



Bruciare con l'acqua: la ricerca Veritas sui superfluidi

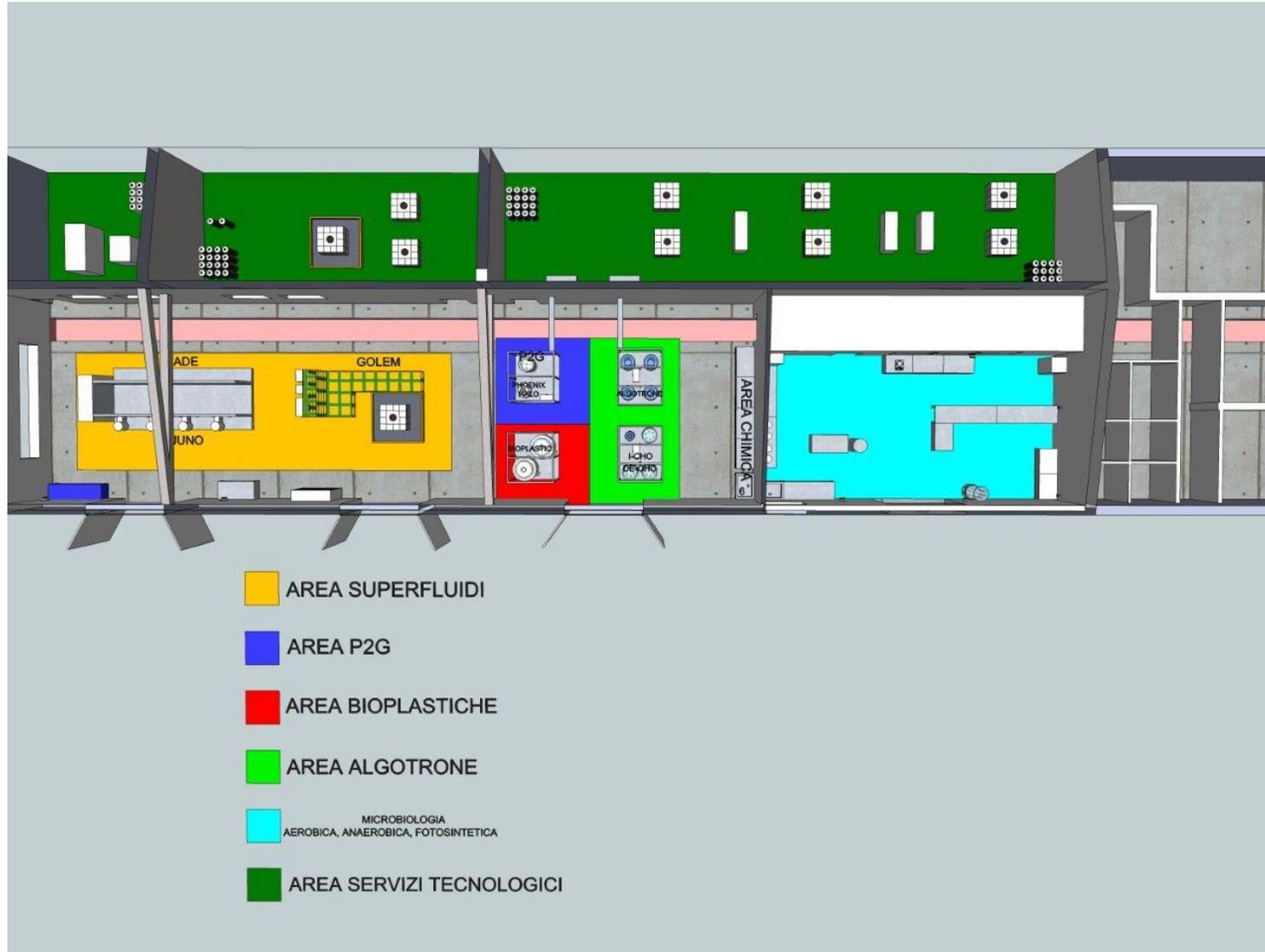
Graziano Tassinato, PhD
Direzione Energia – Area Ricerca e Sviluppo
Gruppo Veritas SpA - Venezia

GREENPROPULSIONLAB

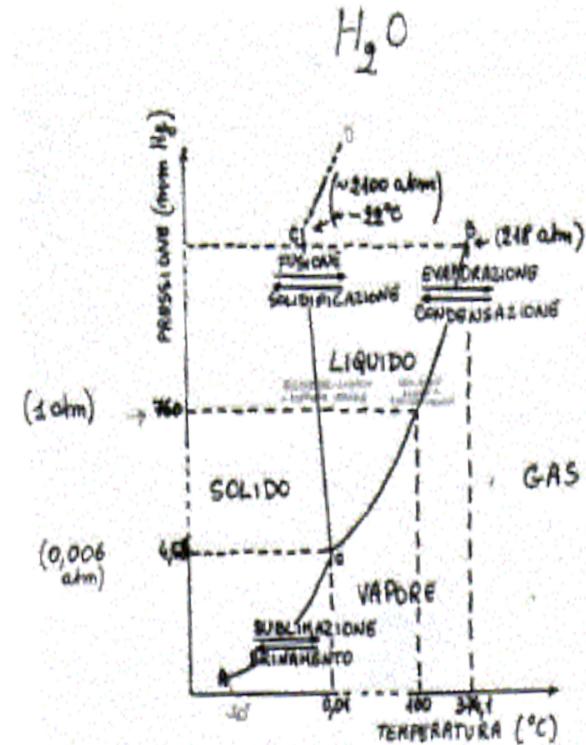


- **Piattaforma PHOTOLAB** - Sperimentazione di accumuli solare - elettrico (Sodio-Cloro, RFB a vanadio, PEMEL- PEMFC a idrogeno, Litio, Piombo) della potenza di 450 kW per sperimentare processi di green chemistry «in isola».
- **Piattaforma OILCHEM** - Produzione pilota di biocarburanti di 2/3 generazione e oleochemicals mediante tecnologie a cavitazione/induzione e nanocatalisi multifasica avanzata.
- **Piattaforma SUPERFLUIDS** - Reattori per ossidazione e catalisi in ambiente supercritico; reattore a liquidi ionici e nanocatalisi multifasica per bulk (biocarburanti e lubrificanti avanzati) e fine chemicals (intermedi e additivi per polimeri plastici, etc), reattore sperimentale per cavitazione supercritica.
- **Piattaforma PHOTOGREEN** - Isolamento e sperimentazione di microalghe per produzione, in reattori pilota da 3000 litri, di biocarburanti di 3 generazione (es. biodiesel e bioidrogeno), fine chemicals per uso chimico e farmaceutico, trattamento di fumi industriali e acque reflue, produzione di biopolimeri (poliesteri, polisaccaridi, etc.).

GREEN PROPULSION LAB

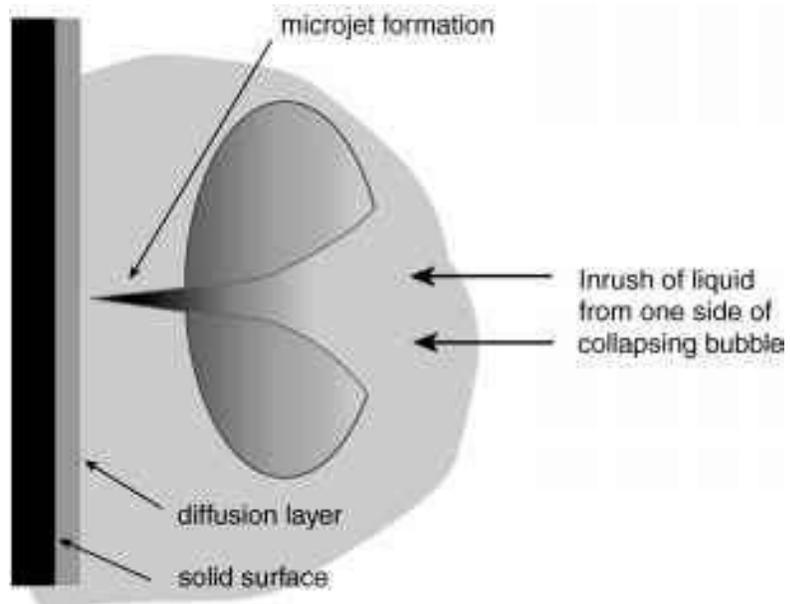


Area Superfluidi

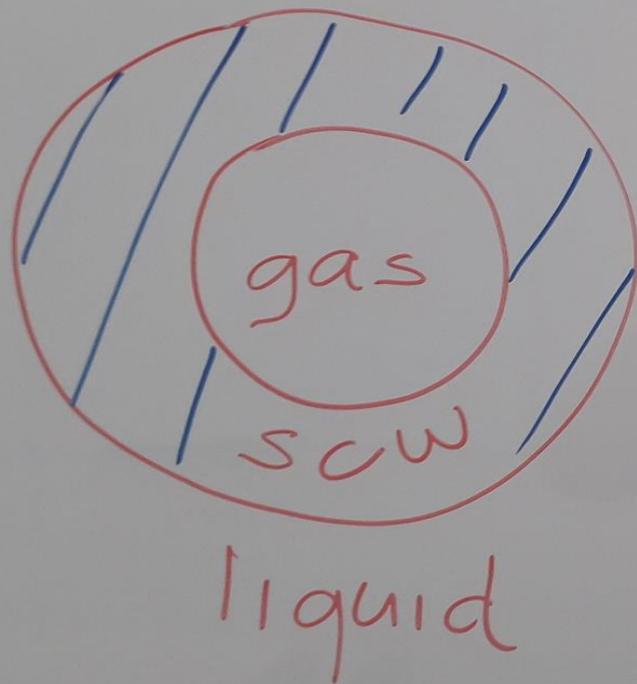


- Sperimentazione di processi cavitazionali
- Sviluppo di tecnologie di ossidazione **supercritica** di reflui industriali

Cavitazione: **effetti** e difetti



SCW Layer Cavitation Bubble
SCW Dynamic Constitutive
Shell eq.



$$\rho \left[\frac{du}{dt} + (u \cdot \nabla) u \right] = -\nabla p_r$$

u = velocity

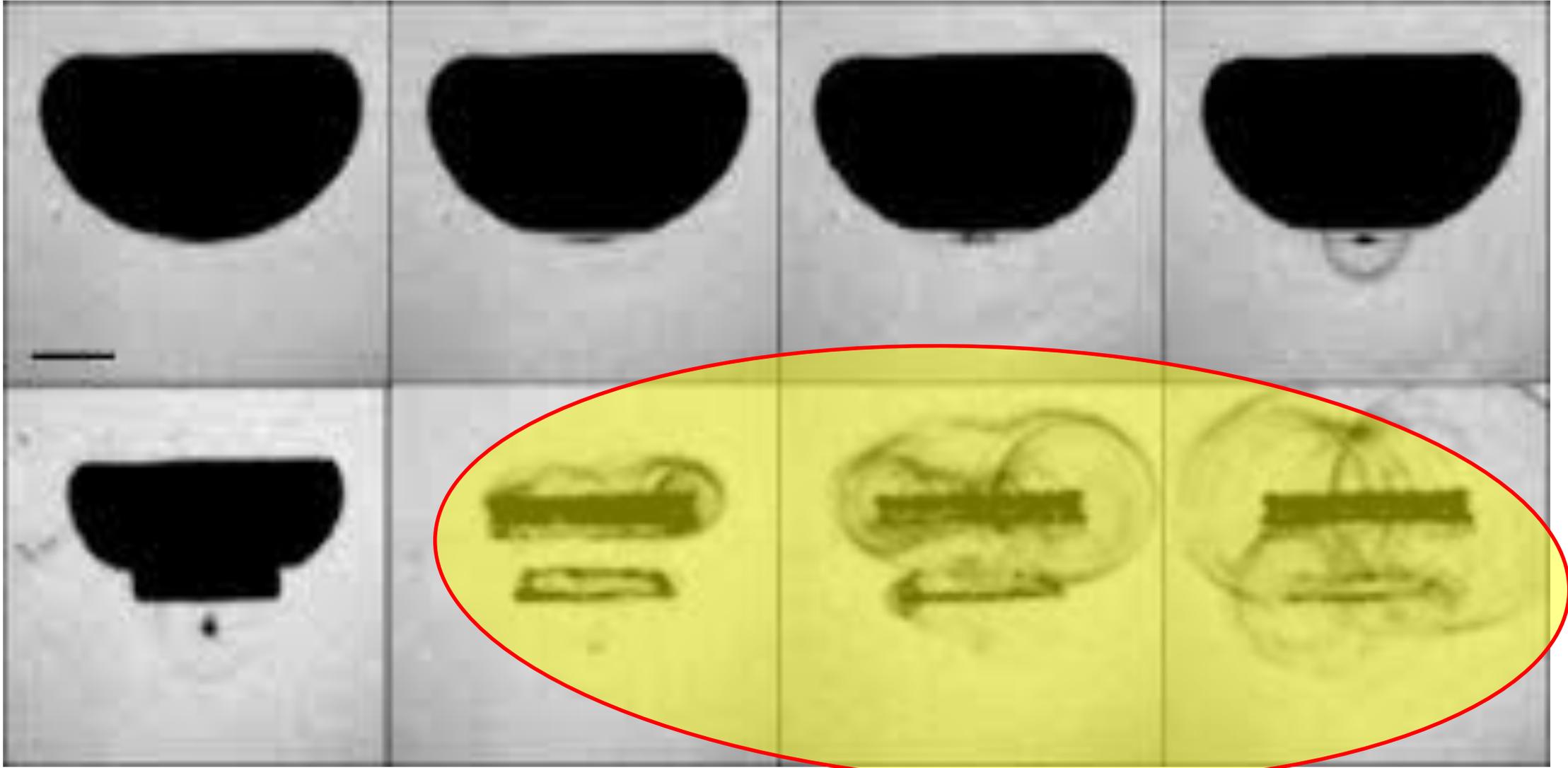
p = pressure

ρ = density

r = position (radius)

t = time

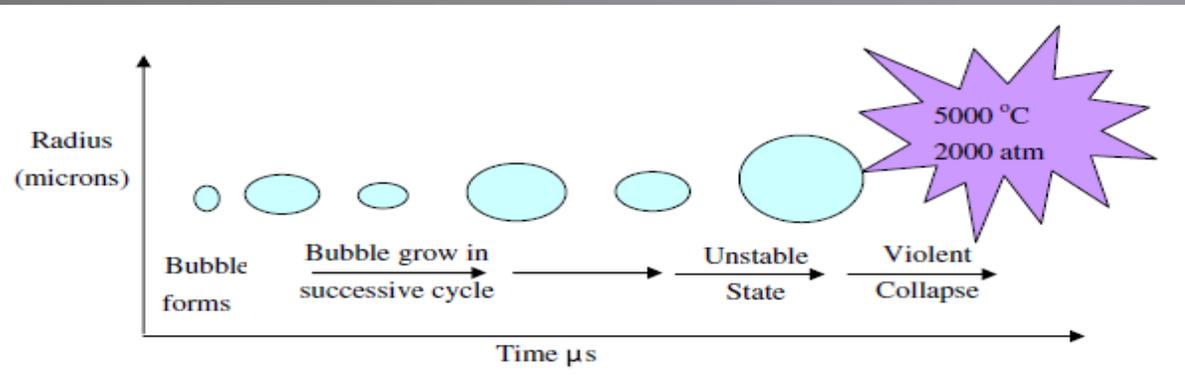
Temporary **Supercritical** Water Area



Intensity of Cavitation

$$CV = \frac{P_2 - P_v}{(\frac{1}{2}) \rho v_{th}^2}$$

CV = (av. number)
 P_2 = recovered P after constrict.
 P_v = vapor press. of liquid
 ρ = liquid density



RAYLEIGH - PLESSET eq.

basic bubble dynamics eq.

$$R \frac{d^2R}{dt^2} + \frac{3}{2} \left(\frac{dR}{dt} \right)^2 = \frac{1}{\rho} \left[P_1 - \frac{2\sigma}{R} - \frac{4\mu}{R} \frac{dR}{dt} - P_\infty \right]$$

d^2R/dt^2 = accel. bubble/cavity

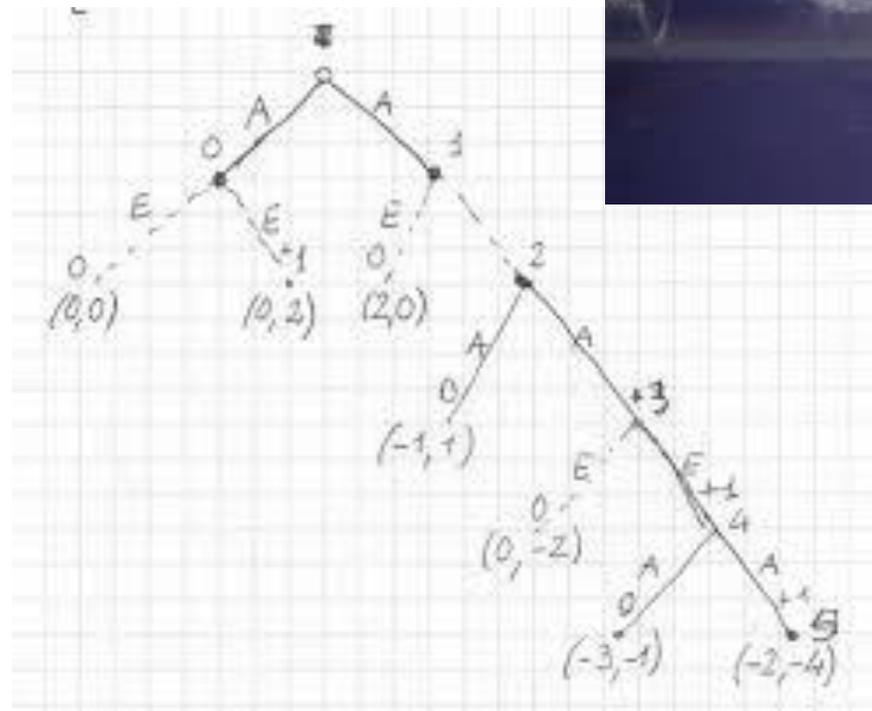
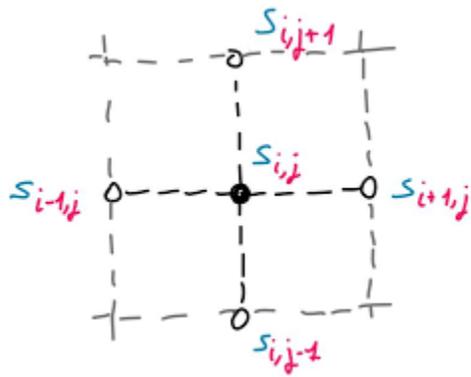
dR/dt = bubble wall vel.

σ = surface tension of liquids

μ = Medium viscosity

P_1 = P inside bubble

Area riccioli d'oro



H₂O SUPERCRITICA: Generalità

Quando la pressione e la temperatura oltrepassano **221 bar** e **374 °C** si verifica una quarta fase - **la fase supercritica** - con proprietà intermedie tra **liquido** e **vapore**

Le proprietà dell'acqua cambiano drasticamente, il **legame idrogeno viene disgregato** con drastiche variazioni in alcune proprietà fisico - chimiche dell'acqua, in particolare:

Polarità

Costante dielettrica

Diffusività molecolare

Viscosità

Densità

H₂O SUPERCRITICA - Aspetti **chimico** - fisici

L' aumento della temperatura modifica le caratteristiche chimico fisiche dell'acqua:

- **diminuzione** della polarità, costante dielettrica, viscosità e densità
- **aumento** considerevole del coefficiente di diffusione
- **Aumento** concentrazione di ossigeno nel fluido K_{LA}



La Densità in prossimità del punto critico:

800 kg/m³ a 300°C - 150 kg/m³ a 450°C

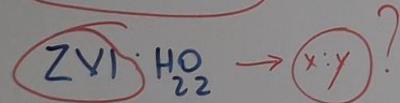
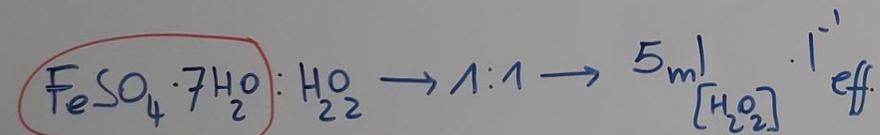
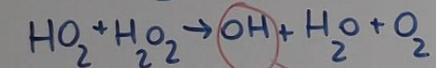
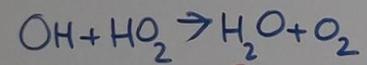
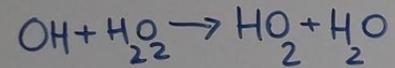
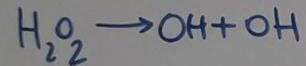
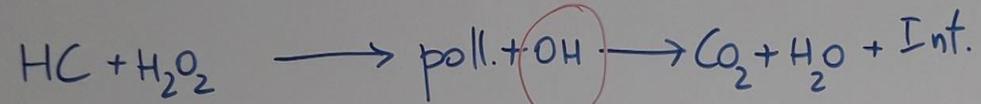
Diminuzione della **Costante dielettrica** - strettamente collegata alla diminuzione di polarità: acquisizione di **caratteristiche chimico – fisiche** simili a **solventi** organici.

Cavitazione **sonica** e **idrodinamica** - impianti pilota



Super Fenton Project

SUPER FENTON PROJ.



$$T = 25^\circ\text{C}$$

$$\text{Fluid Flow rate} = 0.55 \text{ l} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$\text{pH} = 3$$

H₂O SUPERCRITICA - fiamma idrotermale

Modellizzazione termodinamica:

Rapporto tra le specie chimiche coinvolte (combustibili e comburente) secondo la seguente equazione bilanciata :

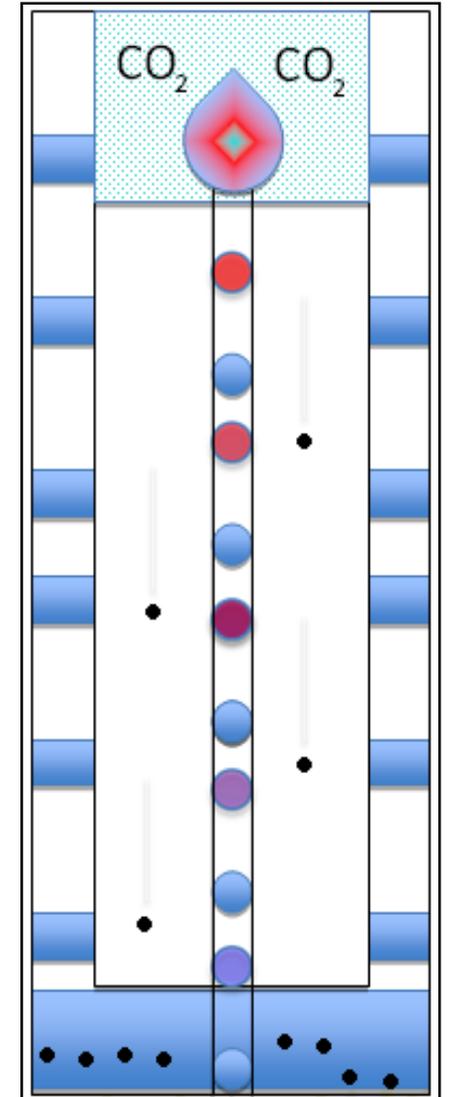
$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho w_k) + \frac{\partial}{\partial x_i} (\rho u_i w_k) = - \frac{\partial}{\partial x_i} \left[\rho (D + D_t) \frac{\partial w_k}{\partial x_i} \right] + R_k$$

Dove:

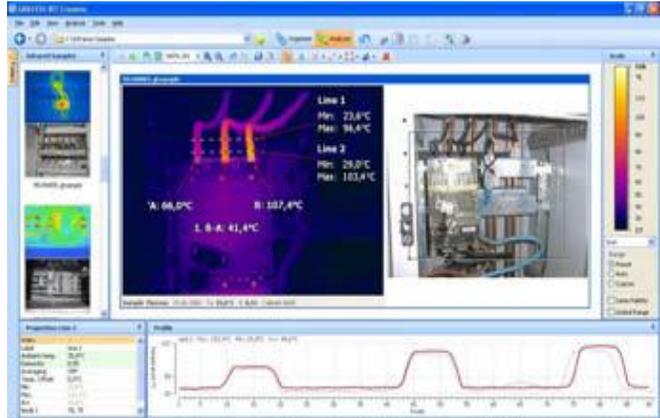
u_i = la velocità del fluido nella direzione x_i

w_k è la frazione di massa della specie k ,

R_k la produzione netta da reazione chimica della specie k .

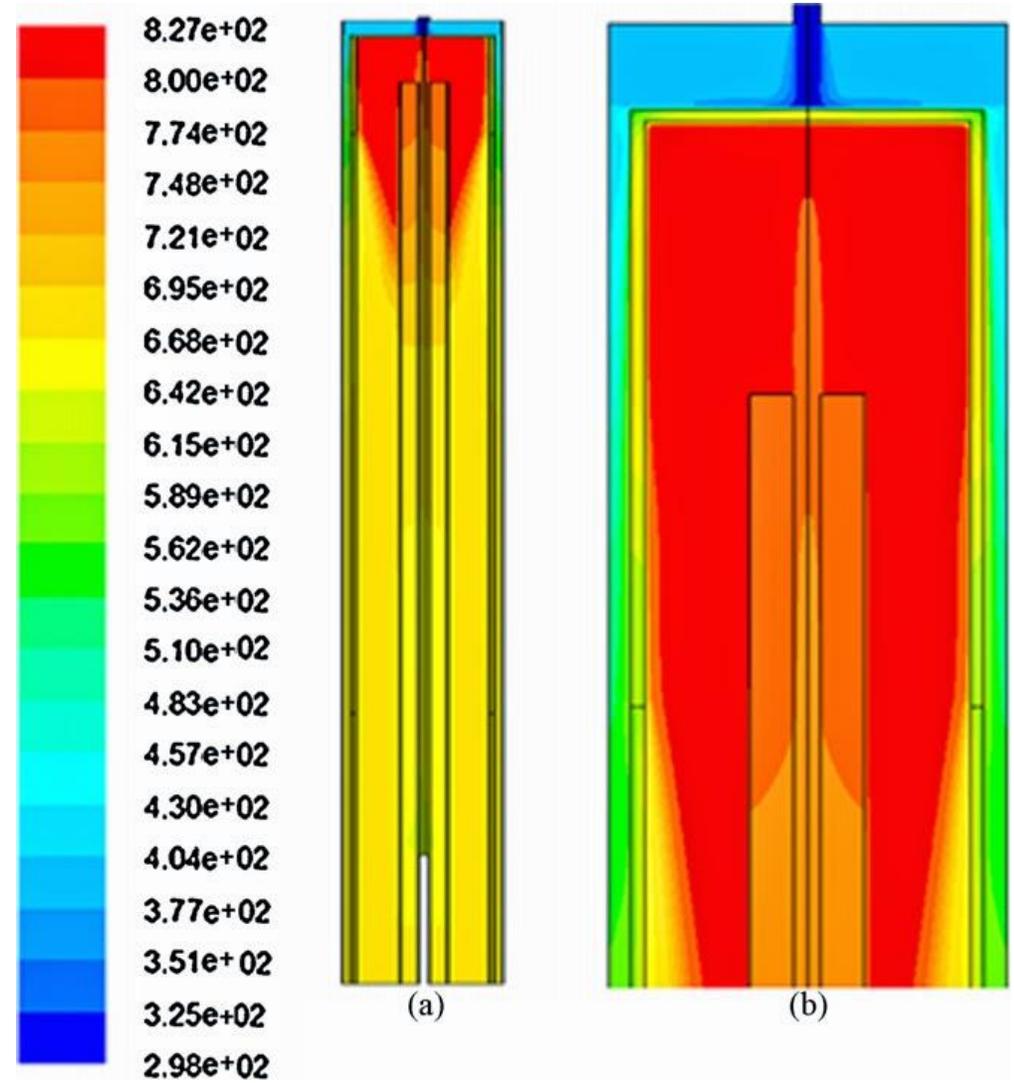


SCWO - Profilo Termodinamico



Improtect SEIKEY.

L'analisi termografica indica un livello termico di **750 – 800 ° C** in corrispondenza della fiamma idrotermale - mentre alla base - per raffreddamento operato nell'intercapedine il livello termico diminuisce fino a **250 – 280 ° C**.



SCWO Risultati

1 TEST		Estratto SFE	Ossidazione solo alcool isopropilico (7,5%)	Ossidazione estratto	Riduzione contaminanti %	Limiti emissione D.Lgs 152/2006 (scarico in acque superficiali)
pH		5,98	4,58	2,59		
Idroc. TOT	mg/L	98400	<0,1	<0,1	99,99	5
Conducibilità	mS/cm		29,5	343		
TDS	mg/L		<10	<10		80
N TOT	mg/L		<0,1	0,68		20
Cloruri	mg/L		0,728	0,62		1200
Solfati	mg/L		0,75	21,6		1000

SAMPLE B PAH ≈ 75 ppm	α	β	γ	Mean conc.	st.dev.
	m g/kg d.w .			m g/kg d.w .	
Naphthalene	2,700	2,600	2,900	2,733	0,2
Acenaphthylene	0,710	0,650	0,570	0,643	0,1
Acenaphthene	6,500	5,400	5,700	5,867	0,6
Fluorene	8,700	7,200	7,000	7,633	0,9
Fenentrene	22,800	19,800	20,500	21,033	1,6
Anthracene	2,900	2,800	2,510	2,737	0,2
Fluorantrene	15,000	11,800	10,500	12,433	2,3
Pyrene	8,900	6,900	6,100	7,300	1,4
Benzo (a) anthracene	3,000	2,800	2,400	2,733	0,3
Chrysene	2,640	2,570	2,100	2,437	0,3
Benzo (b) fluoranthene	1,740	1,770	1,550	1,687	0,1
Benzo (k) fluoranthene	0,960	0,840	0,730	0,843	0,1
Benzo (j) fluoranthene	0,760	0,780	0,630	0,723	0,1
Benzo (e) pyrene	1,140	1,110	0,970	1,073	0,1
Benzo (a) pyrene	1,560	1,550	1,290	1,467	0,2
Perylene	0,460	0,460	0,380	0,433	0,0
Indeno (1,2,3-cd) Pyrene	0,820	0,810	0,690	0,773	0,1
Dibenzo (a, h) anthracene	0,280	0,264	0,225	0,256	0,0
Benzo (g, h, i) perylene	0,790	0,790	0,700	0,760	0,1
Dibenzo (a, i) pyrene	0,073	0,081	0,080	0,078	0,0
Dibenzo (a, e) pyrene	0,079	0,079	0,081	0,080	0,0
Dibenzo (a, l) pyrene	0,132	0,131	0,131	0,131	0,0
Dibenzo (a, h) pyrene	0,021	0,023	0,024	0,023	0,0
Total PAHs	83,0	71,0	68,0	74,0	7,9
Total hydrocarbons	122,0	130,0	141,0	131,0	9,5

SCWO Risultati

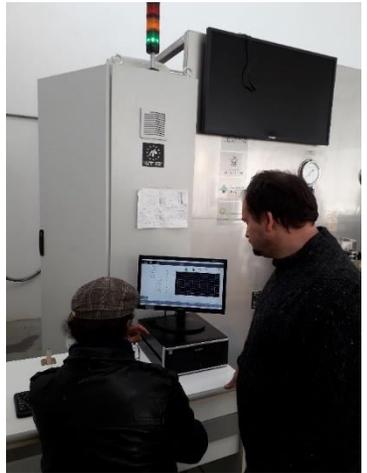
- **Trattamento di un volume di 35 – 40 l/h di fluidi acquosi aventi concentrazioni di 70 gr/l ca. in IPA e idrocarburi totali;**
- **Ossidazione completa, in frazioni di secondo, del 99,9% degli idrocarburi totali;**
- **Processo a circuito chiuso con residui rappresentati principalmente da CO₂ e composti inorganici derivanti dalla salificazione di eteroatomi (Cl, Br);**
- **Consumo energetico pari a circa 35 - 40 kWh al lordo di potenziali recuperi termici dal reattore;**

SCWO Risultati

- **Assenza - nei flussi in uscita - di IPA ed altri elementi chimici fortemente impattanti quali diossine, etc.**
- Il liquido in uscita (pH 2,5 – 3) può essere inviato in fognatura previa correzione del pH;
- **Autosostentamento della fiamma idrotermale con concentrazioni in C > 7%.**

SCWO Analisi emissioni - risultati

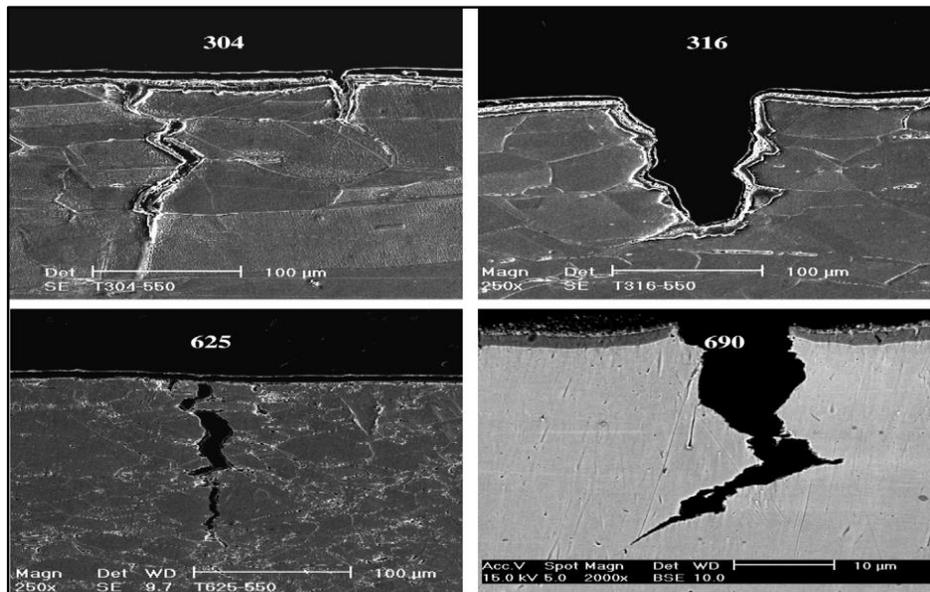
		Analisi gas durante ossidazione	Analisi gas durante ossidazione SCWO	Limiti emissioni D.Lgs 152/2006
vapore acqueo	%	<1	<1	
TVOC	mg/Nmc	8,4	9,3	
O ₂	% v/v	9	4,7	
CO ₂	% v/v	8,77	11,77	
CO	mg/Nmc	156	14,2	
NO _x	mg/Nmc	<0,1	<0,1	
SO ₂	mg/Nmc	4,2	1,5	
singoli IPA congeneri	ng/Nmc		<2	
Σ IPA	ng/Nmc		25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



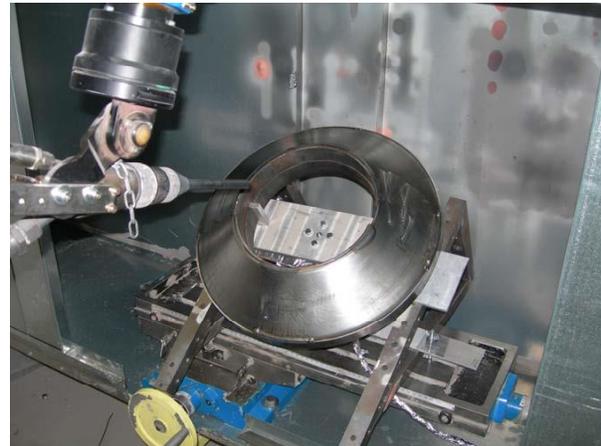

BIO-ENERGIA
VERITAS

SCWO-Problematriche di corrosione

- Elevate concentrazioni di agenti ossidanti
- **Variazioni estreme di pH (3 – 12) e T (> 600 °C)**
- Elevati livelli di pressione nel reattore
- **Presenza di specie ioniche, radicali liberi**
- Sali e intermedi organo – minerali.

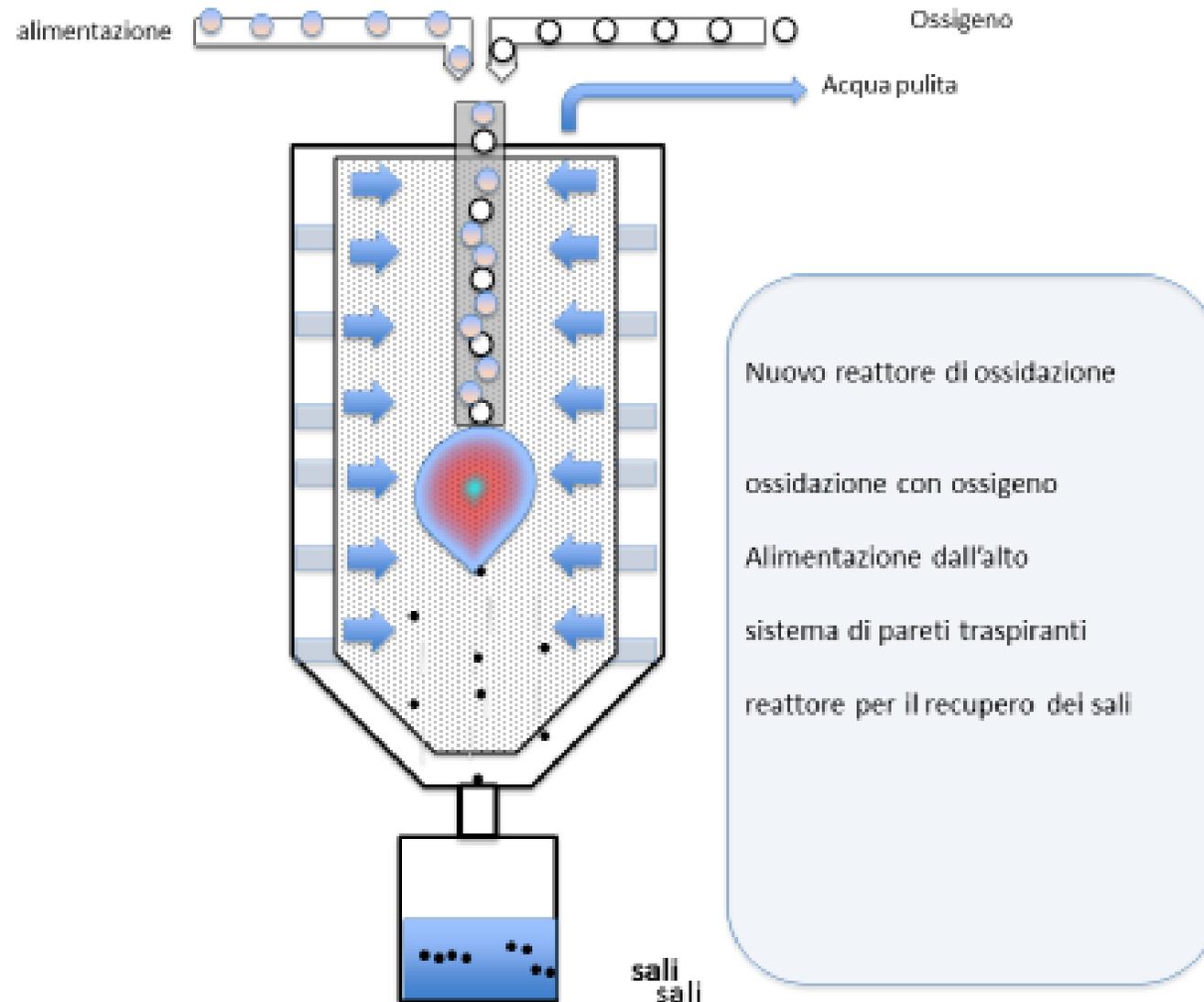


Nanotecnologie: Cold Spray



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

GOLEM: advanced transpiring wall SCWO reactor





GPLAB

Grazie per l'attenzione

Graziano Tassinato, PhD

Direzione Energia - Area Ricerca & Sviluppo

[VERITAS S.p.a.](https://www.veritas.it) | Santa Croce 489 30135 Venezia

T. +39 041 7293647 | M. +39 345 0337343 |

g.tassinato@gruppoveritas.it





GREENPROPULSIONLAB.