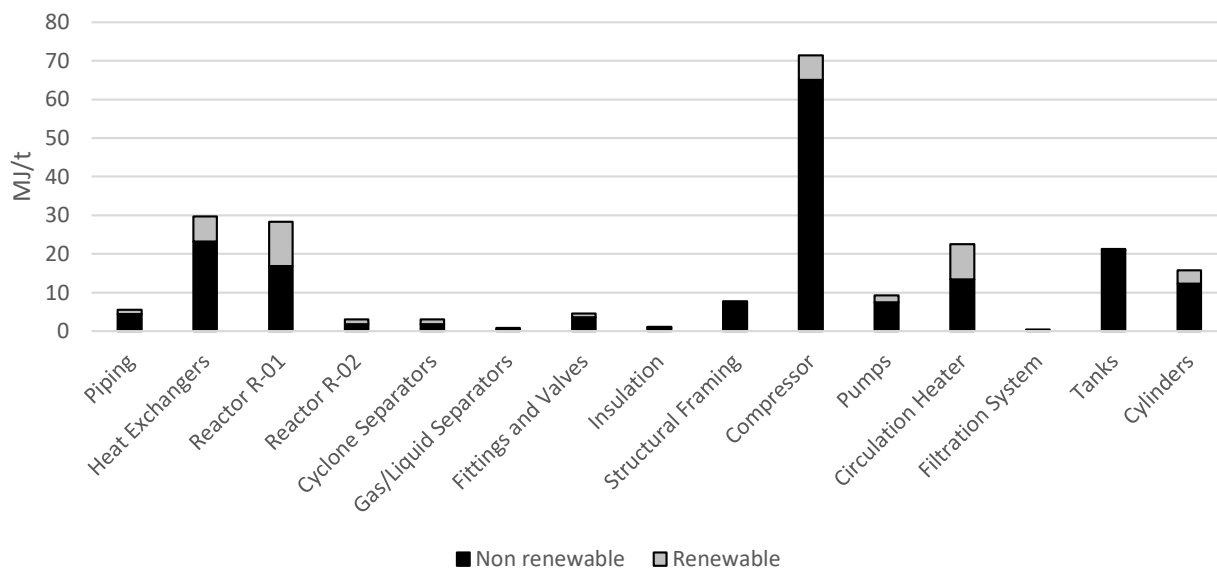


Grafico 64 Impatti energetici relativi ai consumi di energia primaria in fase di produzione

Per la fase d'uso si è tenuto conto dei consumi di energia elettrica da parte delle apparecchiature, riportati in Tabella 24, considerando le potenze nominali delle apparecchiature adeguate alle stime di funzionamento riportate precedentemente. Su questi valori si è basata quindi l'analisi degli impatti energetici riportati in Grafico 65.

Tabella 24 Servizi e relativi consumi energetici in fase d'uso

Servizio	Potenza installata [kW]	Consumo energetico [kWh]
Preparazione Reagenti	4.00	28800
Preriscaldamento	20.00	47400
Compressione Aria	16.90	84500
Pompaggio Alimentazione	5.00	36000
Recupero Termico H _t	0.14	1008
Recupero Termico L _t	0.18	1296

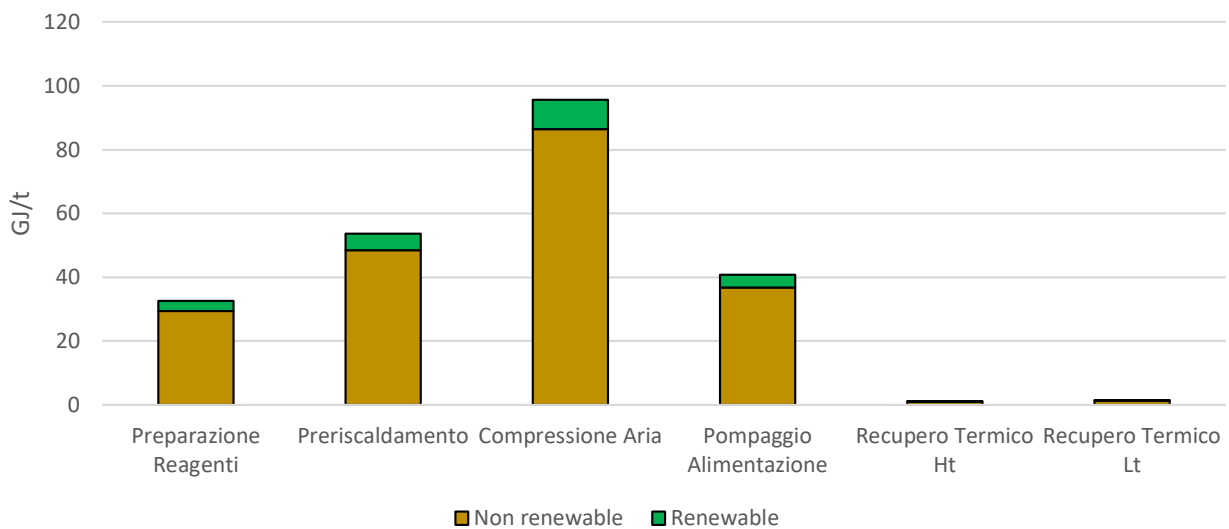


Grafico 65 Impatti energetici per i servizi utilizzati in fase d'uso

4.2.4. Interpretazione dei risultati

Analizzando i risultati ottenuti da questa analisi preliminare si nota come in ogni categoria gli impatti ambientali maggiori siano dovuti al compressore, al reattore principale R-01, agli scambiatori di calore, al riscaldatore elettrico a circolazione e le bombole per la riserva di aria compressa. Nel Grafico 66 è visibile l'incidenza relativa agli impatti ambientali di tali componenti coi quali si raggiunge il 90% in ogni categoria d'impatto.

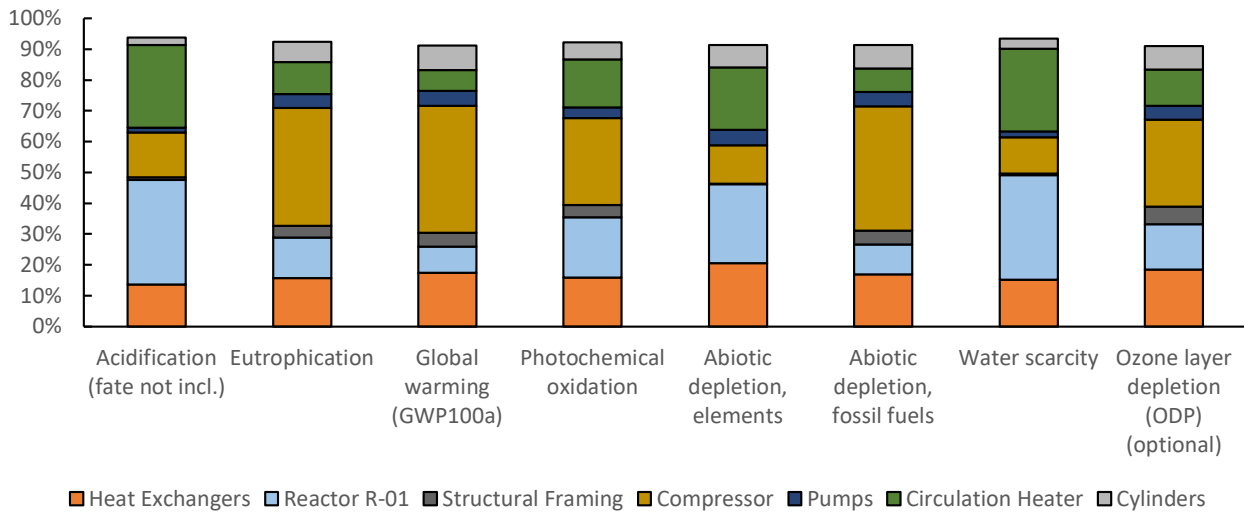


Grafico 66 Contributo relativo dei componenti più rilevanti per categoria d'impatto

Il compressore e il riscaldatore elettrico sono tra le apparecchiature più complesse dell'impianto; mentre il reattore R-01 e gli scambiatori di calore sono i componenti più voluminosi composti principalmente da acciaio inossidabile e leghe nichel-cromo. Per la compressione dell'aria è stato preso come riferimento il modello WP4341 della Sauer da 23 kW con una capacità di 1500 l/min. Analizzando gli impatti energetici, sia in fase di produzione che d'uso, il compressore supera tutte le altre unità proprio per la complessità del sistema e per la grossa quantità di aria da comprimere.

Tabella 25 Analisi economica preliminare

	Costo [€/ton]
Energia elettrica	29.52
Reagenti	20.31
Fluidi di scambio termico	1.96
Totale	51.79

Analizzando i consumi energetici e di materia, riportati in Tabella 25, è stato possibile calcolare un costo approssimativo di 51.79 €/ton di rifiuti trattati, valore in linea con gli attuali costi di smaltimento riportati precedentemente.

5. Impianto pilota combinato di ossidazione e gassificazione in acqua supercritica (SCWGcO)

In questo capitolo verrà descritta una tecnologia innovativa caratterizzata dall'integrazione tra i processi di ossidazione e gassificazione in acqua supercritica con l'obiettivo di trattare rifiuti con processi termochimici in modo sostenibile e con un efficiente recupero di energia. L'idea è quella di usare l'ossidazione in acqua supercritica per il trattamento di rifiuti e la produzione di calore da utilizzare per sostenere le reazioni di gassificazione con l'intento di produrre metano e idrogeno. La tecnologia descritta fa parte del progetto MOTERG-BIO ed è sotto brevetto dell'azienda Archimede srl (Caltanissetta - Italia) in collaborazione con il gruppo di ricerca di Impianti Chimici e Biochimici dell'Università degli studi di Palermo.

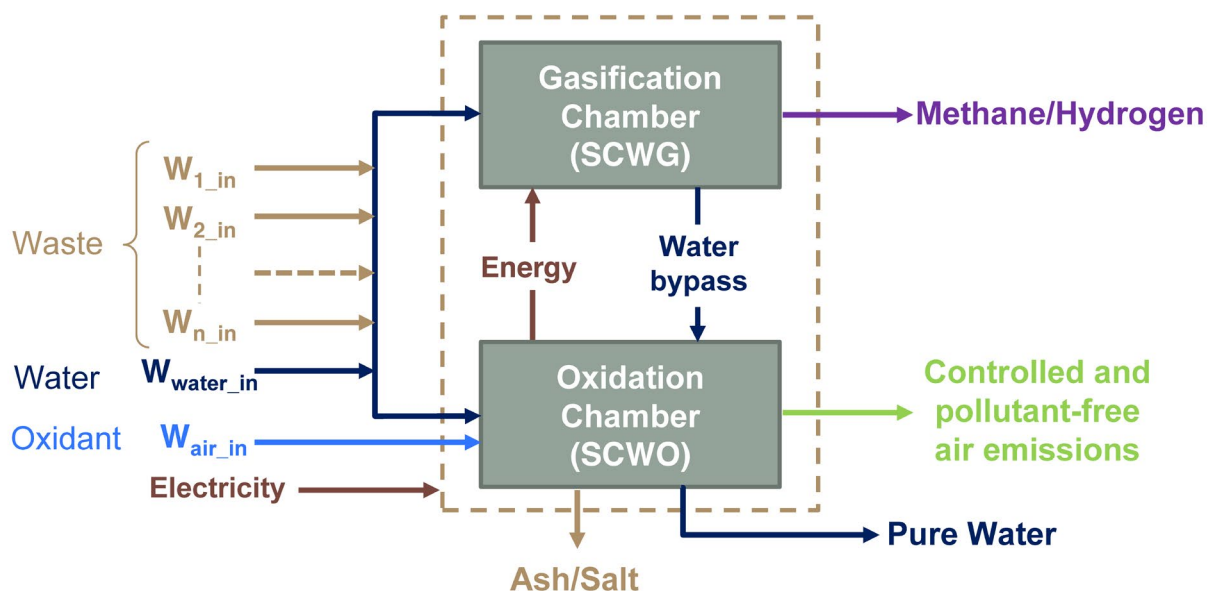
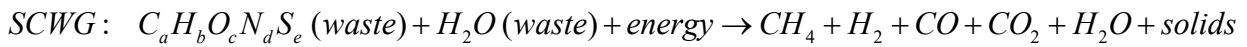
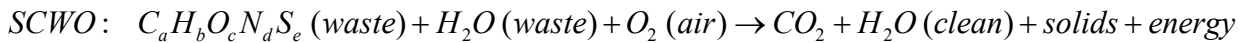


Figura 76 Schema del processo combinato di ossidazione e gassificazione in acqua supercritica

Questo processo combinato permette di trattare differenti tipologie di rifiuti con eventuali pretrattamenti. È un sistema a ridotte emissioni poiché non vi è produzione di NO_x , SO_x , particolato e diossine. Come mostrato in Figura 76, i rifiuti non valorizzabili vengono usati per alimentare il processo di ossidazione che ha come prodotti CO_2 , acqua e una piccola quantità di ceneri, metalli e sali. L'energia termica prodotta dalle reazioni esotermiche che caratterizzano l'ossidazione può essere

usata per sostenere le reazioni endotermiche della gassificazione se l'integrazione dei due processi viene dimensionata e progettata in modo adeguato.



In questa parte del processo i rifiuti valorizzabili sono trattati in forte carenza di ossigeno per ottenere un gas di sintesi, una soluzione con residui non gassificati e una piccola frazione solida in sospensione. Questo effluente liquido classificabile ancora come rifiuto può essere convogliato al processo di ossidazione per una completa degradazione termica. L'energia termica dei fluidi in uscita dal reattore può essere sfruttata in sistemi di recupero del calore per preriscaldare i fluidi in ingresso. Un'analisi del ciclo di vita sul progetto di un impianto pilota ha evidenziato come la tecnologia possa competere, in termini di impatto ambientale e consumi energetici, con sistemi convenzionali di termovalorizzazione dei rifiuti di varia natura (Iannotta et al. 2021).

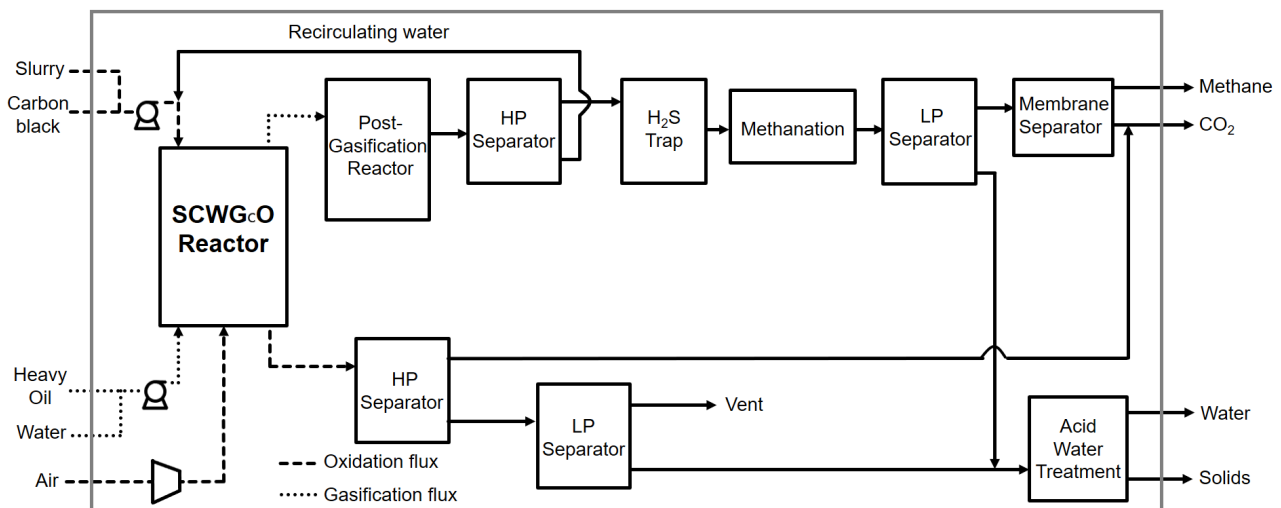


Figura 77 BFD dell'impianto considerato per l'analisi del ciclo di vita

Un sistema semplificato da laboratorio è stato installato per studiare le potenzialità del reattore combinato senza il recupero termico e senza post trattamenti. Il reattore cilindrico, come mostrato in Figura 78, è caratterizzato da tre camere concentriche. La camera centrale da 1.43 litri è deputata al processo di ossidazione ed al suo interno è presente un tubo forato da 0.06 litri utilizzato per la

distribuzione dell'aria utilizzata come ossidante. Separata da un setto tubolare in titanio vi è la camera di gassificazione da 0.65 litri. La configurazione è studiata per massimizzare lo scambio termico fra le due zone come se fosse uno scambiatore a doppio tubo. Infine, con la stessa tipologia di separazione, nella parte più esterna è presente una camera da che funge da controllo termico tramite il passaggio di un fluido refrigerante e da protezione dalla corrosione del recipiente esterno del reattore costruito in acciaio AISI 316L. Le condizioni operative del reattore sono 700 °C di temperatura di riscaldamento e 250 bar di pressione di funzionamento. Prima di installare l'impianto è stato progettato e costruito una cabina di contenimento con sistema di aspirazione.

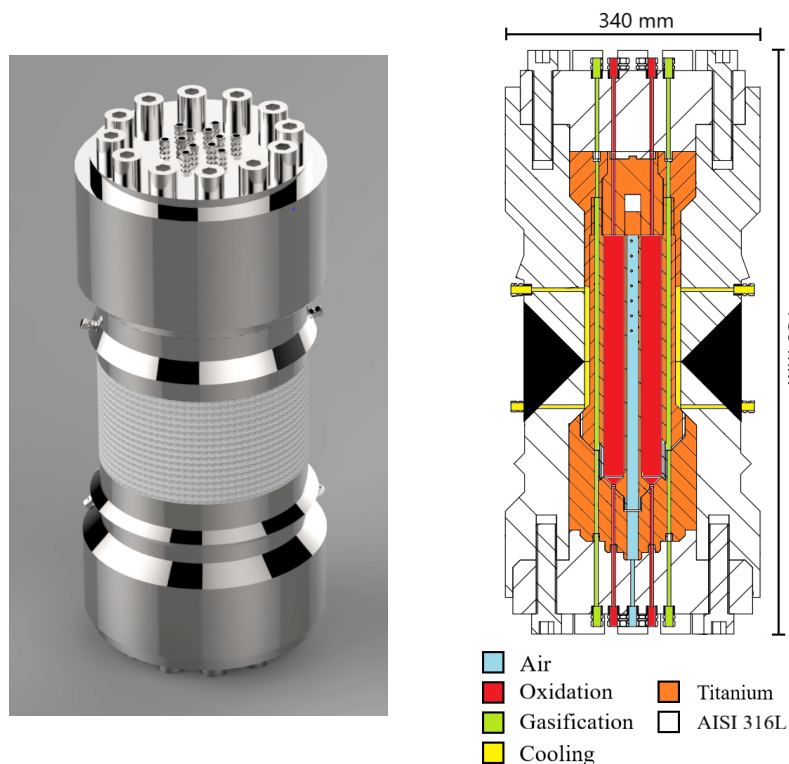


Figura 78 Modello e sezione del reattore con dettaglio delle camere interne

5.1. Sistema di contenimento e aspirazione

Un bancone presente in laboratorio è stato scelto come punto di posizionamento dell'impianto. Attorno ad esso è stata progettata e costruita una cabina di aspirazione e contenimento composta da una struttura di alluminio, pannelli multistrato e aperture in vetro rinforzato. Ogni finestra è indipendente e in due di esse è presente un'apertura secondaria per poter avere accesso agevolmente e in sicurezza alla zona di regolazione durante il funzionamento dell'impianto. Il sistema di

aspirazione, condiviso con un'altra cabina già presente in laboratorio, è stato dimensionato seguendo le norme in modo da ottenere un valore minimo di 1.5 ricambi completi d'aria al minuto.



Figura 79 Modello per il posizionamento della cabina aspirata



Figura 80 Cabina aspirata per l'impianto pilota combinato SCWGcO

5.2. Configurazione dell'impianto pilota

In Figura 81 è rappresentata la configurazione dell'impianto pilota da laboratorio che verrà di seguito descritto nelle sue componenti. È composto principalmente dalle apparecchiature per l'alimentazione, il reattore, i sistemi di controllo e regolazione, la sezione di raffreddamento e i separatori gas-liquido.

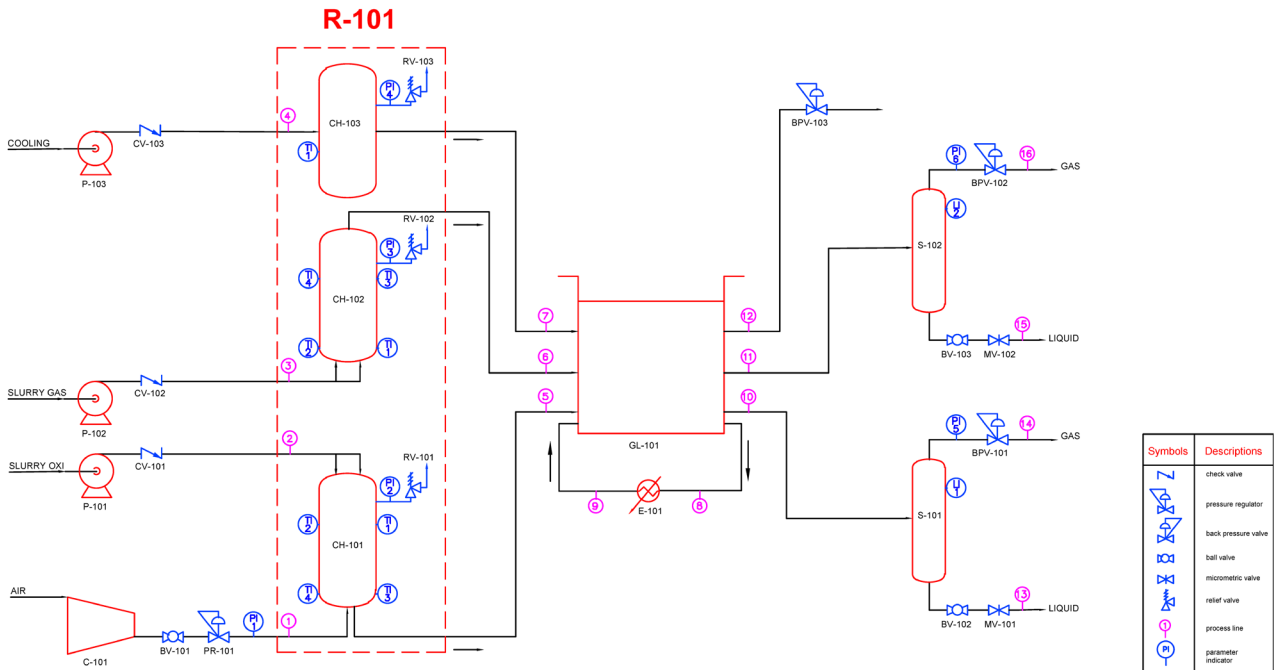


Figura 81 PFD dell'impianto pilota combinato SCWGcO

5.2.1. Alimentazione

I flussi in ingresso al reattore sono aria a 250 bar (linea 1), fluido di raffreddamento e protezione (linea 4), rifiuti per l'ossidazione (linea 2) e la gassificazione (linea 3). I liquidi sono movimentati da tre pompe dosatrici a membrana Lewa EcoFlow le cui caratteristiche sono riportate in Tabella 26.

Tabella 26 Dati pompe di alimentazione

	P-101	P-102	P-103
Fluido	Rifiuto ossidazione	Rifiuto Gassificazione	Refrigerante
Portata max [L/h]	20.8	16.8	3.89
Potenza [kW]	3	1.5	0.37

Ognuna è connessa a un serbatoio da 30 litri ed è dotata all'uscita di una valvola di non ritorno per evitare refluisi. L'aria è pressurizzata tramite un compressore a quattro stadi interrefrigerati Olmeva 8.4 VS con una portata di 140 L/min ed una pressione massima di 300 bar.



Figura 82 Pompe di alimentazione

5.2.2. Reattore

Le camere di ossidazione e gassificazione sono dotate di dodici fori filettati ognuna, sei nella parte superiore e sei in quella inferiore, mentre l'aria entra da un foro filettato centrale nella parte inferiore. Questi sono visibili in Figura 83.

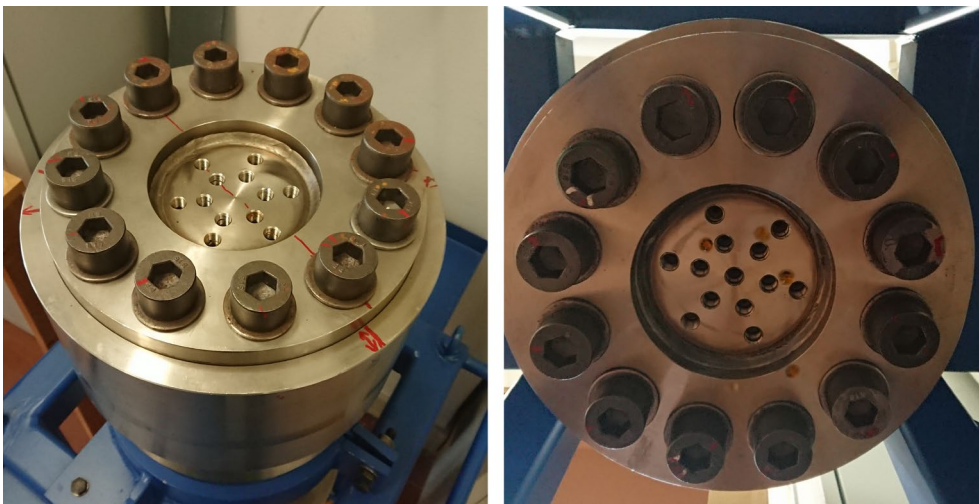


Figura 83 Dettaglio dei fori filettati in testa (sinistra) e coda (destra) al reattore

La camera di protezione possiede quattro fori divisi in coppie opposte sulla superficie laterale del reattore. L'ossidazione viene alimentata attraverso due fori nella parte superiore e i prodotti escono da un foro nella parte inferiore. Il flusso della gassificazione avviene al contrario, due ingressi nella parte inferiore con uscita singola nella parte superiore, in modo da avere una controcorrente tra le due camere ed incentivare lo scambio termico. Per ciascuna delle due camere di reazione vengono usati quattro fori, due superiori e due inferiori a camera, per l'inserimento delle termocoppie; mentre per

la camera esterna un solo foro viene usato per rilevare la temperatura. Infine, ad un altro foro per ognuna delle tre camere vengono connessi il trasduttore di pressione e la valvola di sicurezza. Tale configurazione è rappresentata in Figura 84.

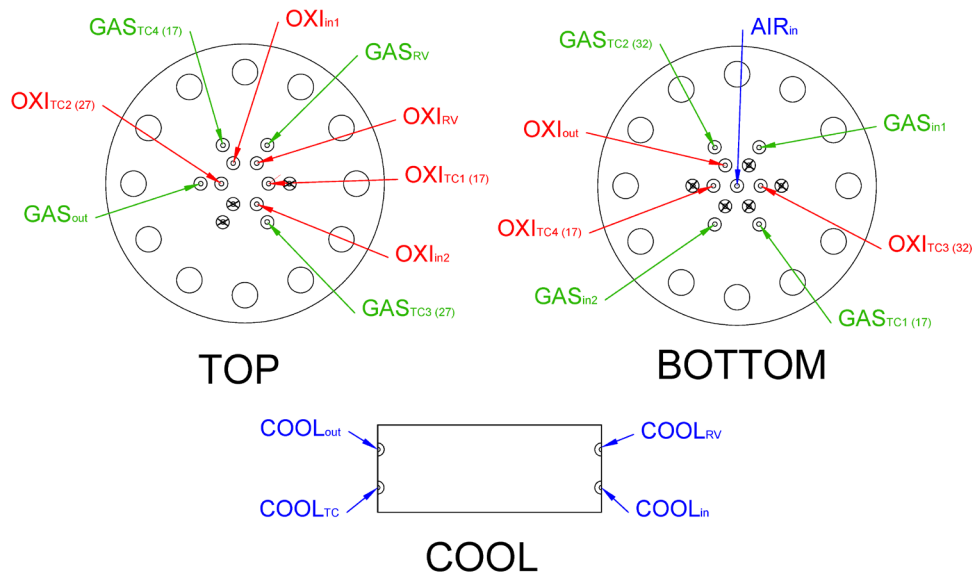


Figura 84 Configurazione dei fori filettati del reattore

Le termocoppie di diversa lunghezza sono state posizionate in modo da rilevare la temperatura a differenti affondamenti, come riportato in Tabella 27, rispetto il foro d'ingresso ed avere una lettura uniforme.

Tabella 27 Profondità delle termocoppie all'interno del reattore

Termocoppie SCWO		Termocoppie SCWG	
OXI TC₁	17 cm dall'alto	GAS TC₁	17 cm dal basso
OXI TC₂	27 cm dall'alto	GAS TC₂	32 cm dal basso
OXI TC₃	32 cm dal basso	GAS TC₃	27 cm dall'alto
OXI TC₄	17 cm dal basso	GAS TC₄	17 cm dall'alto

Le sonde sono state inserite in pozzetti, come mostrato in Figura 85, fatti con tubi da 1/8" saldati ad una estremità e bloccati dall'altra con una adattatore NPT 1/4" a doppia ferula da 1/8". Sono state usate termocoppie di tipo K ad isolamento minerale semirigide con diametro esterno di 1.5-1.6 mm e giunto caldo isolato per evitare contatti verso terra. A causa della distanza dal pannello di controllo, sono state adeguatamente collegate con alcune prolunghe attraverso canaline a muro e scatole di derivazione.

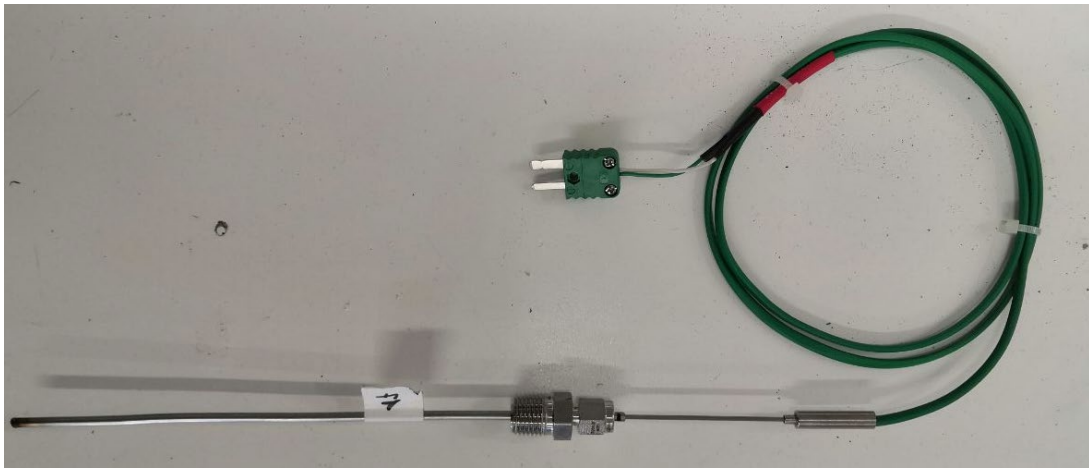


Figura 85 Termocoppia inserita nel pozzetto tramite adattatore NPT/doppia ferula

Su un pannello al muro, visibile in Figura 86, sono state posizionate i trasduttori di pressione, connessi al pannello di controllo per il trasferimento dati e l'alimentazione, e le valvole di sicurezza regolate per intervenire superati i 310 bar circa di pressione all'interno delle camere.

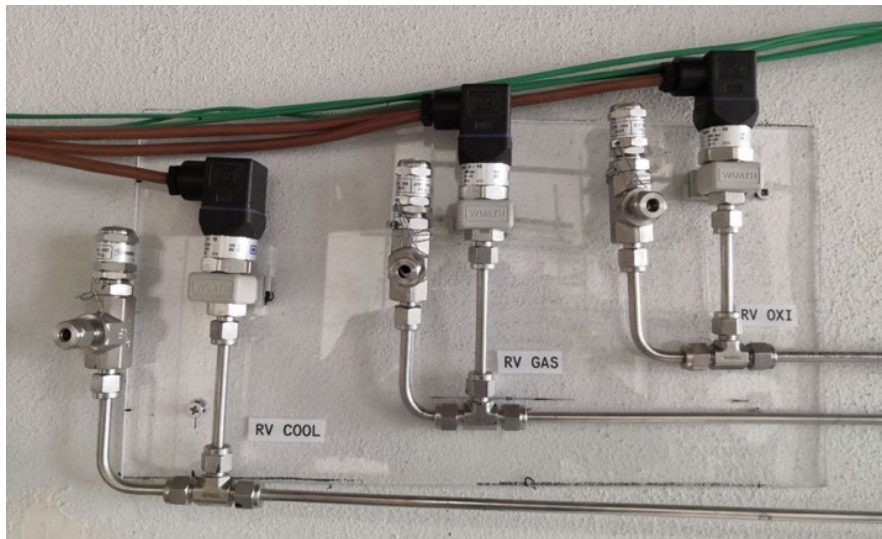


Figura 86 Posizionamento a muro dei trasduttori di pressione e delle valvole di sicurezza

Il reattore, con un peso di circa 350 kg, è stato posizionato su una struttura di supporto con delle slitte cave per contenere dei mattoni refrattari su cui far poggiare le due piastre bloccate fra loro che avvolgono e sostengono il corpo del reattore, come mostrato in Figura 87. Questa impostazione permette di limitare le dispersioni termiche per contatto dal reattore verso la struttura di supporto.



Figura 87 Posizionamento del reattore combinato sulla struttura di supporto

Per riscaldare il reattore è stata usata una fascia riscaldante ad isolamento minerale Watlow MI Band da 5kW totali, 2,5 kW per ognuna delle due semi fasce indipendenti fra loro di cui è composta. Per l'isolamento termico è stata usata della lana di vetro in rotolo da 25 mm di spessore; sono stati



Figura 88 Dettagli della fascia riscaldante e dell'applicazione del materiale isolante

applicati 3 strati nella parte centrale e due nelle parti superiore ed inferiore, come mostrato in Figura 88. Sono state applicate delle fasce restringibili in acciaio per sostenere l'isolante termico.

5.2.3. Sistema di controllo e regolazione

Il pannello di controllo visibile in Figura 89 è stato progettato e assemblato per poter monitorare le condizioni operative del sistema e regolare il riscaldamento della fascia.

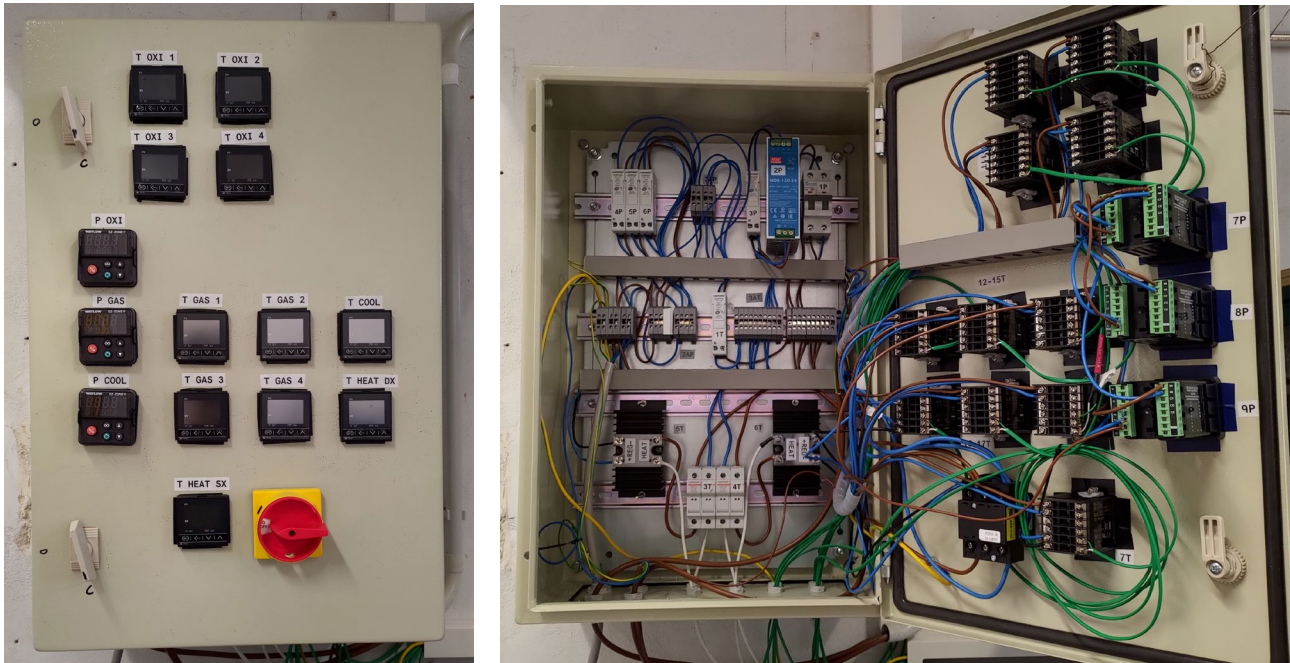


Figura 89 Sistema di controllo e regolazione dell'impianto combinato

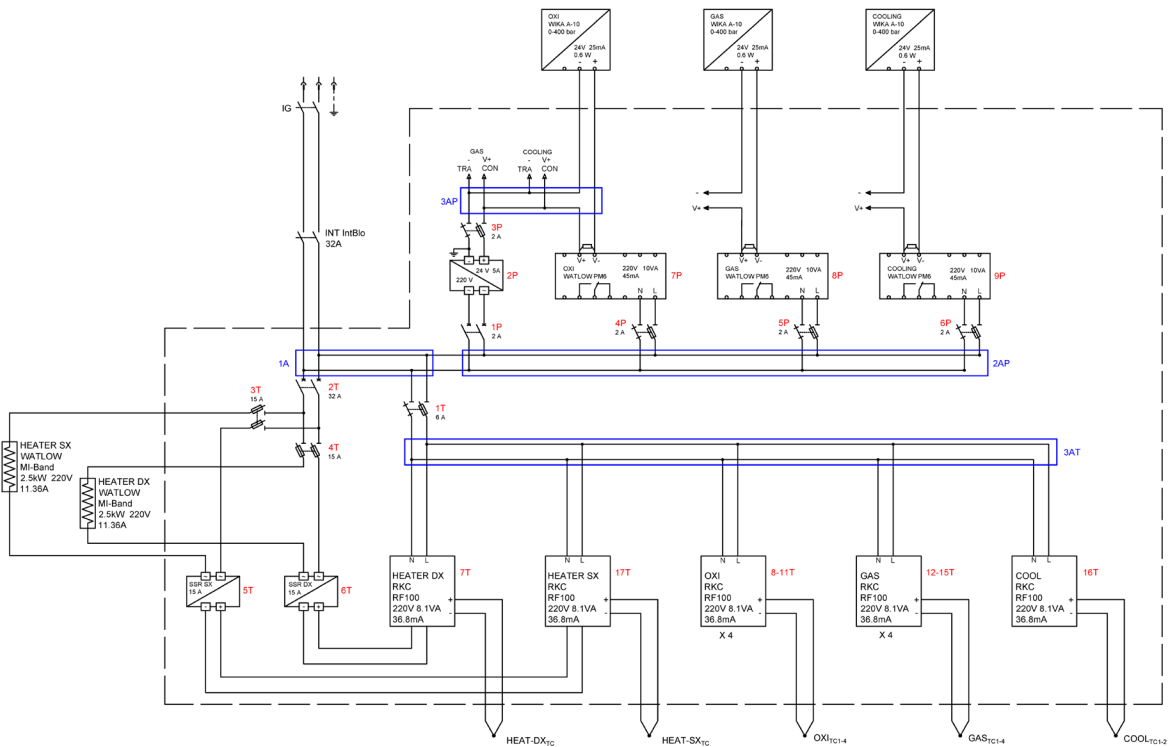


Figura 90 Schema elettrico del sistema di controllo e regolazione

Preliminarmente è stata effettuata un'analisi dei carichi ed è stato redatto lo schema elettrico mostrato in Figura 90. Considerando un carico di 24 A per la fascia riscaldante e circa 1 A per tutti i controllori e gli indicatori, è stato installato un interruttore magnetotermico da 32 A a monte del pannello di controllo. Lo schema si può dividere in tre parti: il controllo termico, il controllo di pressione e la regolazione termica.

Il **controllo termico** avviene mediante nove controllori di temperatura 1/16 DIN RKC RF100 che indicano le temperature delle nove termocoppie installate nel reattore. A protezione di questa sezione è stato installato un fusibile da 6A sulla linea di alimentazione a 220 V. Per il **controllo di pressione** vengono utilizzati tre controllori universali Watlow EZ-Zone PM6 alimentati a 220 V e protetti da tre fusibili da 2 A. questi controllori sono collegati a tre trasduttori di pressione Wika A-10 alimentati con un trasformatore a 24 V e protetti con due fusibili da 2 A. La calibrazione del segnale del trasduttore con scala 4-20 mA è stata correlata all'indicazione di pressione a 0-400 bar. Infine, la **regolazione termica** della fascia di riscaldamento viene effettuata con due Relè a Stato Solido da 15 A, uno per ogni semi-fascia. Questi sono connessi a due controllori di temperatura che rilevano la temperatura di due termocoppie posizionate sulla superficie esterna della fascia e fissate con del materiale ceramico isolante per ottenere una misura precisa della temperatura dell'elemento riscaldante. Impostata la temperatura sul controllore il relè permette di aprire e chiudere il circuito di alimentazione, protetto da due fusibili da 15 A. A causa dell'elevata temperatura di 700 °C che la fascia deve raggiungere per poter riscaldare il reattore è necessaria un'adeguata regolazione per raggiungere la condizione ottimale senza danneggiare l'elemento riscaldante.

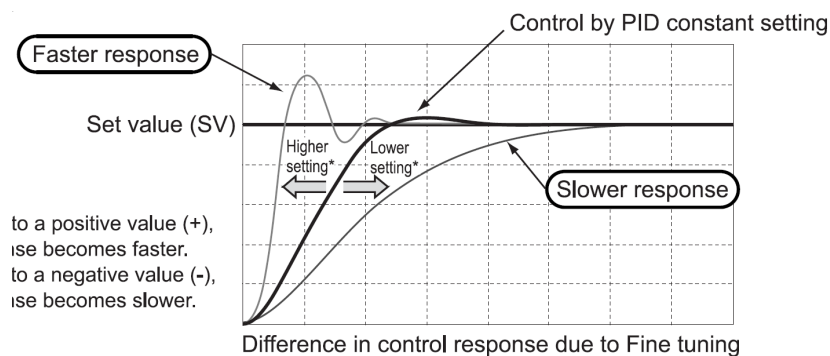


Figura 91 Messa a punto della regolazione termica della fascia riscaldante

Tra le possibili scelte mostrate in Figura 91 è stata scelta quella più lenta. Sempre a causa dell'elevata temperatura l'alimentazione delle due semi fasce avviene tramite cavi di potenza a base di nickel Ölflex® Heat 650 SC, isolati con una guaina in fibra di vetro e resistenti fino 700 °C. Considerando il carico di ogni semi fascia è stato scelto un cavo conduttore con sezione di 4 mm². Anche gli occhielli per la connessione sono stati scelti a base di nickel per le stesse ragioni e sono stati isolati fra loro compattando della lana di vetro per prevenire cortocircuiti, come mostrato in Figura 92.

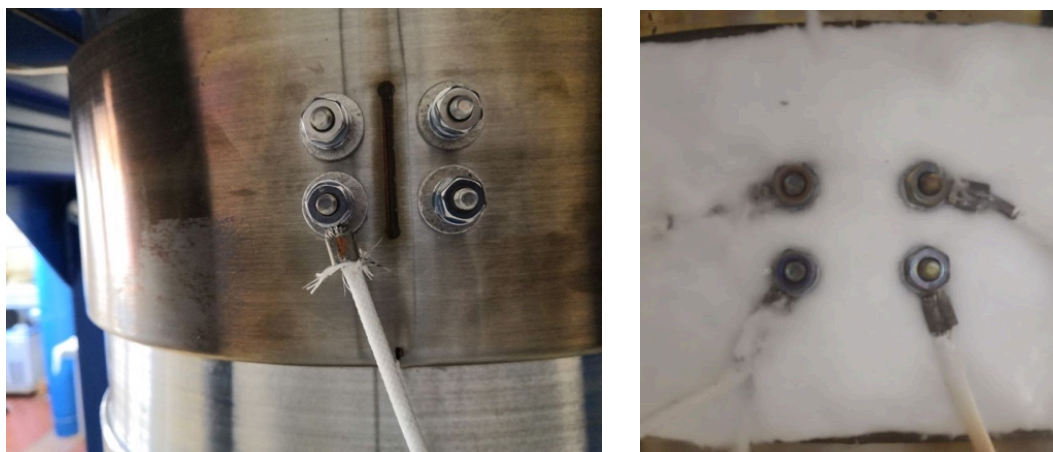


Figura 92 Dettaglio delle connessioni elettriche della fascia riscaldante

5.2.4. Sistema di raffreddamento

I fluidi caldi in uscita dalle tre camere del reattore vengono convogliati in serpentine immerse in un bagno termostatico mantenuto a basse temperature da un refrigeratore a ricircolo Thermo Scientific Artic A40/AC200.

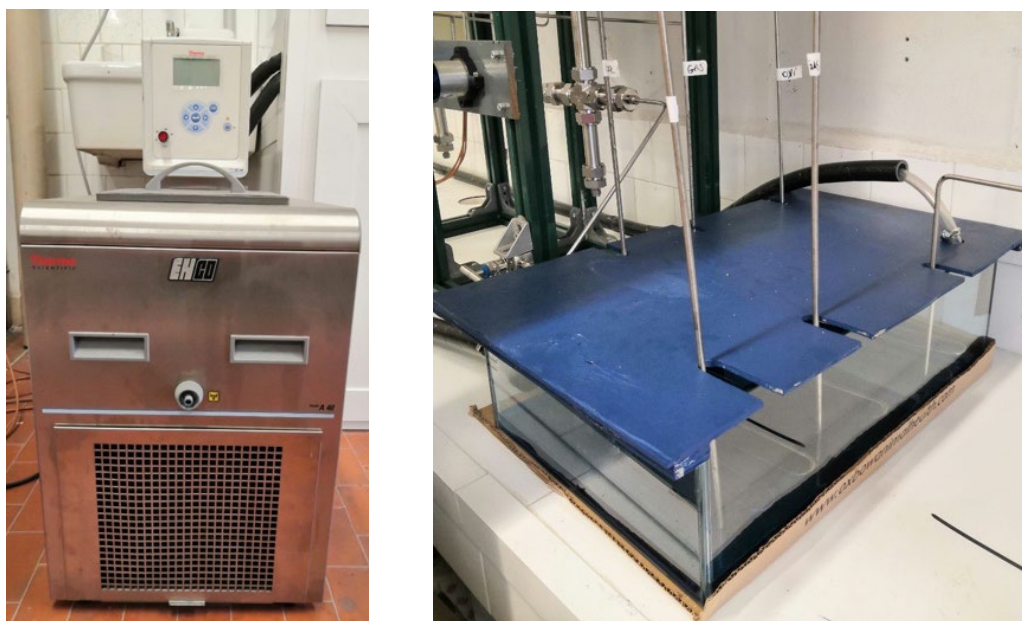


Figura 93 Sistema di raffreddamento con refrigeratore (sinistra) e vasca termostatica (destra)

Come fluido refrigerante viene utilizzata una soluzione al 40% in volume di glicole etilenico preparata in laboratorio partendo dal fluido antigelo commerciale puro. La percentuale è stata scelta per assicurare un punto di congelamento inferiore a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$, minima temperatura di funzionamento del refrigeratore. Una stima di circa 32 litri di soluzione è stata fatta considerando il volume dei tubi che collegano la vasca termostatica in vetro al refrigeratore, il serbatoio di quest'ultimo e il volume di soluzione necessario per mantenere immerse le serpentine all'interno della vasca ad una temperatura adeguata (un battente di 9 cm).

5.2.5. Separatori gas/liquido e regolazione della pressione

I flussi in uscita dalle camere di ossidazione e gassificazione vengono convogliati in dei separatori gas/liquido dopo essere stati raffreddati. Sono stati costruiti in laboratorio con tubi da 1" in acciaio inossidabile, due connessioni a croce ed una a tee, adattatori per collegare tubi da 1/4" ed un indicatore di livello connesso in parallelo; il volume interno approssimativo è di 0.49 litri. La pressione viene regolata sulla linea dei gas in uscita mediante valvole back pressure Go Regulator BP-66. Il campionamento dei liquidi viene effettuato con valvole micrometriche nella parta bassa dei separatori, mentre i solidi possono essere prelevati dal fondo.

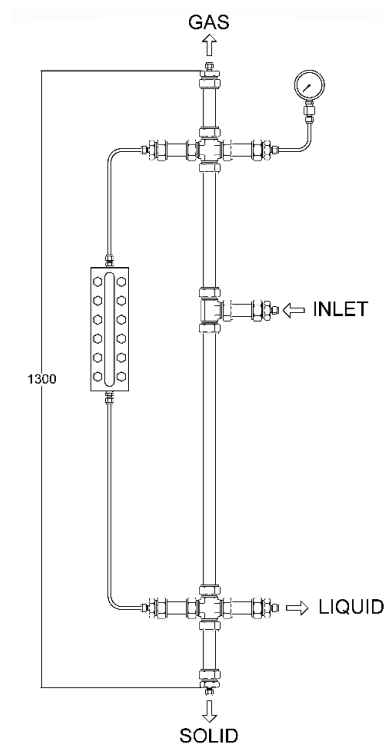


Figura 94 Separatori gas-liquido per i fluidi in uscita dal reattore

La linea di raffreddamento della camera esterna, utilizzando acqua demineralizzata, non necessita di un separatore ed il fluido viene convogliato nuovamente al serbatoio attraverso una terza valvola back pressure dopo essere stato raffreddato.

5.3. Prove di tenuta e riscaldamento

Prima di iniziare la campagna sperimentale, il reattore è stato sottoposto a delle prove di tenuta e riscaldamento. Il sistema è stato pressurizzato con aria fino a 250 bar per trovare eventuali perdite o danni.



Figura 95 Valori di temperatura dopo 6 ore dall'inizio della prova di tenuta alla pressione di 250 bar

Dopo aver stretto ulteriormente alcune connessioni ed averne migliorato la tenuta con del nastro di PTFE, il sistema è stato pressurizzato nuovamente. Nell'arco di sei ore la pressione nelle camere si è abbassata di 1-2 bar, come mostrato in Figura 95, a causa di perdite distribuite accettabili.

Una simulazione semplificata di riscaldamento ha stimato un tempo di messa a regime delle temperature di 8 ore, considerando 50 mm di lana di vetro come isolante nelle parti superiore e inferiore e 75 mm attorno alla fascia riscaldante nella parte centrale.

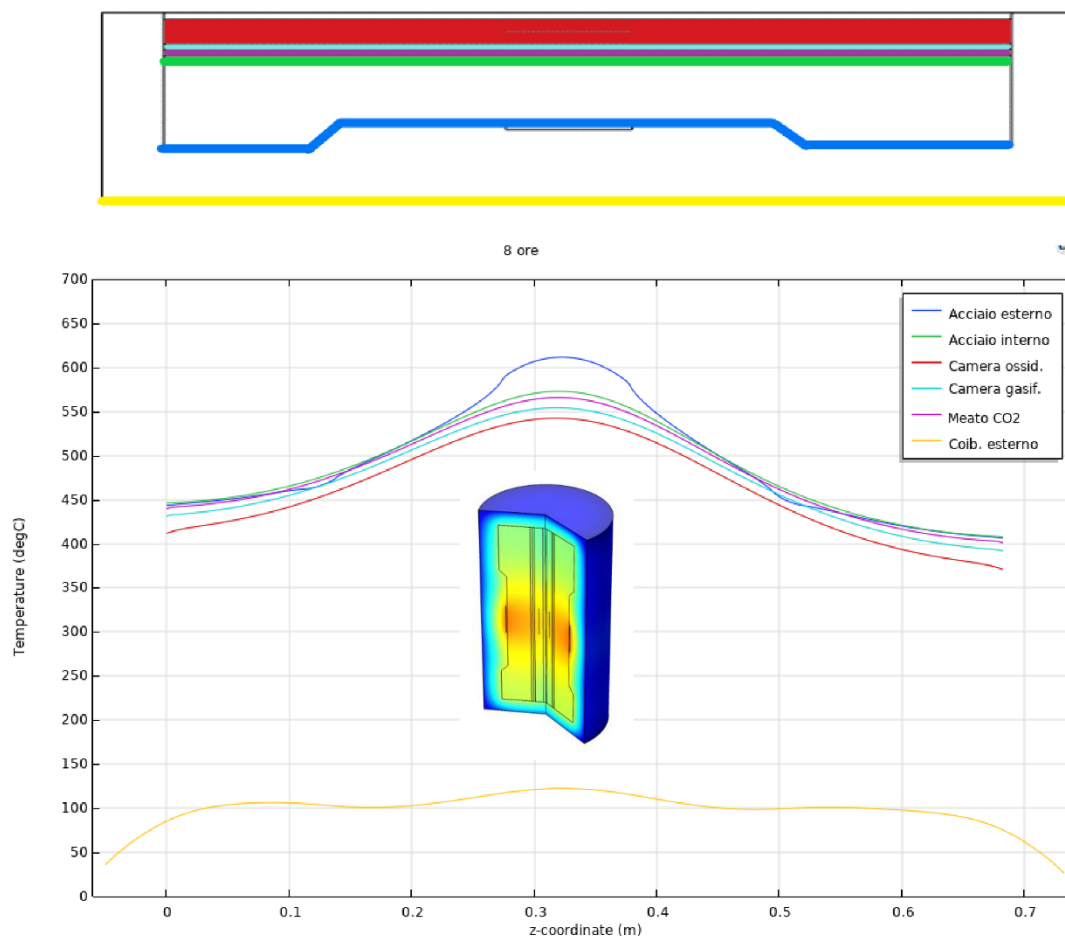


Figura 96 Risultato della simulazione di riscaldamento ad 8 ore dall'accensione

Il test di riscaldamento è iniziato con tutte le camere a 19-20 °C. La temperatura di setpoint non può però essere impostata direttamente a 650 °C poiché si è verificato in più occasioni l'intervento dell'interruttore di sicurezza a causa di dispersioni di corrente verificate con apposita strumentazione. Queste sono probabilmente causate dall'accumulo di umidità all'interno dell'isolamento minerale della fascia riscaldante. Incrementando gradualmente il setpoint per i primi 45 minuti l'umidità viene eliminata ed è possibile innalzarlo fino alla temperatura operativa.

Tabella 28 Aumento progressivo della temperatura di setpoint

Accensione; t = 0	t = 15 minuti	t = 30 minuti	t = 45 minuti
$T_{sp} = 200 \text{ °C}$	$T_{sp} = 400 \text{ °C}$	$T_{sp} = 550 \text{ °C}$	$T_{sp} = 650 \text{ °C}$

Il test di riscaldamento è stato suddiviso in due giornate poiché le temperature non hanno raggiunto i valori operativi nelle 8 ore previste dalla simulazione. Il primo giorno il riscaldamento è durato 10

ore e dopo uno spegnimento di 15 ore durante la notte il secondo giorno è durato 9 ore, come mostrato in Tabella 29.

Tabella 29 Rilevazione temperature durante la prova di riscaldamento

	Hours	HEAT DX	HEAT SX	GAS TC1	GAS TC2	GAS TC3	GAS TC4	OXI TC4	OXI TC3	OXI TC2	OXI TC1	COOL TC
Day 1	0	20	19	20	20	20	20	20	20	20	20	20
	10	650	650	402	455	396	354	401	422	408	345	490
Day 2	0	197	197	219	208	193	183	216	207	198	185	210
	9	650	650	471	516	459	407	470	490	470	402	539

Considerando l'andamento delle temperature è stato stimato un tempo di 13-15 ore per il raggiungimento delle temperature operative in condizioni stazionarie. Questa differenza è causata probabilmente da:

- una ridotta superficie di scambio della fascia riscaldante, circa il 17% dell'intera superficie del reattore;
- discontinuità nel materiale isolante composto da più strati anziché da materiale compatto come ipotizzato nella simulazione;
- dispersioni di calore nella zona di contatto tra il reattore e le piastre di supporto.

6. Processi termici innovativi nei sistemi di perforazione

Oltre alla produzione di energie ed il trattamento di rifiuti, i processi termochimici come l'ossidazione possono essere utilizzati in diversi campi anche non convenzionali. Uno di questi è la spallazione termica, un fenomeno che avviene quando la superficie di un materiale roccioso viene esposta ad una fonte di calore, come ad esempio una fiamma. Lo stress termico a cui è sottoposto il materiale crea delle fratture interne fino all'espulsione di frammenti (Kant et al. 2017). Tale fenomeno si sta dimostrando promettente se applicato al campo delle perforazioni geotermiche e per l'estrazione di fonti fossili. Le condizioni necessarie affinché avvenga la spallazione termica dipendono dalle condizioni di processo e dalle caratteristiche dei materiali. I requisiti termici sono:

- Temperatura maggiore di 550 °C;
- Coefficiente di scambio termico maggiore di 500 W/(m²·K)

In relazione al materiale, il fenomeno dipende dal tipo di roccia, dalla diffusività termica, dal coefficiente di espansione ad alte temperature, dalla granulometria, dalla porosità e la resistenza alla compressione ad alte temperature. I vantaggi di questo processo comparato con i metodi esclusivamente meccanici di perforazione sono:

- la mancanza di contatto tra il materiale e il perforatore che permette di evitare l'utilizzo e quindi il consumo delle punte di perforazione;
- un alto tasso di penetrazione nelle rocce dure;
- alta efficienza energetica e prestazioni che migliorano ad elevate profondità.

Si possono presentare però alcuni problemi nella perforazione di rocce morbide come l'arenaria. Il calore necessario alla spallazione causa la fusione dei grani che non vengono espulsi per stress termico in queste tipologie di rocce. Per eliminare questo problema è possibile integrare la perforazione termica con quella meccanica. Questa metodologia è in fase di sperimentazione sul campo (Rossi, Jamali, Saar, et al. 2020) (Rossi, Jamali, Schwarz, et al. 2020). Lo scopo del periodo di studio presso il Politecnico Federale di Zurigo (ETH - Zürich) è stato quello di studiare la

tecnologia della perforazione mediante spallazione termica analizzandone approcci integrativi con processi ossidativi. La principale necessità è stata quella di trovare dei liquidi reagenti e pompabili per raggiungere le condizioni ottimali della spallazione termica e da poter sfruttare ad elevate profondità di trivellazione.

6.1. Reagenti per la spallazione termica

Il maggiore problema applicativo della spallazione termica ad elevate profondità riguarda la densità dei fluidi in corrispondenza della testa perforante dove dovrebbe aver luogo la combustione, mediante combustibile e comburente gassosi, con il mantenimento della fiamma circondata dai fanghi di perforazione che vengono aspirati per rimuovere il materiale roccioso scavato. L'idea è quindi quella di cambiare i fluidi necessari alla generazione di calore con dei reagenti liquidi che possano innescare reazioni esotermiche in modo da raggiungere le condizioni favorevoli alla spallazione termica. Per ottenere ciò sono quindi necessarie le seguenti caratteristiche:

- raggiungimento delle condizioni di spallazione termica;
- reagenti liquidi;
- reazione continua e sicura;
- stabilità dei reagenti;
- facilità di stoccaggio;
- buone prestazioni
- costo non elevato.

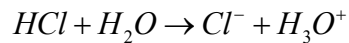
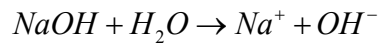
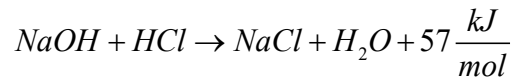
I processi analizzati si possono dividere in due categorie: reazioni esotermiche senza generazione di fiamma e reazioni esotermiche con generazione di fiamma.

6.2. Reazioni esotermiche senza generazione di fiamma

In questa categoria la generazione di calore avviene tramite riduzione o degradazione chimica dei composti interessati. I processi esaminati sono: reazioni acido-base, decomposizione termica del perossido di idrogeno, idratazione dell'ossido di calcio e decomposizione del nitrato d'ammonio.

6.2.1. Reazioni Acido-Base

In questo tipo di reazione l'energia esotermica deriva dall'unione di ioni come OH^- e H_3O^+ .



Per tali ragioni è necessario mantenere in soluzione acquosa l'idrossido di sodio e il cloruro d'idrogeno, in modo da permettere la dissociazione ionica dei composti (Speight 2002). Questi sono altamente corrosivi e pericolosi (Black 2002). I prodotti della reazione sono cloruro di sodio ed acqua. L'idrossido di sodio, in forma solida alle condizioni atmosferiche, è caratterizzato da una buona solubilità; ma la concentrazione del cloruro d'idrogeno in acqua ha un limite massimo essendo in forma gassosa a condizioni atmosferiche. Una soluzione al 38% ha punto di ebollizione di 48 °C, oltre il quale ritorna in forma gassosa abbassando la concentrazione della soluzione. Partendo da queste considerazioni è stata impostata una simulazione caratterizzata da condizioni standard di partenza delle soluzioni.

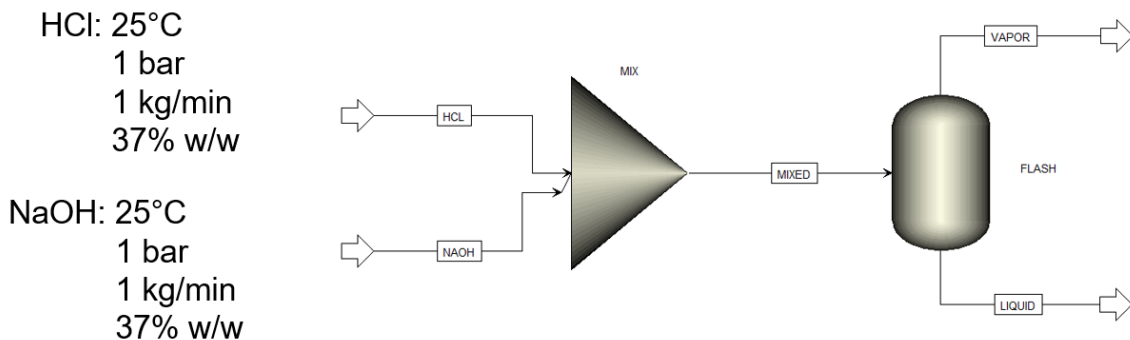


Figura 97 Flowsheet della simulazione di reazione acido-base effettuata con Aspen Plus v10

Il flowsheet della simulazione, mostrato in Figura 97, è composto da un miscelatore per le due soluzioni ed un separatore gas-liquido. La massima temperatura ottenuta è 108 °C, molto più bassa di quella richiesta per la spallazione termica. Per migliorare questo risultato è stata aumentata la pressione del processo in modo da poter aumentare le concentrazioni dei due solventi.

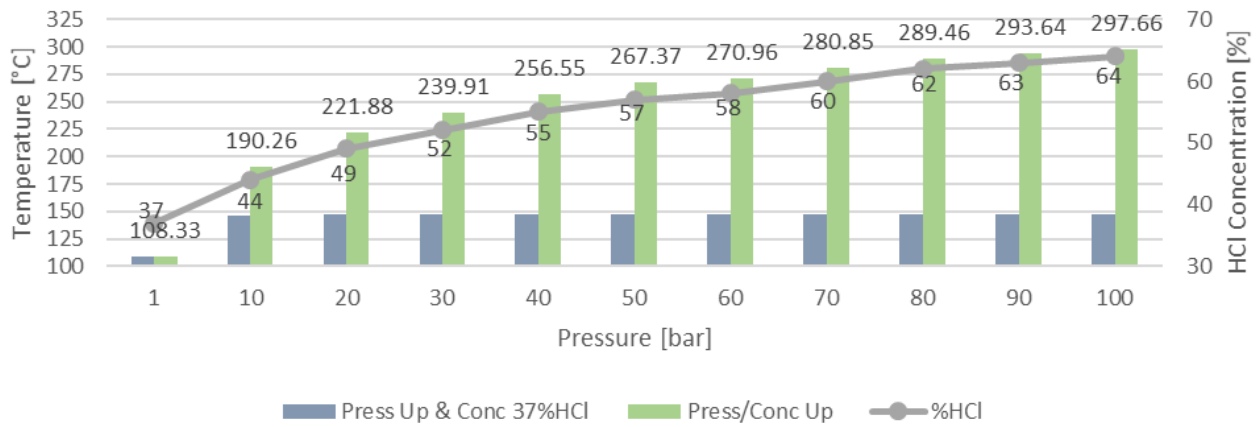


Figura 98 Andamento della temperatura di reazione al variare della pressione e della concentrazione di HCl (output liquidi)

In Figura 98 sono rappresentati i risultati della simulazione a pressione e concentrazioni crescenti mantenendo i fluidi in uscita sempre in fase liquida. La colonna blu rappresenta l'effetto del solo incremento di pressione. Oltrepastati i 10 bar la temperatura non aumenta più mantenendosi al di sotto dei 150 °C. Incrementando gradualmente la concentrazione mostrata dalla linea grigia, mantenendola sempre nei limiti di solubilità a quelle determinate condizioni, la temperatura aumenta con l'aumentare della pressione fino a 297 °C (colonna verde).

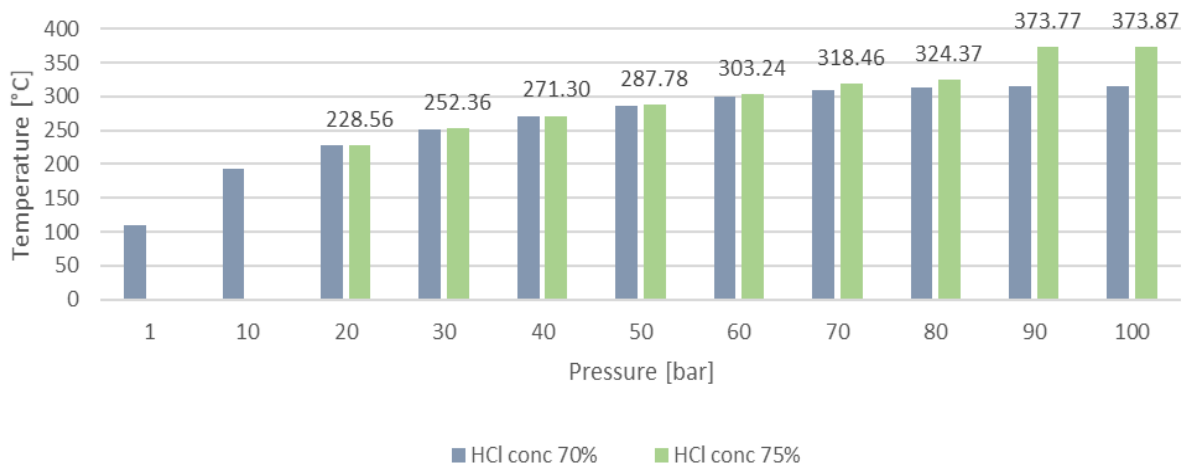
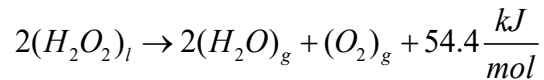


Figura 99 Andamento della temperatura di reazione al variare della pressione e della concentrazione di HCl (output gassosi)

In Figura 99 sono riportati i risultati delle simulazioni con fluidi in uscita in fase vapore a concentrazione costante (70% colonna blu e 75% colonna verde). Con queste concentrazioni a 100 bar la simulazione evidenzia una temperatura massima di 373 °C.

6.2.2. Decomposizione termica del Perossido d'idrogeno

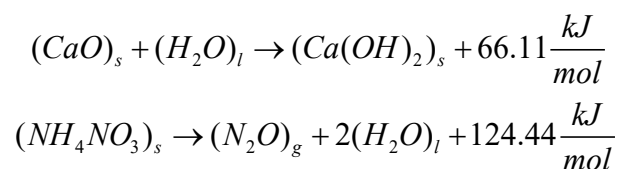
La seconda reazione esaminata senza generazione di fiamma è la decomposizione termica del perossido d'idrogeno.



Questo composto è stato ampiamente studiato per essere utilizzato nei sistemi di propulsione spaziale. È un buon ossidante ma ad elevate concentrazioni è corrosivo ed instabile, in particolare quando entra in contatto con impurità che possono innescare una decomposizione incontrollata. La velocità dissociativa aumenta ad alte temperature e in presenza di catalizzatori (Mezyk et al. 2015). Il perossido di idrogeno a concentrazioni medio-alte (High-Test Peroxide 85-98%_w) è caratterizzato da basse temperature di auto-decomposizione, il che lo rende molto pericoloso ed anche esplosivo. Infatti la decomposizione termica può generare vapore fino a 600 °C, ma le criticità di questo processo risiedono nella sua difficile manipolazione e nella sua decomposizione instabile (Wideman et al. 2010).

6.2.3. Idratazione dell'ossido di calcio e decomposizione del nitrato di ammonio

Queste due reazioni sono caratterizzate da problemi critici di sicurezza che non permettono il loro utilizzo per la spallazione termica.



La reazione esotermica dell'ossido di calcio avviene principalmente in fase solida (Lin et al. 2006). Non è quindi adatta per essere utilizzata ad elevate profondità e per problemi di possibili ostruzioni. Ad ogni modo è da evidenziare che esiste un brevetto del 1882 in cui questa reazione è stata utilizzata in processo di fessurazione della roccia per l'industria mineraria. Consiste nell'inserire dell'ossido di

calcio in un foro con un tappo e introdurre acqua attraverso una sonda. L'aumento di pressione e temperatura provoca la fessurazione della roccia. Per la decomposizione del nitrato di ammonio c'è un elevato rischio esplosivo.

6.3.Reazioni esotermiche con generazione di fiamma

Queste reazioni sono principalmente caratterizzate dalla presenza di due composti, un combustibile ed un ossidante, che reagendo permettono la generazione di una fiamma. In Tabella 30 è presente un elenco di combustibili e ossidanti liquidi.

Tabella 30 Elenco di combustibili ed ossidanti liquidi

Liquid Combustible	ΔH_{comb} [kJ/mol]	Liquid Oxidant
Methanol	726	Hydrogen Peroxide HTP
Ethanol	1240	Fenton's Reagent
Butanol	2660	Peroxy Acids
Gasoline	4670	Metal Peroxides
Diesel	9400	Organic Peroxides
Kerosene	7520	

Tra gli ossidanti è presente il perossido d'idrogeno (HTP) citato precedentemente come fonte di calore tramite decomposizione, quindi come singolo fluido. In questo caso invece verrà analizzato come fonte di ossigeno, sempre tramite decomposizione, per il sostentamento del processo di ossidazione di un combustibile in modo da raggiungere le condizioni necessarie affinché avvenga la spallazione termica. Il perossido d'idrogeno miscelato con ioni di ferro, in quantità catalitica, prende il nome di reattivo di Fenton. Il catalizzatore ha la funzione di innescare la formazione di radicali. I perossidi organici sono composti contenenti il gruppo funzionale perossido. Anche perossidi di metalli permettono in particolari condizioni la formazione di composti ossidanti. Infine, ci sono cloruro di potassio e perclorato di potassio, composti solubili che si decompongono in sale di potassio e ossigeno. Per quanto riguarda i combustibili liquidi, sono elencati tre combustibili a base di alcool e tre a base di olio con le rispettive entalpia di combustione. Di seguito verrà trattato l'uso di sali di potassio e perossido di idrogeno come fonti di ossigeno da implementare in un sistema di combustione. Verranno anche analizzati dei particolari fluidi, detti ipergolici, che a differenza dei combustibili elencati innescano il processo di combustione soltanto entrando in contatto con l'ossidante.

6.3.1. Decomposizione catalitica del perossido d'idrogeno

Il perossido d'idrogeno può essere decomposto cataliticamente a basse temperature per produrre ossigeno. Il sistema in Figura 100 è studiato per la propulsione dei razzi ma con i giusti accorgimenti potrebbe essere sfruttato per la spallazione termica.

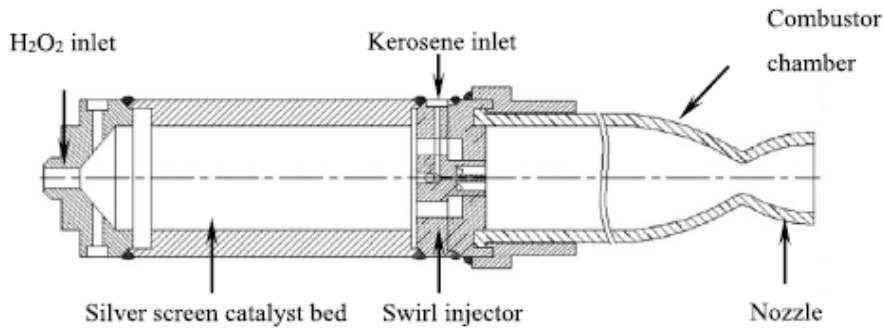
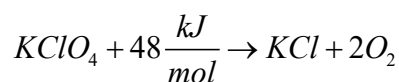


Figura 100 Sezione trasversale di un sistema di propulsione utilizzando kerosene e perossido d'idrogeno

È caratterizzato da due camere, una per la decomposizione catalitica e l'altra per la combustione (Li et al. 2017). In questo caso lo scambio di calore deve essere minimo per evitare i inneschi esplosivi del perossido d'idrogeno HTP già accennati. Riguardo i catalizzatori, l'ossido di manganese è tra i più usati dopo gli ossidi di rame e zinco, meno performanti (Bramanti et al. 2006; Li et al. 2016).

6.3.2. Decomposizione termica del clorato/perclorato di potassio

Questa reazione è endotermica e la decomposizione avviene a circa 600 °C (Lee, Hsu, and Jaw 2001)



Per ottenere ossigeno da questo composto si è ipotizzato di sfruttare un sistema nel quale la camera di combustione scambia calore con una camera di decomposizione, come mostrato in Figura 101.

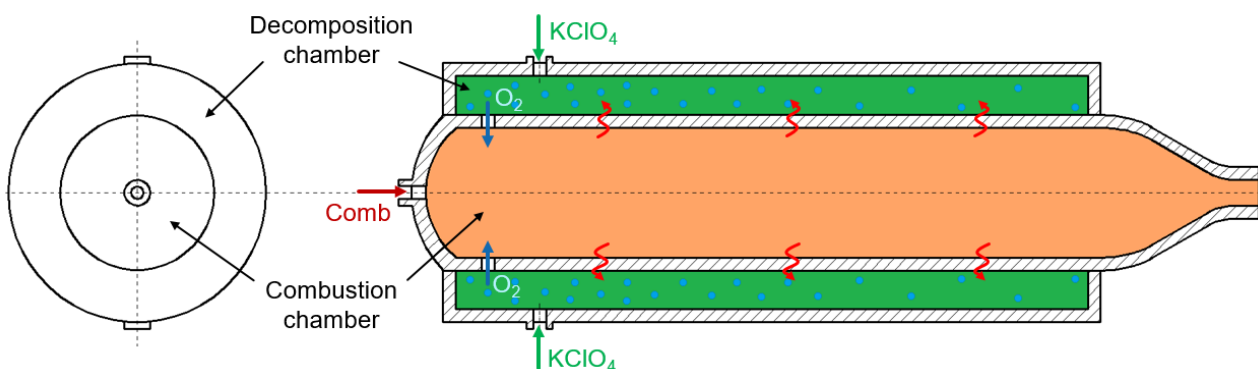


Figura 101 Sezione trasversale di un combustore con camera di decomposizione per KClO₄ per la generazione di ossidante

La combustione deve essere preventivamente innescata con un ossidante convenzionale o tramite un riscaldatore elettrico si attiva la decomposizione per la produzione di ossigeno. Con il sistema a regime il calore prodotto dalla combustione permette la decomposizione continua del perclorato di potassio e la produzione di ossigeno per sostenere la combustione.

Un'altra soluzione, mostrata in Figura 102, permetterebbe di introdurre direttamente il perclorato di potassio dentro la camera di combustione in modo da raggiungere una decomposizione istantanea e quindi produzione di ossigeno per la combustione.

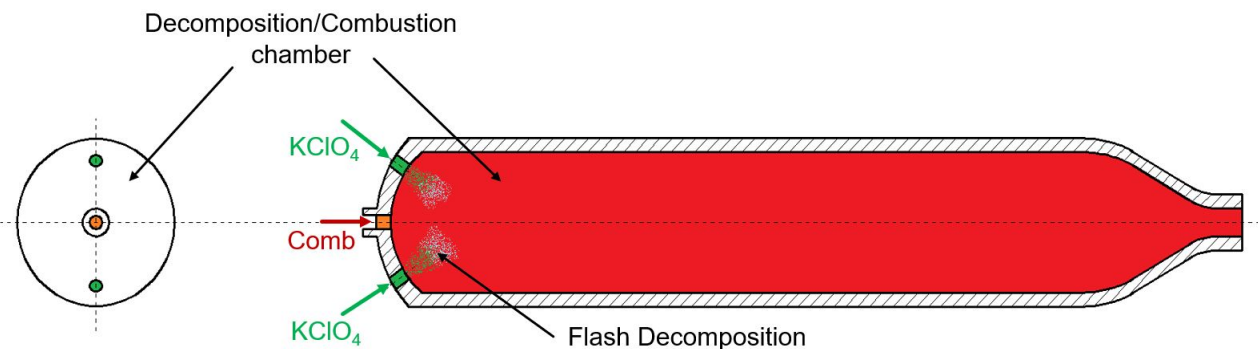


Figura 102 Sezione trasversale di un combustore con decomposizione integrata di $KClO_4$ per la generazione di ossidante

Questi ipotetici sistemi devono trovare riscontro in un tasso di decomposizione del perclorato di potassio adeguato, in modo da evidenziare la possibilità di avere un veloce produzione di ossigeno per alimentare la combustione. Sono stati condotti tre tipi di prove sperimentali: decomposizione di $KClO_4$, decomposizione di $KClO_4$ in presenza di MnO_2 come catalizzatore e infine decomposizione di $KClO_4$ in soluzione acquosa. Per l'apparato sperimentale, mostrato in Figura 103, è stata usata una provetta di quarzo come camera di decomposizione sopra un bruciatore a gas per raggiungere temperature superiori ai $500\text{ }^\circ\text{C}$ e per rilevare questa temperatura è stata posizionata una termocoppia di tipo K all'interno della provetta. I prodotti vengono convogliati attraverso un condensatore a doppio tubo per essere raffreddati verso una beuta usata come separatore. Qui viene raccolta la fase liquida mentre quella gassosa attraversa un rotometro per la rilevazione della produzione di ossigeno.

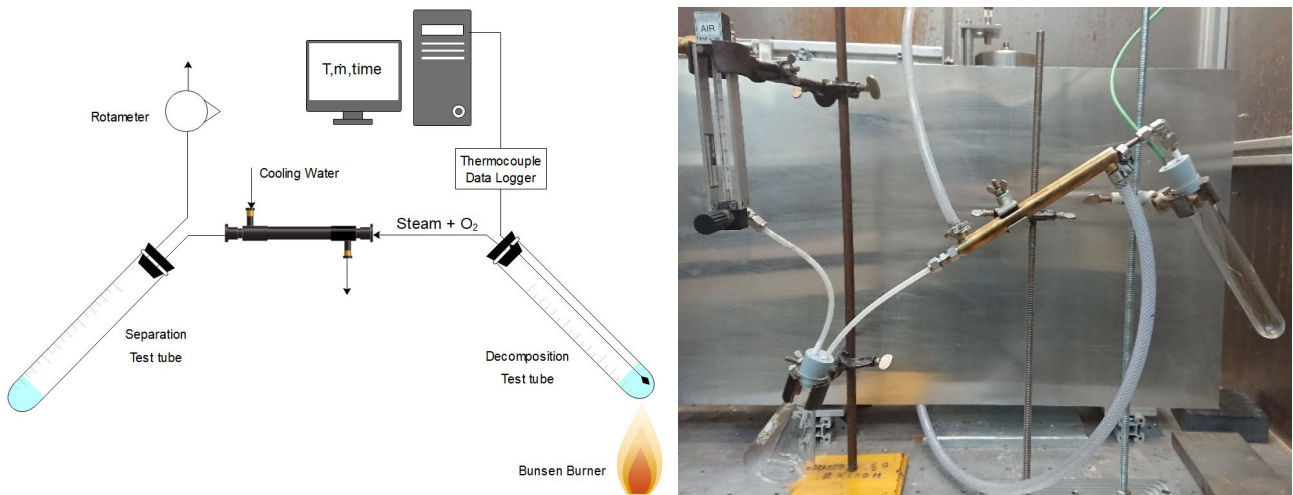


Figura 103 Configurazione del sistema utilizzato per le prove di decomposizione di KClO_4

I seguenti grafici rappresentano i risultati relativi ai test di decomposizione di KClO_4 puro e in presenza del catalizzatore MnO_2 a varie concentrazioni, riportando gli andamenti della temperatura e della portata di ossigeno prodotto.

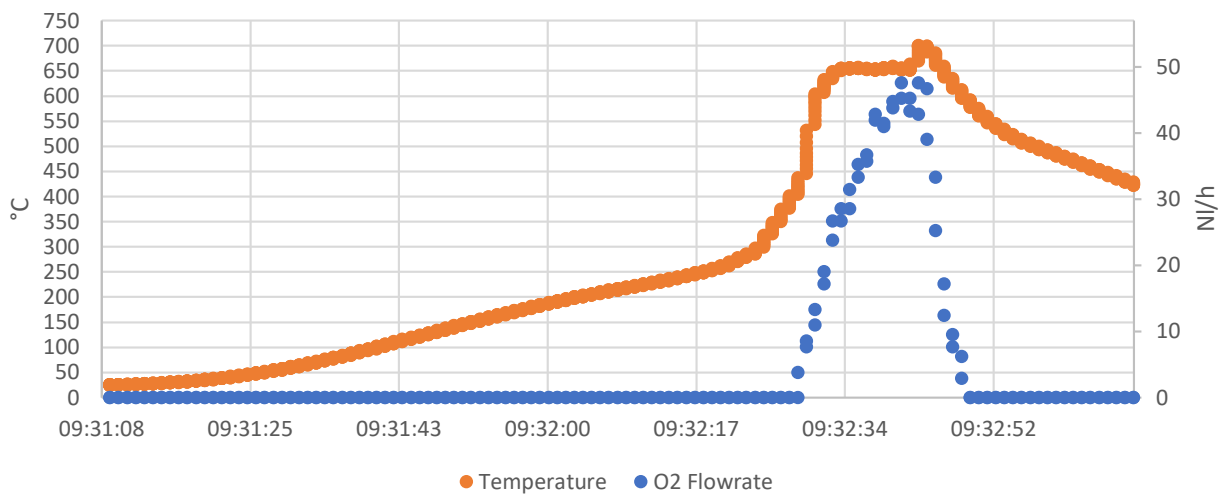


Grafico 67 Decomposizione 0.5g KClO_4 puro

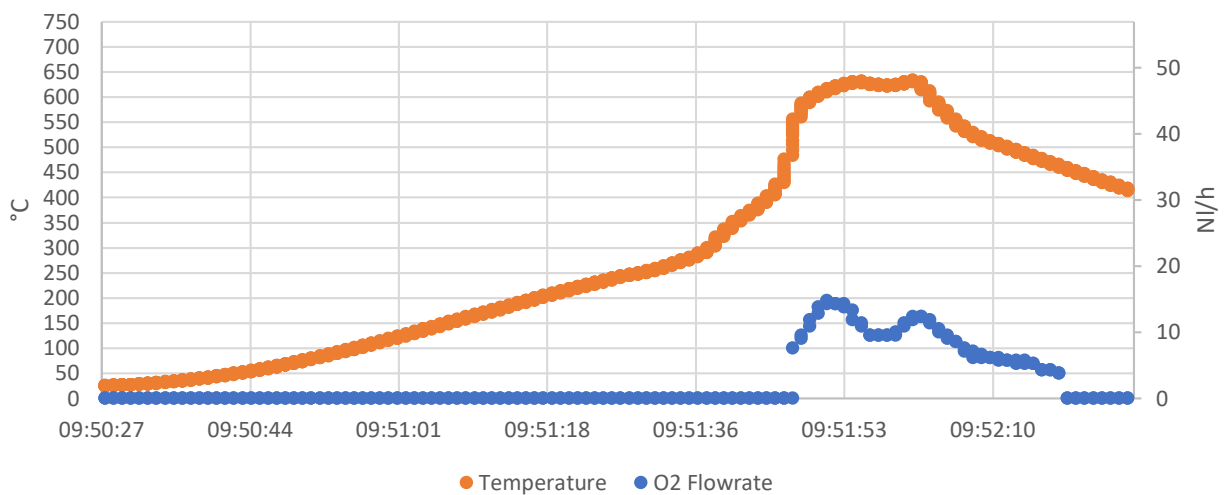


Grafico 68 Decomposizione 0.5g KClO_4 con 0.025g MnO_2

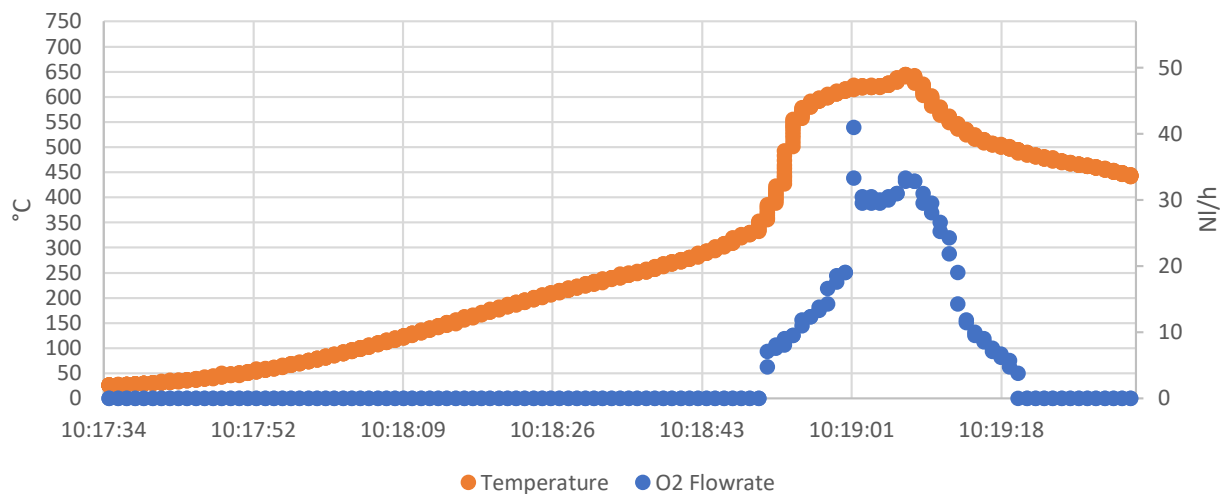


Grafico 69 Decomposizione 0.5g KClO₄ con 0.05g MnO₂

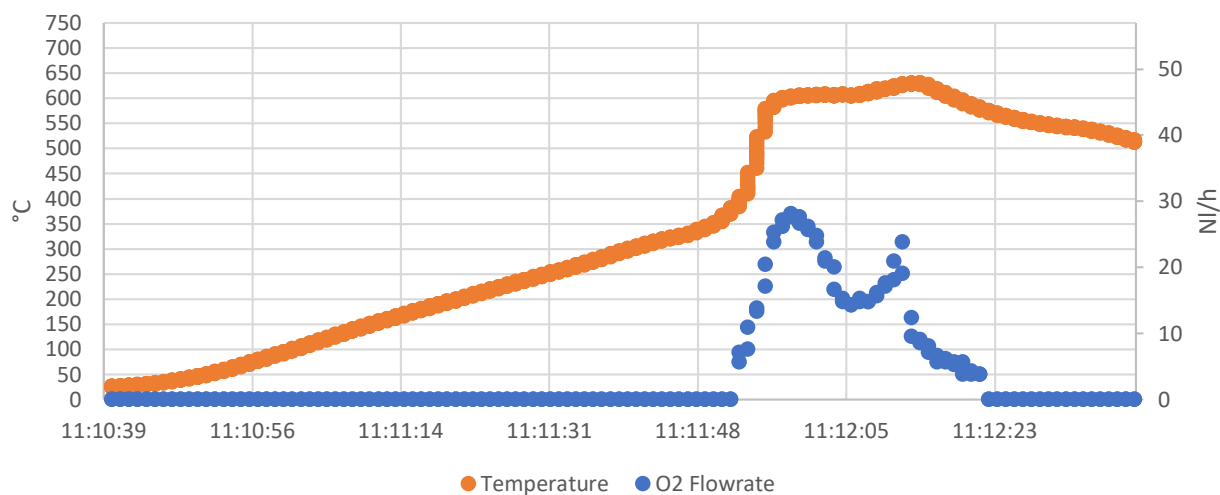


Grafico 70 Decomposizione 0.5g KClO₄ con 0.1g MnO₂

Confrontando le temperature nei precedenti grafici si nota come la presenza del catalizzatore anticipa e modifica la temperatura di inizio decomposizione in relazione alla quantità presente. Si può notare questo cambio di tempistiche anche nel confronto delle portate di ossigeno, visibile nel Grafico 72, dove si evince anche una diversa distribuzione nel tempo della produzione con intervalli maggiori in presenza di catalizzatore.

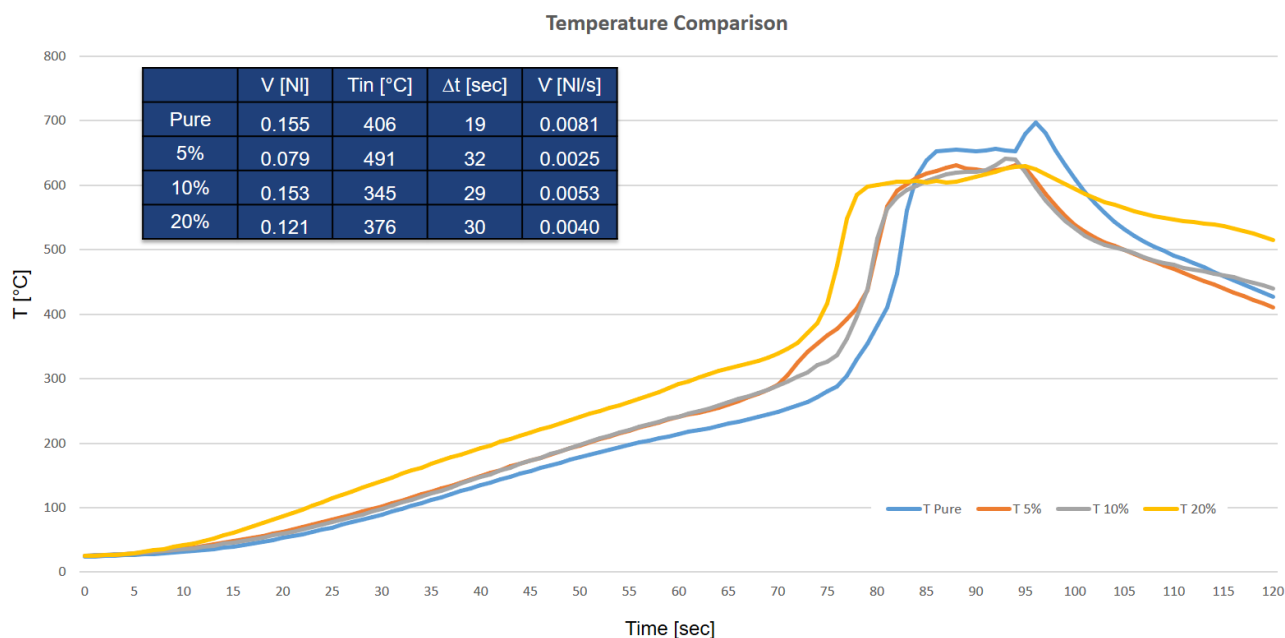


Grafico 71 Andamento delle temperature nelle prove di decomposizione effettuate

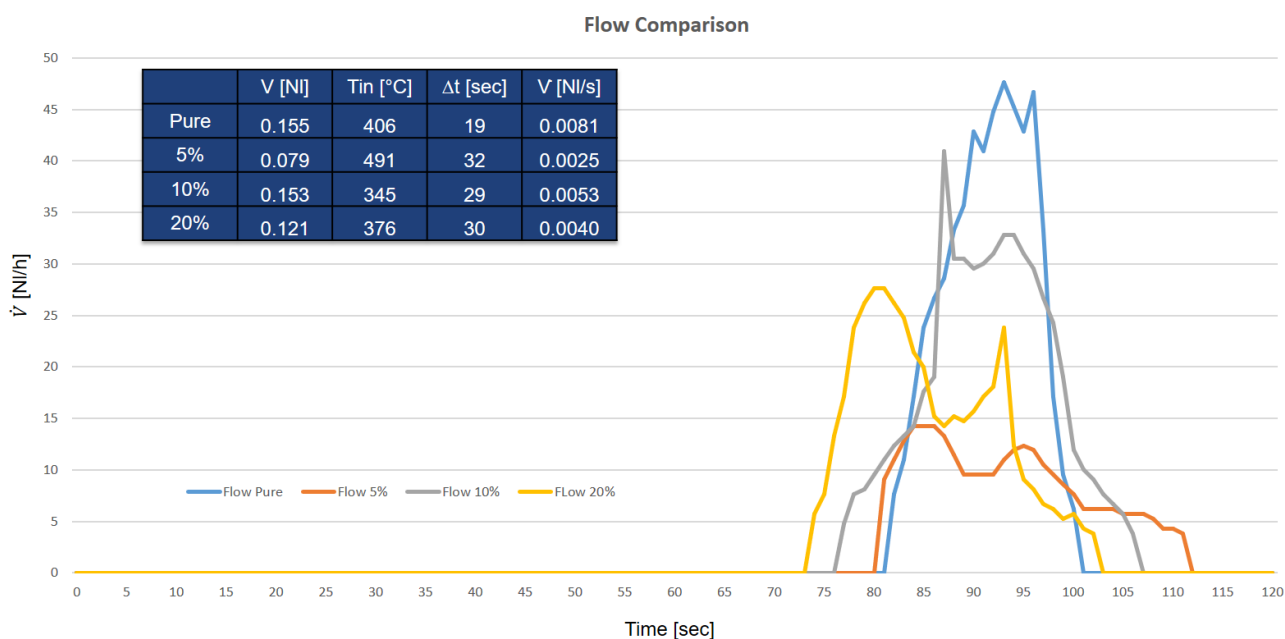


Grafico 72 Andamento delle portate di ossigeno nelle prove di decomposizione effettuate

Dopo queste prove con composti secchi, i successivi test sono stati effettuati con una soluzione acquosa di KClO_4 . Da una valutazione stechiometrica, supponendo di avere una soluzione con il 19.4% di KClO_4 che si decompone tutto producendo ossigeno per la combustione di etanolo, il rapporto C:O dovrebbe attestarsi ad 1:14.8. Per queste nuove prove è stato modificato il sistema installando una siringa come sistema semi-continuo di introduzione graduale della soluzione nella provetta di decomposizione, come mostrato in Figura 104.

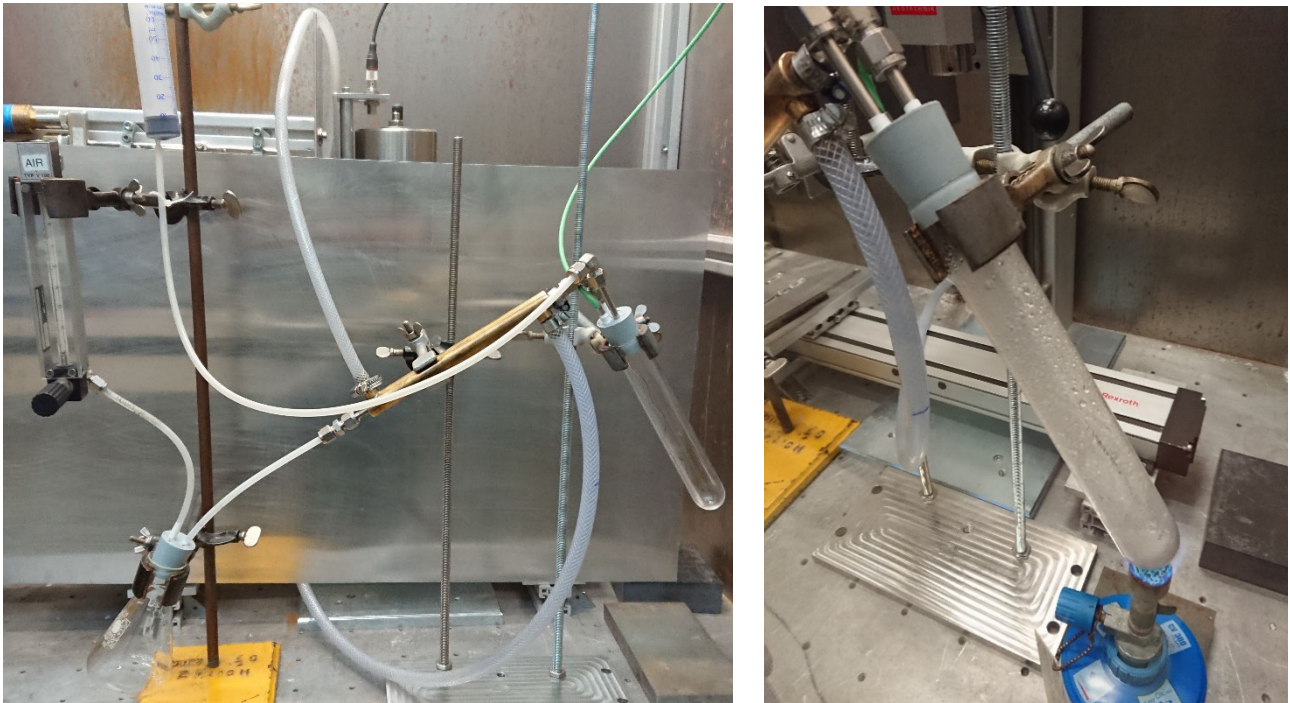


Figura 104 Configurazione del sistema utilizzato per le prove di decomposizione di KClO_4 in soluzione acquosa

Tuttavia, questa configurazione si è dimostrata inefficace per poter studiare la reazione di decomposizione a causa del vapore persistente nella provetta che condensava prima di arrivare in testa alla camera di decomposizione e quindi allo scambiatore di calore per poter essere raccolta nella beuta. Questo accumulo di condensa manteneva bassa la temperatura, non sufficiente per la decomposizione di KClO_4 , all'interno della provetta con cicli continui di evaporazione e condensazione. Per testare le prestazioni della soluzione d'acqua sarà quindi necessario modificare la configurazione optando per un piccolo combustore con ugelli.

6.3.3. Combustibili ipergolici

Una possibile alternativa ai combustibili convenzionali per ottenere le condizioni operative della spallazione termica prevede l'utilizzo di propellenti ipergolici che innescano la loro combustione entrando in contatto con un determinato ossidante. L'uso di questi composti riguarda prevalentemente il campo della propulsione dei razzi e le più comuni combinazioni sono:

- cherosene (RP-1) e ossigeno liquido;
- idrogeno liquido e ossigeno liquido;

- dimetilidrazina asimmetrica (UMDH) e tetrossido di azoto (NTO);
- monometilidrazina (MMH) e tetrossido di azoto (NTO);
- idrazina (come monopropellente).

L'uso di queste soluzioni presenta però delle limitazioni. Per le prime due combinazioni è necessario un sistema criogenico in pressione per mantenerli in stato liquido. Gli altri composti sono caratterizzati da elevata tossicità. Per tali motivi non sono adatti per essere sfruttati in processi di perforazione. Ma negli ultimi anni la ricerca si sta concentrando sullo studio di nuovi propellenti ipergolici sostenibili ed atossici. Uno di questi prevede l'utilizzo di HTP al 90% con un combustibile a base di dietilentriammina (Kang and Kwon 2017).

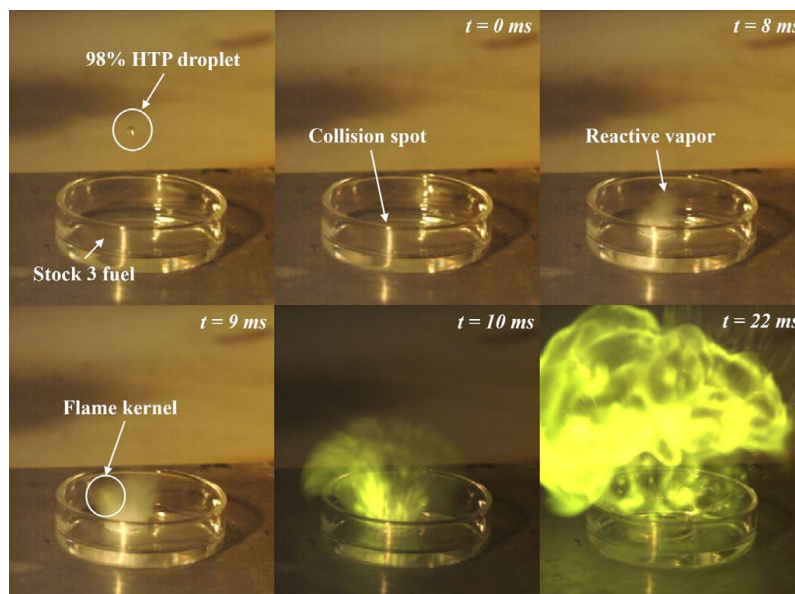


Figura 105 Velocità d'innesco della combustione fra HTP e un combustibile ipergolico

La Figura 105 mostra come sia veloce l'iniezione della combustione, dopo il contatto dei due fluidi passano solo 9 ms. Nella è rappresentato un possibile combustore che possa sfruttare questa combinazione di combustibile iperbolico ed ossidante. Questo ha un particolare iniettore a cinque ugelli, il centrale è per il combustibile e gli altri quattro, inclinati rispetto al primo, sono per l'ossidante. Il punto di contatto è caratterizzato da un'inclinazione di circa 30°, angolazione necessaria per ottimizzare le prestazioni di miscelazione e la generazione di fiamma. Questo modello è relativo ad una preliminare fase di progettazione, successivamente si dovrà effettuare il dimensionamento di ugelli e combustore a seconda dei composti che verranno utilizzati.

7. Conclusioni

In questo lavoro sono stati analizzati alcuni processi termochimici basati sull'uso dell'acqua supercritica per il trattamento dei rifiuti, il recupero e l'approvvigionamento energetico. In particolare sono stati effettuati diversi test per il trattamento ossidativo del percolato di discarica con acqua supercritica che hanno portato a varie modifiche della configurazione e delle condizioni operative, fino a trovare quelle più funzionali ed efficienti. Con una temperatura di setpoint di parete del reattore impostata a 700 °C, una portata di percolato di circa 0.25 L/h ed un forte eccesso di aria il flusso in uscita ha raggiunto circa 500 °C e si sono registrati abbattimenti del TOC superiori al 99%. Partendo da queste condizioni operative si è poi cercato di correlare il consumo energetico di messa a regime dell'impianto con l'energia esotermica della reazione di ossidazione. Si è ottenuto un deficit di consumo pari a -0.048 kJ/ml nel confronto fra acqua e percolato. Tale confronto è stato riproposto diminuendo l'eccesso di aria al 10% ottenendo un'inversione di tendenza con un surplus energetico di +0.024 kJ/ml, comunque non sufficiente per autosostenere il processo di ossidazione in acqua supercritica. Un pretrattamento di concentrazione del percolato ed una successiva miscelazione con altri reflui ad alto contenuto organico aumenterebbero l'energia esotermica di reazione diminuendo i costi relativi all'assorbimento elettrico.

Con tali presupposti, basati sull'esperienza maturata nel sistema di laboratorio, è stato proposto un impianto pilota per il trattamento di percolato e fanghi ottimizzato per il recupero termico e per la mitigazione dei problemi che caratterizzano il processo di ossidazione in acqua supercritica. È stata quindi redatta un'analisi preliminare con la valutazione degli impatti ambientali relativi ai componenti dell'impianto in fase di produzione per evidenziare eventuali criticità e mitigarne gli effetti. È stato evidenziato come la compressione dell'aria necessaria all'alimentazione della reazione di ossidazione abbia i maggiori impatti ambientali (12-41%) in quasi tutte le categorie analizzate oltre che il maggior impatto energetico in fase d'uso, insieme al riscaldatore elettrico a circolazione (7-27%). Anche il comparto reattoristico ha una rilevante incidenza in fase di produzione legata al

quantitativo e alla natura della particolare lega metallica utilizzata con un'incidenza media di circa il 18%.

Dalla possibilità di poter valorizzare energeticamente i rifiuti complementariamente al loro smaltimento, è stato descritto un processo innovativo, sviluppato in collaborazione con Archimede Srl. Il fulcro di questo sistema è la combinazione dei processi di ossidazione e gassificazione in acqua supercritica che avviene in un reattore strutturato per incentivare lo scambio termico fra le camere di reazione. L'installazione dell'impianto pilota in laboratorio è stata caratterizzata da varie fasi di progettazione, dimensionamento e assemblaggio che ha riguardato sia il lato processuale che quello dei sistemi ausiliari. Le prove di tenuta hanno evidenziato delle criticità risolvibili con piccole modifiche e sostituzioni, effettuate le quali si potrà iniziare una campagna sperimentale per analizzare l'efficacia del processo combinato.

Nell'ultimo capitolo, dedicato al periodo di studio presso il Politecnico Federale di Zurigo, è stato analizzato un uso alternativo del processo ossidativo nel campo delle perforazioni della crosta terrestre a scopi energetici. La spallazione termica, combinata al metodo meccanico convenzionale, viene sfruttata per aumentare l'efficienza di trivellazione. È stata quindi effettuata un'analisi dei processi ossidativi sfruttabili per ottenere le condizioni di spallazione termica nell'ottica di effettuare perforazioni ad elevate profondità. Sono stati effettuati simulazioni e test che hanno rilevato vantaggi e svantaggi di alcune proposte, evidenziando le migliori da poter utilizzare in sistemi su scala pilota.

In conclusione è possibile affermare che i processi termochimici che sfruttano acqua in condizioni supercritiche possano essere di grande aiuto nelle sfide che il mondo sta affrontando riguardo la crisi ambientale e l'approvvigionamento energetico. Con la ricerca è possibile trovare sempre nuove soluzioni per mitigare i problemi che caratterizzano tali processi, rendendoli sempre più competitivi ed efficienti.

A1. Appendice 1

A1.1 Misura del COD

Il COD è un elemento indispensabile nell'analisi delle acque reflue, e rappresenta il parametro di controllo più utilizzato nella legislazione europea; fornisce indicazioni sull'efficacia del processo di trattamento.

La misura della **materia organica** avviene attraverso l'utilizzo di un ossidante chimico, che deve essere abbastanza forte da reagire con tutta la materia organica presente nel campione. Per questo motivo, si usa il bicromato di potassio, sale di cromo esavalente di colore arancio brillante che può ossidare il 95 – 100% della materia organica; questo si converte in una forma trivalente di cromo di colore verde opaco.

I due metodi di misura sono la titolazione (Metodo 5130¹) e la colorimetria (Metodo 5135²), il secondo utilizzato in questo contesto; l'analisi è stata effettuata all'interno del campus universitario, in particolare nei laboratori DICAM (Dipartimento di Ingegneria Civile, Ambientale, Aerospaziale, dei Materiali). Il principio del test in cuvetta è lo stesso della titolazione, ma è possibile ridurre sia la quantità di campione da utilizzare sia i volumi dei reagenti. In particolare, il metodo per la misura di COD si basa su un'analisi colorimetrica mediante una soluzione di bicromato di potassio in presenza di acido solforico concentrato, solfato d'argento e solfato di mercurio e successiva lettura spettrofotometrica.

¹ <http://www.irsa.cnr.it/Docs/Capitoli/1000.pdf>

² https://www.isprambiente.gov.it/files/pubblicazioni/manuali-lineeguida/MLG_117_14.pdf

A1.2 Misura del TOC

Per la misura del TOC ci si avvale di un *TOC – L Series (Combustion)*³ marca Shimadzu, riportato in Figura 106; questo prevede tre diversi metodi di analisi:

- I. metodo TC – IC: il valore del TOC è dato dalla differenza della misura del TC (*total carbon*) e del IC (*inorganic carbon*);
- II. metodo NPOC (*non purgeable organic carbon*): si usa prevalentemente quando il campione contiene più IC di TOC, quindi quando il carbonio presente è quasi tutto inorganico;
- III. metodo POC + NPOC: si usa quando la quantità di POC (*particulate organic carbon*) presente non è trascurabile.

Il metodo più idoneo in questo caso è in numero I. Le relazioni del carbonio organico⁴ sono:

$$TC = TOC + IC$$

$$TOC = NPOC + VOC$$

$$VOC = TC - IC - NPOC$$

Dove VOC è il *volatile organic carbon*, ovvero la porzione volatile di TOC che viene rimossa tramite acidificazione del campione e sparging.

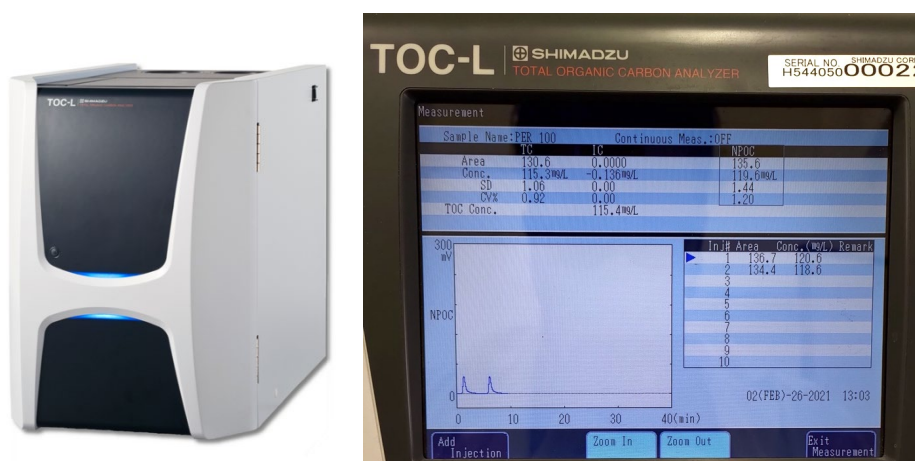


Figura 106 A sx: TOC-L Series (Combustion)⁹; a dx: misura TOC del percolato di tipo

³ <https://www.shimadzu.it/toc-l-series-combustion>

⁴ https://www.google.com/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=&ved=2ahUKewj10paNza_vAhVkiMUKHXFrC-YQFjACegQIAhAD&url=https%3A%2F%2Fca.hach.com%2Fasset-get.download.jsa%3Ffid%3D7639984491&usq=AOvVaw0wxkq8p3twXQ1Z_l4NioWQ

TC [mg/L]	IC [mg/L]	NPOC [mg/L]	TOC [mg/L]	VOC [mg/L]
115,3	-0,136	119,6	115,4	-4,2

Tabella 31 Valori del carbonio organico presente nel campione di percolato di tipo 2

In Tabella 31 si riportano i valori di un campione di percolato di tipo 2, con diluizione 1:100. Il carbonio presente nel campione di percolato di tipo 2 è tutto organico, dato che il valore di quello inorganico IC = -0,136 mg/L è una inesattezza della macchina, approssimabile a zero. Anche il valore di NPOC è simile (leggermente superiore) a quello del TOC, ciò vuol dire che anche la frazione volatile del TOC è trascurabile. Si decide pertanto di approssimare $TC \cong TOC$ e di effettuare quindi solo misure di TC. Il principio di funzionamento dell'analisi TC si basa sulla combustione del campione all'interno del *combustion tube*, in cui la reazione avviene a 680 °C per mezzo di un catalizzatore di ossidazione (platino). Si forma CO₂, ed i gas di combustione vengono prima deumidificati, poi raffreddati e disidratati; passano poi attraverso uno scrubber alogeno, che elimina cloro, fluoro, bromo e iodio, corrosivi per l'analizzatore NDIR (*non-dispersive infrared*) che rileva l'anidride carbonica. Il segnale analogico si trasforma in un picco, proporzionale al TC presente nel campione.

A1.3 Analisi SEM

Lo strumento utilizzato è il microscopio *JEOL JEMES-2100*⁵, con risoluzione di 0,5 – 4 nm (l'occhio umano vede fino a 0,2 mm). La risoluzione di uno strumento di imaging dipende principalmente dalla lunghezza d'onda della particella utilizzata come sonda; in particolare, il microscopio elettronico a scansione SEM (Scanning Electron Microscope) consente di eseguire indagini morfologiche delle superfici, utilizzando un fascio di elettroni. Dato che la lunghezza d'onda degli elettroni è più piccola di quella dei fotoni, la risoluzione del microscopio elettronico è superiore rispetto a quella del microscopio ottico di circa 1000 volte.

Il fascio di elettroni scansiona il campione seguendo un determinato pattern. Questi vengono generati in cima alla colonna dalla sorgente di elettroni, e vengono emessi quando la loro energia termica supera l'energia di emissione del materiale che costituisce la sorgente. Gli elettroni vengono quindi accelerati ed attratti da un anodo a carica positiva.

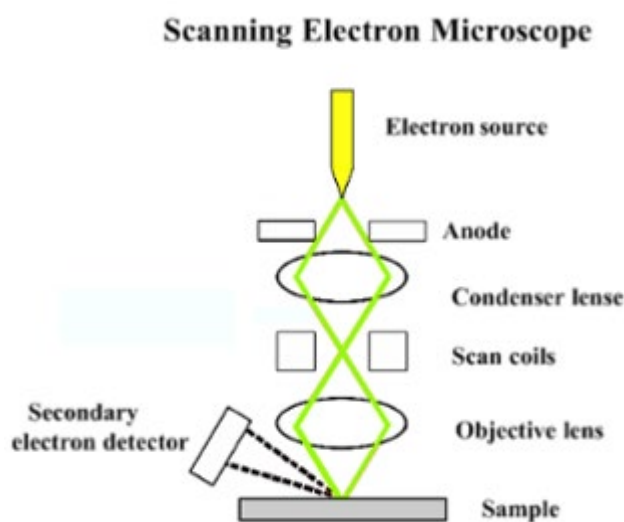


Figura 107 A sx: schema del funzionamento del SEM⁶; a dx: foto del SEM

L'intera colonna di elettroni deve essere sotto vuoto. Come ogni altro componente del microscopio elettronico, la sorgente di elettroni è sigillata all'interno di una camera, per preservare il vuoto e proteggerla da contaminazioni, vibrazioni o rumore, nonché consente di ottenere un'immagine ad alta

⁵ <https://www.unipa.it/servizi/atencenter/i-laboratori/microscopia-elettronica/>

⁶ <https://www.microscopiaelettronicaadabanco.it/come-funziona-il-sem>

risoluzione. L'interazione degli elettroni con il campione genera differenti tipi di elettroni, fotoni o irradiazioni. Nel caso del SEM, vengono generati due tipi di elettroni utilizzati per l'imaging: gli elettroni retrodiffusi (BSE) e gli elettroni secondari (SE). Gli elettroni retrodiffusi appartengono al fascio primario e tornano indietro a seguito della collisione elastica tra il fascio di elettroni ed il campione. Gli elettroni secondari, invece, vengono originati dagli atomi del campione e sono il risultato di un'interazione anelastica tra il fascio di elettroni ed il campione stesso. Gli elettroni retrodiffusi provengono da una zona più profonda del campione, mentre gli elettroni secondari da una zona più superficiale. Il SEM rileva gli elettroni secondari. In molti microscopi vengono rivelati anche i raggi X, che vengono generati dall'interazione elettrone-materia e permettono l'analisi elementare del campione (EDAX). I raggi X, che hanno un'energia specifica, sono l'impronta digitale dei materiali; rilevando infatti lo spettro di energie dei raggi X che provengono dal campione incognito, è possibile identificare tutti gli elementi (o atomi) ivi contenuti.

Preparazione del campione

Per la preparazione del campione, si usa uno sputter coater del tipo in Figura 108, al fine di realizzare un film metallico conduttivo; si usa un target d'oro.



Figura 108 A sx: sputter coater⁷; a dx: stubs pre-lavaggio

⁷ http://wwwdisc.chimica.unipd.it/nicola.tiso/pubblica/_private/Strumenti/scancoat%20six.pdf

Su uno stub in alluminio, precedentemente pulito con acetone, si pone quindi uno strato di nastro biadesivo in carbone, per renderlo conduttivo; dopo di ciò, si fa aderire il solido da analizzare. Si inseriscono all'interno del macchinario e si effettuano due lavaggi con argon, al fine di rimuovere il solido non adeso e le tracce d'aria; la presenza di altri gas può infatti falsare l'analisi. La rimozione delle polveri serve anche a preservare la colonna del SEM, dato che queste possono andare a sporcare i diaframmi e le lenti, di difficile pulitura. Dopo di ciò, si procede alla metallizzazione del campione. Lo spessore del rivestimento dipende dalla differenza di potenziale applicata e dal tempo, ma poiché l'unico interesse in questo caso è quello di avere un rivestimento omogeneo, si lasciano le condizioni preimpostate di:

kV	mA	secondi
11	20	150

Tabella 32 Condizioni operative sputter coater

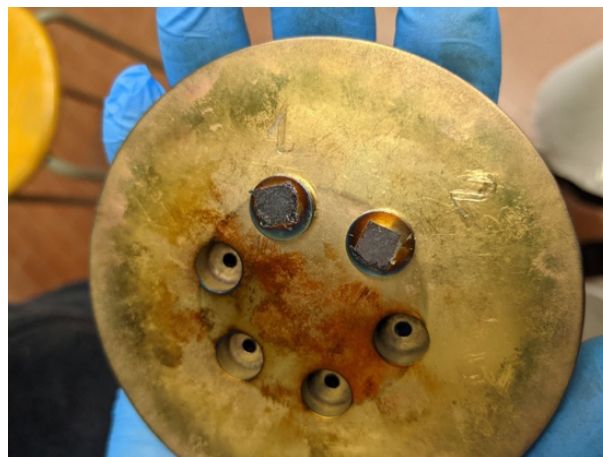


Figura 109 In alto: dettaglio sputter coater; in basso: campioni pronti per l'analisi SEM

A2. Appendice 2

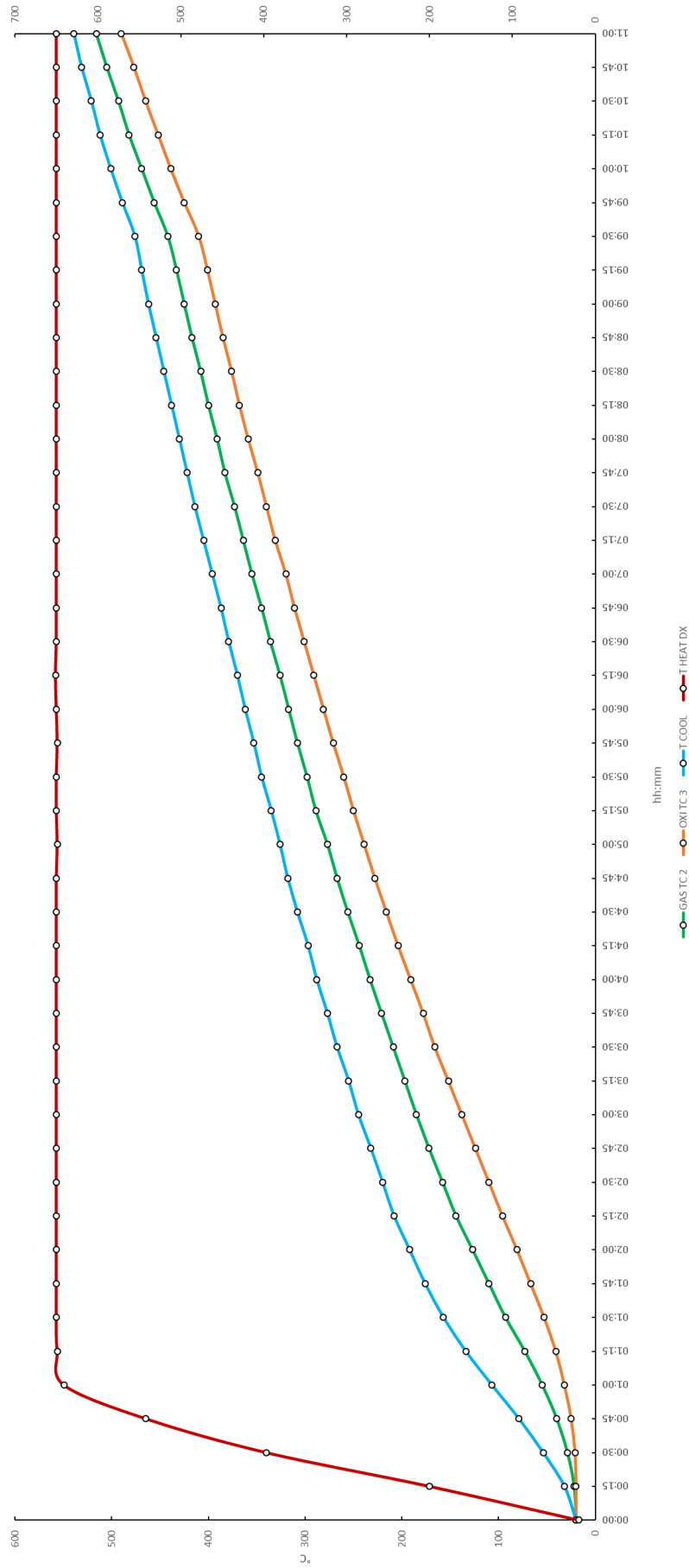


Grafico 73 Andamento generale delle temperature nelle camere del reattore combinato durante le prove di riscaldamento effettuata in due giorni consecutivi

Bibliografia

- Al-Salem, S. M., P. Lettieri, and J. Baeyens. 2009. "Recycling and Recovery Routes of Plastic Solid Waste (PSW): A Review." *Waste Management* 29(10):2625–43.
- Arena, Umberto. 2012. "Process and Technological Aspects of Municipal Solid Waste Gasification. A Review." *Waste Management* 32(4):625–39.
- Basu, P. 2013. *Chp. 05: Pyrolysis*.
- Bermejo, M. D. and M. J. Cocero. 2006. "Supercritical Water Oxidation: A Technical Review." *AIChE Journal* 52(11):3933–51.
- Black, George. 2002. "Guide to the Selection of Materials for Pumping NaOH and NaOCl." *Worlds Pump* (April).
- Bramanti, Cristina, Angelo Cervone, Luca Romeo, Lucio Torre, Luca D'Agostino, Antony J. Musker, and E. Giorgio Saccoccia. 2006. "Experimental Characterization of Advanced Materials for the Catalytic Decomposition of Hydrogen Peroxide." *Collection of Technical Papers - AIAA/ASME/SAE/ASEE 42nd Joint Propulsion Conference* 11(July):8774–85.
- Bridgwater, A. V. 1994. "Catalysis in Thermal Biomass Conversion." *Applied Catalysis A, General* 116(1–2):5–47.
- Brunner, Gerd. 2014a. *Oxidation in High-Temperature and Supercritical Water*. Vol. 5.
- Brunner, Gerd. 2014b. *Properties of Pure Water*. Vol. 5.
- Christoff, Peter. 2016. "The Promissory Note: COP 21 and the Paris Climate Agreement." *Environmental Politics* 25(5):765–87.
- Cocero, M. J. 2001. "9.4 Supercritical Water Oxidation (SCWO). Application to Industrial Wastewater Treatment." *Industrial Chemistry Library* 9(C):509–26.
- Dubber, Donata and Nicholas F. Gray. 2010. "Replacement of Chemical Oxygen Demand (COD) with Total Organic Carbon (TOC) for Monitoring Wastewater Treatment Performance to Minimize Disposal of Toxic Analytical Waste." *Journal of Environmental Science and Health - Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering* 45(12):1595–1600.
- EEA. 2020. *The European Environment-State and Outlook 2020. Knowledge for Transition to a Sustainable Europe*. Vol. 60.
- European Commission. 2008. "Direttiva 2008/98/CE." 3–30.
- García-Jarana, M. Belén, Jezabel Sánchez-Oneto, Juan R. Portela, and Enrique J. Martínez de la Ossa. 2014. "Supercritical Water Gasification of Organic Wastes for Energy Generation." *Supercritical Fluid Technology for Energy and Environmental Applications* 191–200.
- Hidalgo-Ruz, Valeria, Lars Gutow, Richard C. Thompson, and Martin Thiel. 2012. "Microplastics in the Marine Environment: A Review of the Methods Used for Identification and Quantification." *Environmental Science and Technology* 46(6):3060–75.
- Iannotta, Pasquale, Giuseppe Caputo, Francesca Scargiali, Sonia Longo, Maurizio Cellura, and Alberto Brucato. 2021. "Combined Gasification-Oxidation System for Waste Treatment with Supercritical Water: Lca and Performance Analysis." *Sustainability (Switzerland)* 13(1):1–14.
- Ibáñez, E., J. A. Mendiola, and M. Castro-Puyana. 2015. "Supercritical Fluid Extraction."

- Isaksson, Johan, Anders Åsblad, and Thore Berntsson. 2013. "Influence of Different Pretreatment Methods on Biomass Gasification and Production of Fischer-Tropsch Crude Integrated with a Pulp and Paper Mill." *Chemical Engineering Transactions* 35:559–64.
- Kang, Hongjae and Sejin Kwon. 2017. "Green Hypergolic Combination: Diethylenetriamine-Based Fuel and Hydrogen Peroxide." *Acta Astronautica* 137(January):25–30.
- Kang, Kang, Ramin Azargohar, Ajay K. Dalai, and Hui Wang. 2015. "Noncatalytic Gasification of Lignin in Supercritical Water Using a Batch Reactor for Hydrogen Production: An Experimental and Modeling Study." *Energy and Fuels* 29(3):1776–84.
- Kant, Michael A., Edoardo Rossi, Dragana Höser, and Philipp Rudolf Von Rohr. 2017. "Thermal Spallation Drilling , an Alternative Drilling Technology for Deep Heat Mining - Performance Analysis , Cost Assessment and Design Aspects." *PROCEEDINGS, 42nd Workshop on Geothermal Reservoir Engineering* 1–10.
- Kjeldsen, Peter, Morton A. Barlaz, Alix P. Rooker, Anders Baun, Anna Ledin, and Thomas H. Christensen. 2002. "Present and Long-Term Composition of MSW Landfill Leachate: A Review." *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 32(4):297–336.
- Knez, E. Markočič, M. Leitgeb, M. Primožič, M. Knez Hrnčič, and M. Škerget. 2014. "Industrial Applications of Supercritical Fluids: A Review." *Energy* 77:235–43.
- Kolaczowski, S. T., P. Plucinski, F. J. Beltran, F. J. Rivas, and D. B. McLurgh. 1999. "Wet Air Oxidation: A Review of Process Technologies and Aspects in Reactor Design." *Chemical Engineering Journal* 73(2):143–60.
- Kritzer, Peter and Eckhard Dinjus. 2001. "An Assessment of Supercritical Water Oxidation (SCWO): Existing Problems, Possible Solutions and New Reactor Concepts." *Chemical Engineering Journal* 83(3):207–14.
- Kruse, Andrea. 2008. "Supercritical Water Gasification." *Biofuels, Bioproducts and Biorefining* 2:415–37.
- Laghrib, Fathallah, Mina Bakasse, Sara Lahrich, and Moulay Abderrahim El Mhammedi. 2021. "Advanced Oxidation Processes: Photo-Electro-Fenton Remediation Process for Wastewater Contaminated by Organic Azo Dyes." *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* 101(15):2947–62.
- Lee, Jinn Shing, Chung King Hsu, and Kuen Shan Jaw. 2001. "The Thermal Properties of KClO_4 with Different Particle Size." *Thermochimica Acta* 367–368:381–85.
- Li, Huixin, Liang Ye, Xiaolin Wei, Teng Li, and Sen Li. 2017. "The Design and Main Performance of a Hydrogen Peroxide/Kerosene Coaxial-Swirl Injector in a Lab-Scale Rocket Engine." *Aerospace Science and Technology* 70:636–43.
- Li, Sen, Yifei Ge, Xiaolin Wei, and Teng Li. 2016. "Mixing and Combustion Modeling of Hydrogen Peroxide/Kerosene Shear-Coaxial Jet Flame in Lab-Scale Rocket Engine." *Aerospace Science and Technology* 56:148–54.
- Li, Yanhui, Shuzhong Wang, Tongtong Xu, Jianna Li, Yishu Zhang, Tiantian Xu, and Jianqiao Yang. 2021. "Novel Designs for the Reliability and Safety of Supercritical Water Oxidation Process for Sludge Treatment." *Process Safety and Environmental Protection* 149:385–98.
- Lin, Shiyong, Michiaki Harada, Yoshizo Suzuki, and Hiroyuki Hatano. 2006. "CaO Hydration Rate at High Temperature ($\square 1023$ K)." *Energy and Fuels* 20(3):903–8.

- Linnér, Björn Ola and Merle Jacob. 2005. "From Stockholm to Kyoto and beyond: A Review of the Globalization of Global Warming Policy and North-South Relations." *Globalizations* 2(3):403–15.
- Malinauskaite, J., H. Jouhara, D. Czajczyńska, P. Stanchev, E. Katsou, P. Rostkowski, R. J. Thorne, J. Colón, S. Ponsá, F. Al-Mansour, L. Anguilano, R. Krzyżyńska, I. C. López, A. Vlasopoulos, and N. Spencer. 2017. "Municipal Solid Waste Management and Waste-to-Energy in the Context of a Circular Economy and Energy Recycling in Europe." *Energy* 141:2013–44.
- Maniscalco, Marco, Laura Mistretta, Pasquale Iannotta, Giuseppe Caputo, Francesca Scargiali, Franco Grisafi, and Alberto Brucato. 2020. "Experimental Study of the Pyrolysis of Waste Bitumen for Oil Production." *Journal of the Energy Institute* 93(6):2456–63.
- Maniscalco, Marco, Fabiola La Paglia, Pasquale Iannotta, Giuseppe Caputo, Francesca Scargiali, Franco Grisafi, and Alberto Brucato. 2021. "Slow Pyrolysis of an LDPE/PP Mixture: Kinetics and Process Performance." *Journal of the Energy Institute* 96:234–41.
- Marrone, Philip A., Scott D. Cantwell, and Darren W. Dalton. 2005. "SCWO System Designs for Waste Treatment: Application to Chemical Weapons Destruction." *Industrial and Engineering Chemistry Research* 44(24):9030–39.
- Marrone, Philip A. and Glenn T. Hong. 2009. "Corrosion Control Methods in Supercritical Water Oxidation and Gasification Processes." *Journal of Supercritical Fluids* 51(2):83–103.
- Matsumura, Yukihiro. 2015. "Hydrothermal Gasification of Biomass." *Recent Advances in Thermochemical Conversion of Biomass* 251–67.
- Mezyk, Lukasz, Zbigniew Gut, Piotr Wolanski, and Grzegorz Rarata. 2015. "Research on Thermal Decomposition of Hydrogen Peroxide." *Proceedings of the International Astronautical Congress, IAC 9(January 2017):7284–89.*
- Montanino, S. 2005. "Percolato. Una Sua Definizione, Modalità Di Formazione." 23–26.
- Pavlas, Martin, Michal Touš, Petr Klimek, and Ladislav Bébar. 2011. "Waste Incineration with Production of Clean and Reliable Energy." *Clean Technologies and Environmental Policy* 13(4):595–605.
- Pavlovič, Irena, Željko Knez, and Mojca Škerget. 2013. "Hydrothermal Reactions of Agricultural and Food Processing Wastes in Sub- and Supercritical Water: A Review of Fundamentals, Mechanisms, and State of Research." *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 61(34):8003–25.
- Puna, J. F. and M. T. Santos. 2010. "Thermal Conversion Technologies for Solid Wastes: A New Way to Produce Sustainable Energy." *Waste Management* (July 2014).
- Queiroz, J. P. S., M. D. Bermejo, F. Mato, and M. J. Cocero. 2015. "Supercritical Water Oxidation with Hydrothermal Flame as Internal Heat Source: Efficient and Clean Energy Production from Waste." *Journal of Supercritical Fluids* 96:103–13.
- Rossi, Edoardo, Shahin Jamali, Martin O. Saar, and Philipp Rudolf von Rohr. 2020. "Field Test of a Combined Thermo-Mechanical Drilling Technology. Model: Thermal Spallation Drilling." *Journal of Petroleum Science and Engineering* 190(December 2019):107005.
- Rossi, Edoardo, Shahin Jamali, Dennis Schwarz, Martin O. Saar, and Philipp Rudolf von Rohr. 2020. "Field Test of a Combined Thermo-Mechanical Drilling Technology. Mode II: Flame-Assisted Rotary Drilling." *Journal of Petroleum Science and Engineering* 190(December 2019):106880.

- Roy, Dany, Antonin Azaïs, Sanae Benkaraache, Patrick Drogui, and Rajeshwar D. Tyagi. 2018. "Composting Leachate: Characterization, Treatment, and Future Perspectives." *Reviews in Environmental Science and Biotechnology* 17(2):323–49.
- Sawai, Osamu, Tepei Nunoura, and Kazuo Yamamoto. 2014. "Supercritical Water Gasification of Sewage Sludge Using Bench-Scale Batch Reactor: Advantages and Drawbacks." *Journal of Material Cycles and Waste Management* 16(1):82–92.
- Speight, James G. 2002. *Chemical Process and Design Handbook*. First edit. New York: McGraw-Hill Education.
- Susanti, Ratna Frida, Jaehoon Kim, and Ki pung Yoo. 2014. *Supercritical Water Gasification for Hydrogen Production: Current Status and Prospective of High-Temperature Operation*. Elsevier B.V.
- Tałałaj, Izabela Anna, Paweł Biedka, and Izabela Bartkowska. 2019. "Treatment of Landfill Leachates with Biological Pretreatments and Reverse Osmosis." *Environmental Chemistry Letters* 17(3):1177–93.
- UNEP. 2016. *Global Waste Management Outlook*.
- Vadillo, Violeta, Jezabel Sánchez-Oneto, Juan Ramón Portela, and Enrique J. Martínez De La Ossa. 2013. "Problems in Supercritical Water Oxidation Process and Proposed Solutions." *Industrial and Engineering Chemistry Research* 52(23):7617–29.
- Walsh, John M., George D. Ikononou, and Marc D. Donohue. 1987. "Supercritical Phase Behavior: The Entrainer Effect." *Fluid Phase Equilibria* 33(3):295–314.
- von Werder, Julia, Sebastian Simon, André Gardei, Patrick Fontana, and Birgit Meng. 2021. "Thermal and Hydrothermal Treatment of UHPC: Influence of the Process Parameters on the Phase Composition of Ultra-High Performance Concrete." *Materials and Structures/Materiaux et Constructions* 54(1).
- Wideman, Thomas W., Jared M. Potter, Donald Dreesen, Robert M. Potter, and Jason Unzelman-Langsdorf. 2010. "Wo 2010/042719 A2." 2010(April).
- Xiao, Ruirui, Xueli Chen, Fuchen Wang, and Guangsuo Yu. 2010. "Pyrolysis Pretreatment of Biomass for Entrained-Flow Gasification." *Applied Energy* 87(1):149–55.
- Xu, Donghai, Chuanbao Huang, Shuzhong Wang, Guike Lin, and Yang Guo. 2015. "Salt Deposition Problems in Supercritical Water Oxidation." *Chemical Engineering Journal* 279:1010–22.
- Zhang, Lingen and Zhenming Xu. 2016. "A Review of Current Progress of Recycling Technologies for Metals from Waste Electrical and Electronic Equipment." *Journal of Cleaner Production* 127:19–36.