

ITALIAN PATENT OFFICE

Document No.

102010901858692A1

Publication Date

20120120

Applicant

3V GREEN EAGLE S.P.A.

Title

PROCEDIMENTO ED APPARECCHIATURA PER LA DECONTAMINAZIONE
DI LIMI.

"PROCEDIMENTO ED APPARECCHIATURA PER LA
DECONTAMINAZIONE DI LIMI"

DESCRIZIONE

Il presente trovato ha come oggetto un procedimento per la decontaminazione di limi contaminati con sostanze organiche ed un'apparecchiatura per realizzare tale procedimento.

I "limi", secondo la classificazione dell'U.S.A.D. (Dipartimento dell'Agricoltura degli Stati Uniti), sono una frazione del terreno intermedia fra le "sabbie molto fini" (caratterizzate da una dimensione dei granuli superiore a 0,05 mm) e le "argille" (caratterizzate da una dimensione dei granuli inferiore a 0,002 mm).

I limi presentano infatti una dimensione dei granuli compresa fra 0,002 mm e 0,05 mm (2 e 50 micron).

I limi hanno caratteristiche e proprietà intermedie fra quelle della sabbia e quelle delle argille fatta eccezione per la "plasticità"

dell'argilla che non si riscontra nel limo.

Le argille sono costituite per lo più da fillosilicati e sono caratterizzate, oltre che dalla dimensione microscopica (< 2 micron) delle particelle, anche dalle proprietà colloidali di una parte dei componenti, che possono conferire alle argille una certa plasticità.

Laddove si parla di limi contaminati derivanti da classificazione di terreni di scavo o da operazioni di "soil-washing", si deve intendere con questo nome la frazione: "limo più argilla", sia perché la separazione del limo dall'argilla risulta difficoltosa, sia perché le sostanze inquinanti si distribuiscono e/o si concentrano nella frazione più fine rappresentata appunto dalla miscela "limo più argilla". Sarebbe quindi più corretto riferirsi a questa frazione come "frazione limoso-argillosa" ma per semplicità verrà chiamata semplicemente "limo".

I processi di bonifica dei suoli contaminati possono essere di tipo:

- Chimico Fisico:

- "soil vapor extraction" (in situ - applicabile ad inquinanti volatili);

- estrazione elettrocinetica (in situ - applicabile a contaminanti in forma ionica (sali));

- Soil Washing (ex situ - applicazioni varie in funzione del solvente -divide il terreno in una frazione "pulita" ed una frazione molto inquinata);

- ossidazione chimica (in situ - iniezione diretta di prodotti chimici ossidanti - o ex situ - applicabile a inquinanti organici);

- stabilizzazione per solidificazione (in situ - iniezione diretta di prodotti chimici che reagiscono con le sostanze inquinanti rendendole insolubili e/o incapaci di essere disperse dal sito di trattamento);

- Termico:

- desorbimento termico (in situ o ex situ - applicabile a inquinanti abbastanza volatili);

- termodistruzione (ex situ - applicabile a tutti i suoli, costosa come consumo di energia);

- Biologico:
- bioventilazione (in situ - applicabile a inquinanti biodegradabili);
- biopile (ex situ - applicabile a inquinanti biodegradabili).

In alternativa a questi processi non rimane che l'asportazione del terreno e suo conferimento a discarica.

I contaminanti dei terreni superficiali o profondi possono essere di varia natura in quanto derivano dalle attività industriali o comunque antropiche che si sono svolte sul sito e che hanno lasciato nel terreno alcuni residui delle lavorazioni. Di conseguenza i metodi di decontaminazione possono essere molto diversi.

Nel caso si utilizzi la tecnica del "soil-washing" per la decontaminazione della maggior parte del terreno, i contaminanti si accumulano nel solvente di lavaggio e quindi in una frazione limosa che deriva dal recupero del solvente stesso.

Anche i limi contaminati provenienti da

escavazione di fondali marini, lagunari e lacustri sono conseguenza delle attività industriali o portuali che si sono svolte sullo specchio d'acqua o nelle sue vicinanze e sono caratterizzati dalla presenza di inquinanti riconducibili a queste attività.

Qualunque sia la provenienza dei limi, poiché il loro inquinamento è il risultato dell'accumulo pluriennale di sostanze chimiche resistenti alle trasformazioni indotte dall'ambiente, si verifica sempre la presenza di alcune sostanze inquinanti organiche particolarmente resistenti e tipiche dei limi.

Questi composti possono essere presenti sia singolarmente che contemporaneamente in un limo inquinato, accanto ad altre sostanze organiche più comuni. Le sostanze inquinanti organiche sono raccolte in gruppi con caratteristiche chimiche simili, ad esempio:

- gli Idrocarburi pesanti (con più di 12 atomi di carbonio) (HC>12)
- gli Idrocarburi Policiclici Aromatici (IPA)

- i Poli-CloroBifenili (PCB)
- le Poli-Cloro Dibenzo-Diossine
- I Poli-Cloro Dibenzo-Furani

(gli ultimi due gruppi sono solitamente riuniti sotto il nome generico di "Diossine").

La particolare inerzia chimica di questi composti rende problematica la decontaminazione dei limi che li contengono. Per la depurazione di questi limi si rende necessario l'utilizzo di tecniche piuttosto drastiche quali la termodistruzione o un trattamento chimico con ossidanti forti.

Una particolare attenzione, nel caso dei limi derivanti da operazioni di dragaggio condotte in ambienti marini o lagunari, va posta nei confronti della salinità delle acque di imbibizione del limo stesso, in quanto il sale è, di per sé, un inquinante che può interferire con le operazioni di bonifica e rende difficoltoso il recupero a terra del limo bonificato a meno di non sottoporlo a numerosi e ripetuti lavaggi con acqua dolce.

L'ossidazione ad umido (Wet-Oxidation) è un

processo che utilizza per l'ossidazione della sostanza organica presente, in luogo dei prodotti ossidanti utilizzati per l'ossidazione chimica (permanganato o persolfato di potassio e/o di sodio, reattivo di Fenton comprendente acqua ossigenata e ioni ferrosi, ozono, etc.), l'ossigeno (o, in alternativa, l'aria) applicato ad alta temperatura e pressione elevata in un apposito reattore a sospensioni fluide o semifluide di limo.

Il reattore presenta un flusso trifase, cioè nel reattore coesistono una fase liquida acquosa, che costituisce il mezzo "continuo" nel quale si sviluppa la reazione, una fase solida costituita dal limo in corso di ossidazione, ed una fase gassosa, costituita dall'ossigeno reagente, dai gas prodotti dalla reazione (sostanzialmente anidride carbonica) e dal vapore d'acqua (in quantità corrispondente alla saturazione della fase gassosa alla temperatura e alla pressione di reazione).

Con l'avanzamento della reazione di

ossidazione, la fase solida (limo) si mineralizza progressivamente, cioè le sostanze organiche inquinanti, che accompagnavano la frazione minerale del limo, vengono progressivamente ossidate ad acqua ed anidride carbonica, o trasformate in sostanze organiche a basso peso molecolare, semplici, parzialmente ossidate e solubili (acidi organici a catena breve, alcoli etc.), lasciando come risultato della reazione solo i componenti inorganici (minerali) del limo stesso.

Nel corso della reazione i composti organici alogenati sono distrutti e trasformati nei corrispondenti alogenuri alcalini o alcalino-terrosi, alla stessa maniera i composti organo solforati o fosforati si trasformano, rispettivamente, in solfati o fosfati alcalini o alcalino-terrosi.

Alla fine del procedimento si ottengono quindi:

a) una fase solida costituita dai composti inorganici originariamente presenti nel limo e che

eventualmente hanno subito una trasformazione ossidativa (ad es. solfuri trasformati in solfati, composti ferrosi trasformati in ferrici, etc.);

b) una fase liquida che è una soluzione acquosa delle sostanze solubili già presenti nel limo o che si sono solubilizzate nel corso della reazione (cloruri, solfati, etc.) e delle sostanze organiche a basso peso molecolare, semplici, parzialmente ossidate e solubili (acidi organici a catena breve, alcoli etc.) che si sono formate nel corso della reazione. Questa fase acquosa può essere alimentata ad un impianto di depurazione biologico che ne completerà, vantaggiosamente, la depurazione; e

c) una fase gassosa, costituita principalmente da anidride carbonica ed ossigeno in eccesso (non reagito) che, dopo lavaggio con acqua o soluzioni acquose, sarà scaricata in atmosfera.

I reattori per ossidazione ad umido utilizzati nell'arte nota hanno, tra l'altro, lo svantaggio di essere poco efficienti per la decontaminazione di substrati di dimensioni fini o molto fini (tra

2 e 50 micron) come i limi, poiché i solidi di tali dimensioni tendono ad accumularsi all'interno dei reattori nel corso del processo. Questo fenomeno, oltre a ridurre il volume utile e, quindi, la portata del reattore, obbliga anche a frequenti pulizie per ripristinarne l'operatività, con conseguente perdita di efficienza dell'impianto.

Inoltre, il procedimento di ossidazione ad umido è di per sé esotermico ma per operare in tempi industrialmente accettabili è necessario riscaldare il refluo, solitamente in una o due fasi distinte, in cui ad esempio si porta il refluo inizialmente a temperature intorno a 100°C e poi ad una temperatura in genere compresa fra 180 e 280°C, temperatura a cui l'ossigeno presenta una reattività sufficientemente alta nei confronti delle sostanze organiche.

Il preriscaldamento delle soluzioni e delle sospensioni negli impianti dell'arte nota è di solito realizzato con scambiatori di calore. A differenza dei reflui acquosi, i limi, soprattutto

se con elevato contenuto di solidi, presentano lo svantaggio di essere molto incrostanti per le superfici degli scambiatori di calore destinati al loro preriscaldamento e provocano, in breve tempo, una riduzione di efficienza degli scambiatori che costringe a frequenti pulizie, con conseguente dispendio economico e perdita di efficienza dell'impianto. Il problema è particolarmente acuto nell'ultima fase di riscaldamento in cui il limo è portato ad una temperatura molto prossima alla temperatura di reazione.

Inoltre, poiché la necessità di pompare ad alta pressione la sospensione del limo in acqua vincola a trattare limi con un limitato tenore di solidi, e quindi con un contenuto in sostanze ossidabili (espresso come COD) modesto, la bassa esotermicità dell'ossidazione che ne consegue costringe ad un sostanzioso preriscaldamento, acuendo in tal modo il fenomeno dell'incrostazione. Inoltre i limi provenienti da scavi in aree marine (porti) o lagunari presentano concentrazioni

relativamente alte di cloruri alcalini (e/o alcalino terrosi) e, di conseguenza, esercitano una forte azione corrosiva sulle superfici metalliche degli scambiatori di calore ed obbligano, per limitare la corrosione, ad utilizzare per la costruzione degli scambiatori leghe metalliche speciali ad alto tenore di nichel o leghe di titanio.

(inventori confermare ed indicare altri svantaggi dei reattori e processi dell'arte nota)

Compito del presente trovato è quello di fornire un procedimento per la bonifica dei limi, in grado di eliminare i contaminanti organici, che sia efficiente e non presenti gli svantaggi della tecnica nota.

Un altro scopo del presente trovato è quello di fornire un'apparecchiatura adatta alla bonifica dei limi tramite detto procedimento.

Questi ed altri scopi sono raggiunti tramite un procedimento per la decontaminazione di un limo avente dimensione dei granuli compresa fra 0,002 mm e 0,05 mm (2 e 50 micron) contaminato da

sostanze organiche mediante ossidazione ad umido, comprendente mettere a contatto in un reattore una corrente di sospensione del limo da decontaminare e una corrente di fase gassosa comprendente ossigeno, in cui la corrente di sospensione del limo e la corrente gassosa fluiscono in controcorrente, e simultaneamente nel reattore posizionato in posizione verticale vengono alimentate alla parte superiore del reattore la sospensione comprendente il limo preriscaldata ad una temperatura di almeno 100°C e una pressione tra 15 e 85 bar e alla parte inferiore del reattore la fase gassosa comprendente ossigeno ad una pressione superiore a quella all'interno del reattore ed una temperatura di almeno 200°C, e dal reattore vengono estratte dalla parte inferiore del reattore una sospensione di limo decontaminata e dalla parte superiore del reattore una fase gassosa comprendente anidride carbonica.

Si intende che qualsiasi caratteristica menzionata in merito ad uno solo degli aspetti del trovato ma riferibile anche ad altri aspetti è da

considerarsi ugualmente valida in merito a questi ultimi anche se non esplicitamente ripetuta.

Nell'ambito della presente invenzione, per SST (Sostanza Secca Totale) si intende il contenuto totale di solidi in un fango o in un limo, ricavabile per essiccamento a 105°C che è di solito espressa come % in peso, riferito al peso totale del fango o del limo tal quale. Il contenuto totale di solidi comprende sia la frazione inorganica sia quella organica di un fango o di un limo.

Nell'ambito della presente invenzione, per "SSV" (Sostanza Secca Volatile) si intende il contenuto di solidi volatili nel fango o nel limo, ricavabile per differenza tra il residuo secco a 105°C e il residuo fisso a 600°C, che è espresso normalmente in % peso riferito al totale della sostanza secca $[SSV/SST \cdot 100]$. La SSV è riconducibile principalmente alla frazione organica presente nel limo o nel fango.

I valori di "Sostanza Secca Totale" e "Sostanza Secca Volatile" sono determinati, su un

limo o un fango, secondo metodi analitici "standard" (ad es. metodo "APAT-IRSA-CNR N°2090)

Per "COD" (Chemical Oxigen Demand) si intende la domanda chimica di ossigeno, espressa in mg di ossigeno equivalente necessario ad ossidare completamente le sostanze organiche contenute in un litro di campione. Il COD è normalmente correlato al contenuto di solidi volatili presenti in un limo. Il coefficiente di correlazione può variare secondo la provenienza o la natura del limo.

Per "BOD" (Biochemical Oxigen Demand) si intende la domanda biochimica di ossigeno, mg di ossigeno equivalente richiesto dai microrganismi per ossidare biologicamente (per quanto è nelle loro capacità) le sostanze organiche contenute in un litro di campione.

I valori di "C.O.D. - Chemical Oxigen Demand" e "B.O.D. - Biochemical Oxigen Demand" sono determinati, su un limo o un fango, secondo metodi analitici "standard" (ad es. metodi APAT-IRSA-CNR N°5130 e N°5120 rispettivamente).

Il rapporto BOD/COD indica la biodegradabilità (cioè la possibilità di depurare, del tutto o in parte, per via biologica) di una matrice inquinata. Rapporti BOD/COD prossimi a 1 indicano una buona biodegradabilità della matrice inquinata. Rapporti BOD/COD vicini a 0 indicano l'impossibilità di depurare una matrice utilizzando soltanto mezzi e/o impianti biologici.

Per "ossidazione ad umido" (Wet Oxidation) si intende un procedimento di ossidazione delle sostanze organiche, disciolte o disperse in un mezzo acquoso, con ossigeno puro o aria, che si realizza a temperatura elevata (150-350°C) e pressione tanto alta da non provocare l'evaporazione dell'acqua, utilizzato per la eliminazione degli inquinanti non biodegradabili dalle acque reflue.

Per "limo" si intende una frazione del terreno con una dimensione delle particelle generalmente compresa fra 0,002 mm e 0,05 mm (2 e 50 micron).

In quanto segue, l'invenzione sarà descritta

più dettagliatamente facendo riferimento alla figura 1 acclusa.

La figura 1 illustra una vista schematica di un esempio di reattore utilizzabile per l'ossidazione ad umido di limi comprendente un ingresso di una sospensione comprendente limi (1), un'uscita dei gas (2), un ingresso per fase gassosa comprendente ossigeno e vapore (3), un'uscita del limo decontaminato (4), in cui i materiali di costruzione del reattore comprendono un corpo rivestito in lega di titanio (5), una testa rivestita in lega di nichel (6), un cono distributore e riciclatore (7), e un eiettore miscelatore (8).

In un aspetto, il presente trovato riguarda un procedimento per l'ossidazione ad umido di un limo avente dimensione dei granuli compresa fra 0,002 mm e 0,05 mm (2 e 50 micron) comprendente almeno una fase in cui contemporaneamente ed in controcorrente:

a) una corrente di fase liquida comprendente limo da decontaminare a temperatura di almeno 100°C e

ad una pressione compresa tra 15 e 85 bar viene alimentata dalla parte superiore di un reattore ed estratta dopo ossidazione nella parte inferiore del reattore e

b) una corrente di fase gassosa comprendente ossigeno viene alimentata dalla parte inferiore dello stesso reattore a pressione superiore a quella interna al reattore e ad una temperatura superiore ai 200°C ed estratta dalla parte superiore del reattore.

Si è sorprendentemente trovato che, dovendo operare con una quantità piuttosto elevata di solidi sospesi con particelle molto fini, un reattore operante con un flusso "in controcorrente" (cioè la fase "acqua più limo" viene alimentata dall'alto ed estratta dalla parte inferiore del reattore stesso, mentre la fase gassosa viene introdotta dal basso e estratta dalla parte superiore del reattore) consente di evitare, o almeno di limitare al minimo, l'accumulo di solidi all'interno del reattore raggiungendo al contempo un'elevata efficienza del

processo di ossidazione dei componenti organici.

In una forma di realizzazione preferita, nel procedimento dell'invenzione il limo deriva da operazioni di "soil washing" o da escavazione di fondali marini, lacustri o lagunari.

Preferibilmente, il procedimento dell'invenzione comprende inoltre le fasi di:

- i. preriscaldare alla temperatura di almeno 70°C, preferibilmente compresa fra 90°C e 110°C, una sospensione di limo da decontaminare con un tenore di sostanza secca totale (SST) inferiore al 25% di peso SST/peso totale di limo;
- ii. portare, per mezzo di una apposita pompa (alternativa a pistoncini, alternativa a membrana piana o tubolare, centrifuga multistadio, etc.), il limo preriscaldato ottenuto nella fase i. ad una pressione di reazione compresa tra 15 e 85 bar;
- iii. alimentare il limo preriscaldato e sotto pressione ottenuto nella fase ii. alla parte superiore di almeno un reattore;
- iv. immettere, contemporaneamente al limo ottenuto

nella fase iii., dalla parte inferiore dello stesso almeno un reattore della fase iii. una corrente di fase gassosa comprendente ossigeno, in rapporto stechiometrico rispetto al COD nel limo di partenza compreso tra 0,5 e 2,5, per effettuare la reazione di ossidazione riducendo il livello iniziale di COD del limo ad una pressione compresa fra 15 e 85 bar ed a una temperatura compresa fra 200°C e 300°C.

Il procedimento di ossidazione ad umido della presente invenzione ovvia all'inconveniente dell'incrostazione degli scambiatori di calore eliminando gli scambiatori stessi. Preferibilmente, il preriscaldamento del limo viene effettuato mediante almeno due iniezioni di vapore diretto nella sospensione acquosa del limo che la riscalda a spese del calore latente di condensazione del vapore stesso.

La prima delle almeno due iniezioni di vapore viene fatta a pressione atmosferica, o di poco superiore all'atmosfera, sia per utilizzare apparecchiature più leggere che per potere

impiegare, come vapore di riscaldamento, parte del vapore prodotto dall'espansione dell'effluente liquido della reazione. Anche le eventuali successive iniezioni di vapore, ad eccezione dell'ultima, saranno effettuate, ad una pressione intermedia fra la pressione atmosferica e la pressione di reazione, ed è possibile impiegare, come vapore di riscaldamento, parte del vapore prodotto dall'espansione dell'effluente liquido della reazione.

L'ultima delle iniezioni di vapore può venire realizzata con vapore ad alta pressione (pressione del vapore almeno superiore alla pressione di esercizio del reattore) appositamente prodotto, a partire da acqua demineralizzata e preriscaldata, in un apposito evaporatore, riscaldato a fiamma diretta, o con olio diatermico, o con resistenze elettriche. L'inevitabile diluizione (in termini di solidi sospesi totali (SST) e quindi di COD) della sospensione del limo, ad opera della condensa così prodotta dal vapore di riscaldamento, può essere compensata mantenendo

più alta la concentrazione dei solidi sospesi (SST) nella sospensione iniziale. È infatti da notare che, per un dato limo, più alta sarà la concentrazione dei "SST", più alta sarà la quantità di "COD" ossidabile contenuta in un metro cubo di sospensione e, quindi, sarà maggiore il calore svolto dalla reazione di ossidazione e sarà minore la quantità di calore da somministrare alla sospensione per farle raggiungere la temperatura di reazione.

Preferibilmente, nel procedimento secondo il presente trovato la fase acquosa estratta dopo ossidazione nella parte inferiore del reattore viene fatta espandere in almeno una fase a pressione inferiore rispetto a quella del reattore ma superiore rispetto a quella atmosferica.

Preferibilmente, l'espansione della fase acquosa effluente dal reattore fornisce il vapore necessario al preriscaldamento della sospensione di limo o al preriscaldamento dell'acqua necessaria alla produzione di vapore acqueo a pressione compresa tra 18 bar e 90 bar.

Preferibilmente, nel procedimento dell'invenzione la fase gassosa viene immessa nel reattore tramite almeno un ugello (eiettore) (es. D in Figura 1). Tale accorgimento permette di aumentare la superficie di contatto tra la sospensione acquosa e il gas (migliorandone la diffusione), aumentare la circolazione della sospensione di limo nella parte bassa del reattore e di limitare ulteriormente la formazione di incrostazioni ed evitare l'accumulo di particelle solide nella parte inferiore del reattore.

Il procedimento della presente invenzione si è dimostrato in grado di eliminare dal residuo solido le sostanze organiche presenti in un limo contaminato, riducendole a meno dello 0,5% in peso. Le sostanze organiche originariamente presenti risultano totalmente ossidate (ad anidride carbonica e acqua) per il 65-85% del contenuto iniziale (come si evidenzia dalla corrispondente riduzione del valore del COD a seguito della ossidazione ad umido secondo il presente trovato). La restante parte risulta

parzialmente ossidata e totalmente solubilizzata e quindi può essere separata dalla fase solida con l'acqua madre della reazione ed inviata vantaggiosamente, in quanto completamente biodegradabile, ad un impianto di depurazione biologico.

Il procedimento della presente invenzione si è dimostrato particolarmente efficace nei confronti dei contaminanti peculiari dei limi (microinquinanti) quali idrocarburi pesanti (HC>12), idrocarburi policiclici aromatici (IPA), policlorobifenili (PCB), policloro dibenzo diossine e policloro dibenzo furani (diossine) che, anche se presenti in quantità modeste, presentano un'elevata tossicità e, se presenti in concentrazioni superiori ai valori fissati dalle normative, impediscono qualunque riutilizzo del limo che viene classificato come rifiuto pericoloso.

Gli impianti per l'ossidazione ad umido secondo il presente trovato possono essere costruiti in materiali speciali e superleghe a

base nichel nelle quali il nichel sia presente in tenore di almeno il 25% quali ad es.: leghe a base di nichel-Cromo (Inconel 600; Nicrofer-alloy-600), leghe a base di nichel-Cromo-Ferro(Incoloy-800 e 825, Nicrofer-alloy-800 e alloy-825, Sanicro-28, Nicrofer-alloy-28 etc.), leghe a base di nichel-Cromo-Molibdeno (Hastelloy-C22; -C276; Nicrofer-alloy-C4, alloy-C22 alloy-C276 e alloy-59 etc.),oppure in leghe di tipo "Duplex" (ferritico-austenitiche) a base di Ferro-Cromo-nichel-Molibdeno (ad es.: Ferralium, SAF-2205, SAF-2507, Cronifer-2205 etc.), ed, in caso di soluzioni o sospensioni particolarmente corrosive, si possono utilizzare, per tutto l'impianto o per alcune sue parti, leghe a base di titanio (titanio gr.1; gr.2; gr.3; gr.4; etc.), leghe a base di titanio-alluminio-vanadio e titanio-nichel-molibdeno (titanio gr.5, gr.9 e gr.12); leghe a base di titanio-palladio (titanio gr.7 e gr.11) in modo da poter operare anche con limi aventi un elevato potere corrosivo come quelli, ricchi di cloruri, derivanti da operazioni di dragaggio in aree

portuali o lagunari.

In un altro aspetto, il presente trovato riguarda un'apparecchiatura per la decontaminazione di limi aventi dimensione dei granuli compresa fra 0,002 mm e 0,05 mm (2 e 50 micron) mediante ossidazione ad umido, comprendente almeno un reattore verticale per ossidazione con un ingresso (3) per una fase gassosa a pressione ed un'uscita (4) della fase liquida ossidata sulla parte inferiore e un ingresso (1) per una sospensione comprendente limo ed un'uscita (2) per una fase gassosa alla sua parte superiore, detto reattore per l'ossidazione essendo fabbricato in due parti sovrapposte ed unite con giunzioni convenzionali fra loro, delle quali la parte inferiore (5) è realizzata (o internamente rivestita) in una lega di titanio o un altro materiale particolarmente resistente alla corrosione in ambienti ad elevata salinità, e la parte superiore (6) è realizzata (o rivestita internamente) in una lega ad alto contenuto di nichel od un altro materiale che risulta

particolarmente stabile in ambienti di gas e vapori con elevata concentrazione di ossigeno, detto ingresso per fase gassosa nella parte inferiore del reattore essendo provvisto di almeno un eiettore (8) per l'immissione della fase gassosa all'interno del reattore.

Questa configurazione del reattore si presta vantaggiosamente all'utilizzo di "reattori bi-metallici" intendendo con questa locuzione un reattore fabbricato con due leghe metalliche differenti e con caratteristiche peculiari diverse. Nella fattispecie il reattore (Figura 1) sarà realizzato in due parti sovrapposte ed unite fra loro con giunzioni convenzionali, (ad es. mediante flange), delle quali l'inferiore (5) è realizzata (o internamente rivestita) in una lega di titanio, particolarmente resistente alla corrosione in ambienti ad elevata salinità, e la superiore (6) realizzata (o rivestita internamente) in una delle leghe ad alto contenuto di nichel che risulta particolarmente stabile in ambienti di gas e vapori con elevata

concentrazione di ossigeno (materiali simili a quanto descritto nel brevetto N° EP1611947).

Nella sua forma più semplice l'apparecchiatura secondo il presente trovato per il trattamento dei limi, di qualunque provenienza, può comprendere un recipiente o serbatoio, di dimensioni adeguate, a pressione atmosferica (o poco superiore), dove viene alimentata, alla opportuna concentrazione, la sospensione del limo e dove la sospensione stessa viene preriscaldata alla temperatura di almeno 100°C (o poco superiore) insufflandovi vapore acqueo, che può essere derivato, alla pressione adeguata, dalla espansione degli effluenti della reazione. Il recipiente o serbatoio suddetto può anche non essere presente nell'impianto ed, in tal caso, l'iniezione del vapore può essere realizzata direttamente nella tubazione di alimentazione della sospensione di limo.

Da questo recipiente o serbatoio viene prelevata la sospensione di limo che, per mezzo di una pompa ad alta pressione, viene alimentata al

reattore vero e proprio, nella parte alta dello stesso. Qualora, per motivi realizzativi del reattore o dell'impianto, i reattori dovranno essere più di uno, l'alimentazione avverrà nel primo di una serie di reattori.

Al reattore, nella parte inferiore, viene alimentato, in quantità sufficiente allo svolgimento della reazione, anche l'ossigeno e, se necessario, il vapore ad alta pressione (superiore alla pressione di esercizio del reattore stesso) appositamente prodotto, a partire da acqua demineralizzata, in un apposito evaporatore, che può essere riscaldato con fiamma diretta, olio diatermico o elettricamente. L'immissione del vapore ad alta pressione può essere eventualmente effettuata sia direttamente nel reattore, sia nella tubazione di adduzione dell'ossigeno, sia nella tubazione di adduzione della sospensione, preriscaldata, del limo. Nel caso, per ragioni di opportunità impiantistiche, si utilizzi più di un reattore l'ossigeno può essere ripartito fra i diversi reattori.

Dal reattore defluiscono, per mezzo di adeguati organi di regolazione, dalla parte inferiore la sospensione acquosa del limo ossidato (depurato, decontaminato) e dalla parte superiore i gas prodotti dalla reazione (anidride carbonica) e l'ossigeno in eccesso accompagnati dalla quantità di vapore corrispondente alla saturazione dei gas stessi alla temperatura e alla pressione di reazione.

La frazione acquosa-limosa, che lascia il fondo del reattore, viene lasciata espandere: dapprima ad una pressione, inferiore a quella di reazione ma superiore a quella atmosferica, in modo da produrre il vapore necessario al preriscaldamento dell'acqua demineralizzata necessaria alla produzione del vapore ad alta pressione e successivamente ad una pressione più bassa, ma sempre superiore a quella atmosferica, in modo da produrre il vapore necessario al preriscaldamento della sospensione del limo in alimentazione. Una terza espansione, a pressione atmosferica renderà la sospensione del limo

depurato atta ad essere scaricata.

L'eccesso (rispetto agli impieghi citati) di gas e vapori prodotto nelle suddette espansioni, qualora non trovi un impiego che ne recuperi il contenuto termico nelle adiacenze dell'impianto, può essere unito alla frazione gassosa proveniente dal reattore e, insieme a questa, condensato e lavato, oppure può essere avviato ad un apposito sistema di condensazione e lavaggio (analogo a quello previsto per i gas) prima di scaricare in atmosfera i reflui cosiddetti "incondensabili".

La frazione gassosa (ossigeno, anidride carbonica e vapore), che si preleva dalla testa del reattore, può venire lasciata espandere, ad una pressione di poco superiore alla atmosferica, condensata e lavata in un condensatore a miscela e quindi scaricata all'atmosfera. In luogo del condensatore-lavatore "a miscela" si può utilizzare una qualunque combinazione di condensatori (a miscela o a superficie) e torri di lavaggio.

La frazione acquoso-limosa scaricata

dall'impianto sarà quindi lasciata sedimentare, per separare il limo dall'acqua madre, ed il limo, raccolto dal fondo del decantatore, sarà lavato, per allontanare le ultime tracce di acqua madre, e quindi destinato agli eventuali riutilizzi previa (eventuale) filtrazione ed essiccamento.

L'acqua madre, nella quale sono disciolte, oltre i sali solubili originariamente contenuti nel limo, le sostanze organiche a basso peso molecolare e biodegradabili prodotte dalla reazione, e l'acqua derivante dal lavaggio finale del limo saranno avviate alla depurazione biologica prima di essere scaricate.

Preferibilmente, l'apparecchiatura secondo il presente trovato comprende almeno una camera di espansione degli effluenti della reazione posta all'uscita del reattore.

Tipiche condizioni operative dell'impianto:

l'apparecchiatura secondo il presente trovato funziona tipicamente con i seguenti parametri operativi:

Concentrazione del limo alimentato: il limo ha

tenore di SST inferiore al 30% (peso SST)/(peso totale di limo) preferibilmente compreso fra 4% e 15% peso/peso totale di limo (la concentrazione massima di "SST" nel limo viene limitata dal massimo tenore di solidi nella sospensione accettato dalla pompa di alimentazione). Se il limo originario ha una concentrazione troppo alta dovrà essere diluito in un mescolatore (pulper), se troppo bassa dovrà essere concentrato con una delle macchine normalmente utilizzate allo scopo (filtri, buratti, centrifughe, etc.).

Preriscaldamento con iniezione diretta di vapore a bassa pressione: il limo viene preriscaldato, a pressione inferiore a 3 bar, e preferibilmente a pressione atmosferica, ad una temperatura compresa generalmente fra 70°C e 130°C, compresa preferibilmente fra 90°C e 110°C, utilizzando una iniezione di vapore acqueo a bassa pressione avente una pressione compresa fra 0,1 bar e 12 bar, normalmente compresa fra 0,2 e 2 bar. La quantità di vapore necessaria, che dipende dalle temperature di alimentazione e di

preriscaldamento del limo, è ottenuta da una delle successive espansioni degli effluenti della reazione.

Pompaggio ad alta pressione del limo: il limo preriscaldato viene portato alla pressione di reazione compresa fra 15 e 85 bar, vantaggiosamente compresa fra 25 bar e 60 bar; per mezzo di una pompa adatta allo scopo, preferibilmente una pompa alternativa a pistoni o a membrana (piana o tubolare), ed alimentato al reattore (o al primo di più reattori).

Reazione: il reattore opera ad una pressione compresa fra 15 e 85 bar, vantaggiosamente compresa fra 25 bar e 60 bar ed a una temperatura compresa fra 200°C e 300°C, preferibilmente compresa fra 235°C e 280°C.

Alimentazione dell'ossigeno: l'ossigeno viene alimentato al reattore, (o a tutti i reattori) nella parte inferiore, allo stato gassoso e ad una pressione superiore a quella del reattore stesso, ottenuta o mediante un adatto compressore, (alternativo a pistoni o a membrana o centrifugo) a

più stadi di compressione, se si utilizza ossigeno gas o per mezzo di una pompa criogenica (in grado cioè di pompare gas liquefatti) ed un riscaldatore-evaporatore se si utilizza come materia prima l'ossigeno liquido. La temperatura di alimentazione non riveste nessuna importanza dal punto di vista del processo ma può al massimo avere una rilevanza molto modesta dal punto di vista termico. Nel caso in cui, in luogo dell'ossigeno, si utilizzi l'aria atmosferica, questa sarà alimentata per mezzo di un adatto compressore (alternativo a pistonni o membrana o centrifugo) a più stadi di compressione. La quantità di ossigeno (o di aria) alimentato va correlata al contenuto complessivo di sostanze organiche del limo stesso la cui misura è rappresentata dal valore del "COD" in alimentazione. La quantità di ossigeno rapportata alla quantità alimentata di COD si definisce "Rapporto Stechiometrico ossigeno/COD". Il rapporto stechiometrico di alimentazione può essere compreso fra 0,5 e 2,5, preferibilmente

compreso fra 0,7 e 1,5.

Iniezione del vapore ad alta pressione: il vapore ad alta pressione viene iniettato nel reattore (o nel primo di più reattori in serie) allo scopo di permettere il raggiungimento della temperatura di reazione voluta (temperatura di reazione). La quantità di vapore necessaria dipende dalla quantità di calore svolto dalla reazione, e, in ultima analisi, dal contenuto di sostanze organiche presenti nel limo. Il vapore acqueo ad alta pressione ha una pressione compresa fra 18 bar e 90 bar e comunque superiore alla pressione alla quale avviene la reazione di ossidazione ad umido (pressione del reattore). Il vapore ad alta pressione può venire prodotto, a partire da acqua demineralizzata, o comunque addolcita, in un apposito evaporatore riscaldato con olio diatermico o a fiamma diretta (caldaia) o con energia elettrica. Per migliorarne il rendimento energetico l'acqua demineralizzata prima di essere alimentata all'evaporatore può essere preriscaldata in un apposito scambiatore,

anche utilizzando il vapore di recupero prodotto da una delle diverse espansioni dell'effluente del reattore.

Espansione dopo la Reazione: la fase acquoso-limosa che lascia il fondo del reattore subisce diverse espansioni a pressioni via via decrescenti fino a raggiungere la pressione atmosferica ed essere scaricata.

Iniezione del vapore ad alta pressione: il vapore ad alta pressione viene iniettato nel reattore (o nel primo di più reattori in serie) allo scopo di permettere il raggiungimento della temperatura di reazione voluta (temperatura di reazione). La quantità di vapore necessaria dipende dalla quantità di calore svolto dalla reazione, e, in ultima analisi, dal contenuto di sostanze organiche presenti nel limo. Il vapore acqueo ad alta pressione ha una pressione compresa fra 18 bar e 90 bar e comunque superiore alla pressione alla quale avviene la reazione di ossidazione ad umido (pressione del reattore). Il vapore ad alta pressione può venire prodotto, a

partire da acqua demineralizzata, o comunque addolcita, in un apposito evaporatore riscaldato con olio diatermico o a fiamma diretta (caldaia) o con energia elettrica. Per migliorarne il rendimento energetico l'acqua demineralizzata prima di essere alimentata all'evaporatore può essere preriscaldata in un apposito scambiatore, anche utilizzando il vapore di recupero prodotto da una delle diverse espansioni dell'effluente del reattore.

Espansione dopo la Reazione: la fase acquosolimosa che lascia il fondo del reattore subisce diverse espansioni a pressioni via via decrescenti fino a raggiungere la pressione atmosferica ed essere scaricata.

Le espansioni saranno almeno due, il loro numero è determinato dalla possibilità di recuperare il contenuto termico del vapore che si genera in queste espansioni. Preferibilmente le espansioni sono tre o quattro. La prima, a pressione inferiore a quella del reattore, ma ancora abbastanza elevata, preferibilmente

compresa fra 15 e 25 bar, produce il vapore necessario al preriscaldamento dell'acqua demineralizzata. La seconda, a pressione inferiore, ma ancora abbastanza elevata, preferibilmente compresa fra 5 e 15 bar, produce vapore utilizzabile per altri scopi, anche estranei all'impianto vero e proprio (p.es. riscaldamento dell'eventuale essiccatore del limo residuo dopo la filtrazione o la centrifugazione dell'effluente); questa seconda espansione può essere omessa. La terza espansione, a pressione ancora inferiore, preferibilmente compresa fra 0,5 e 10 bar, produce il vapore necessario al preriscaldamento della sospensione di limo in alimentazione all'impianto. La quarta espansione, a pressione atmosferica (o poco superiore) serve a portare la sospensione di limo ormai depurato alla pressione atmosferica in modo da poter essere vantaggiosamente alimentato al decantatore finale per separarlo dalla maggior parte dell'acqua che li accompagna.

Sedimentazione, lavaggio ed, eventuali,

filtrazione o centrifugazione: nel decantatore stesso, o in un'apposita apparecchiatura, il limo, ormai depurato, può essere lavato con acqua per liberarlo dalle tracce di acque madri, che ancora lo possono accompagnare, dopodiché può essere avviato al riutilizzo come polvere bagnata o essere centrifugato (o filtrato) per averlo disponibile come polvere umida.

Le acque madri in uscita dal decantatore, nelle quali si trova tutto il COD residuo, possono essere inviate ad un impianto di depurazione di tipo biologico per la loro depurazione definitiva.

I seguenti esempi illustrano alcune forme di realizzazione dell'invenzione senza intendere limitarne lo scopo.

A. Esempi di "Wet-Oxidation di limi da dragaggi di Lagune"

Di seguito si riportano i risultati della Wet-Oxidation applicata a limi derivanti da dragaggi di lagune opportunamente diluiti (con acqua) per renderli pompabili.

Limo da dragaggi in Lagune N° 1	Limo alimentato	Effluente reazione	Effluente reazione	Abbattimenti %	
Temperatura di Reazione	°C		240	250	
Pressione di Reazione	bar		55	60	
Ossidante			Ossigeno Puro	Ossigeno puro	
Aspetto		Limo scuro maleodorante	Limo rosso mattone	Limo rosso mattone	
pH		7,0-12	6,5		
DENSITA'	kg/L	1,20			
CLORURI	mg/L	27.000	27.000	27.000	
COD	mg/L	25.200	8.500	6.600	66 - 74
IDROCARBURI (C > 12)	mg/Kg	543	109	87	80 - 84
IPA	mg/Kg	<0,1	n.d.	n.d.	
PCB	mg/Kg	< 0,1	n.d.	n.d.	
DIOSSINE e FURANI (massa.)	ng/Kg (nanog/ Kg)	15,66	2,26	0,53	85 - 97
DIOSSINE e FURANI (tossicità equiv.)	ng/Kg	415	146	66	65 - 85
RESIDUO A 105°C	%	28,3	26,7	26,7	
RESIDUO A 550°C	%	24,3	25,1	24,9	

Le reazioni sono state condotte in reattore in
lega di nichel (Hastelloy C-22)

Limo da dragaggi in Lagune N° 2		Limo alimentato	Effluente reazione	Effluente reazione	Abbattimenti %
ASPETTO		Fango scuro male- odorante	Fango grigio chiaro	Fango grigio chiaro	
Temp. di Reazione	°C		240	250	
Pressione di Reazione	bar		55	60	
Ossidante			Ossigeno Puro	Ossigeno puro	
pH		7 - 12,8	6,0	6,1	
DENSITA'	kg/L	1,11			
CLORURI	mg/L	6.500	6.500	6.500	
COD	mg/L	14.300	5.400	4.000	62 - 73
Idrocarburi	mg/Kg	158*	67	56	58 - 65
IPA	mg/Kg	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
PCB	mg/Kg	< 0,1	< 0,1	< 0,1	n.d.
DIOSSINE e FURANI (tossicità equiv.)	ng/Kg	1,9	n.d.	n.d.	n.d.
RESIDUO A 105°C	%	18,6	16,0	20,5	
RESIDUO A 550°C	%	16,3	15,2	19,3	

Le reazioni sono state condotte in reattore in lega di nichel (Hastelloy C-22)

B. Esempi di Ossidazione ad umido di limi da dragaggi di porti

Di seguito si riportano i risultati della ossidazione applicata a limi derivanti da dragaggi

di fondali portuali opportunamente diluiti (con acqua) per renderli trasferibili tramite pompe.

Limo N°1 (da dragaggio aree Portuali)		MIX tal quale	MIX 1:3 Alimentazione	MIX 1:3 Effluente
ASPETTO		Limo scuro maleodorante	Limo scuro maleodorante	Limo rosso mattone
Ossidante		Ossigeno Puro		
Temp. di Reaz.	°C	250		
Pressione di Reaz.	bar	60		
pH		7,2	12,7	6,3
DENSITA'	kg/L	1,30	1,10	
CLORURI	mg/L	11.300	3.720	
COD	mg/L	73.000	24.500	5,1
IDROCARBURI (C >12)	mg/Kg	5.350	1.670	<10
IPA	mg/Kg	455	149	<0,02
PCB	mg/Kg	0,73	0,24	0,052
RESIDUO A 105°C	%	39,9	15,7	13,0
RESIDUO A 550°C	%	35,5	12,8	12,8

- Le reazioni sono state condotte in reattore in lega di nichel (Hastelloy C-22)

Di seguito sono riassunti i risultati ottenuti:

Campione MIX N. 1	COD	IDROCARBURI > C 12	IPA	PCB
Abbattimento %	79,2	> 99,5	>99,9	77,4

Le rese di abbattimento degli idrocarburi >C12

e degli IPA sono superiori al 99.5%.

L'abbattimento dei PCB risulta superiore al 75%.

L'abbattimento del COD e circa dell'80%.

Limo N.°2 (da dragaggio aree Portuali)		P25 quale	tal	P25 Alimentazione	1:3	P25 Effluente	1:3
Aspetto		Limo scuro maleodorante		Limo scuro maleodorante		Limo rosso mattone	
Ossidante				Ossigeno Puro			
Temperatura di Reaz.	(°C)	250					
Pressione di Reaz.	(bar)	60					
pH		7,2		12,7		6,2	
DENSITA'	kg/L	1,30		1,10			
CLORURI	mg/L	11.300		3.720		3.720	
COD	mg/L	61.300		20,7		4.160	
IDROCARBURI (C >12)	mg/Kg	2.980		710		<10	
IPA	mg/Kg	280		57,6		0,41	
PCB	mg/Kg	0,68		0,14		0,031	
RESIDUO 105°C	A %	43,4		17,2		15,4	
RESIDUO 550°C	A %	39,1		14,8		14,8	

- Le reazioni sono state condotte in reattore in lega di nichel (Hastelloy C-22)

- Di seguito sono riassunti i risultati ottenuti:

Campione P25	COD	IDROCARBURI > C 12	IPA	PCB
Abbattimento %	79,9	> 98,5	99,3	77,9

Le rese di abbattimento degli idrocarburi >C12 e degli IPA sono superiori al 99%.

L'abbattimento dei PCB risulta circa del 75%.

L'abbattimento del COD è circa dell'80%

C. Esempi di Wet-Oxidation di acque e limi contaminati da PCB

(Eff. = effluente)

Acque con PCB	Soluzione Alimentata	Test N°A Eff.	Test N°B Eff.	Test N°C Eff.	Test N°D Eff.
Aspetto	Liq. incolore torbido	Liq. incolore opalescente	Liq. giallo chiaro Limpido	Liq. giallo chiaro limpido	Liq. giallo chiaro Limpido
Ossidante		Ossigeno	Ossigeno	Ossigeno	Ossigeno
Temp. di Reaz. °C		220	250	240	250
Pressione di Reaz. (bar)		50	60	50	60
pH	13,3	13,2	13,1	13,1	11,5
COD mg/l	5.750	4.990	2.450	3.250	1.011
CH ₃ OH mg/l	3.810	3.300	1.630	2.110	742
PCB mg/l	15,1	3,92	2,51	3,38	0,29
Abbattimento PCB %		74,0	83,4	77,6	98,1

- Le reazioni sono state condotte in reattore in lega di nichel (Hastelloy C-22)

- Il valore di PCB è espresso come Aroclor 1254

Limo con PCB	Limo Alimentato	Test N°E	Test N°F
		Effluente	Effluente
Ossidante		Ossigeno	Ossigeno
Temperat. di		250	250
Reaz. °C			
Press. di		60	60
Reaz. bar			
PCB (mg/l)	12,85	3,02	2,52
Abbattimento		77,5	80,4
PCB%			

- Le reazioni sono state condotte in reattore in lega di nichel (Hastelloy C-22)

Il valore di PCB è espresso come Aroclor 1254.

L'abbattimento dei PCB risulta circa del 75 % o superiore.

Limo con PCB	Test N°G		Test N°H	
	Alimentato	Effluente	Alimentato	Effluente
Ossidante		Ossigeno		Ossigeno
Temperat. di		250		250
Reaz. °C				
Press. di Reaz. bar		60		60
pH	12,5	7,4	12,5	7,4
PCB mg/l	0,09	0,02	3,98	0,87
Abbattimento		77,8		78,2
PCB %				

- Le reazioni sono state condotte in reattore in lega di nichel (Hastelloy C-22)

Il valore di PCB è espresso come Aroclor 1254.

L'abbattimento dei PCB risulta del 75 % o superiore.

RIVENDICAZIONI

1. Procedimento per la decontaminazione di un limo avente dimensione dei granuli compresa fra 0,002 mm e 0,05 mm (2 e 50 micron) contaminato da sostanze organiche mediante ossidazione ad umido, comprendente mettere a contatto in un reattore una corrente di sospensione del limo da decontaminare e una corrente di fase gassosa comprendente ossigeno, in cui la corrente di sospensione del limo e la corrente gassosa fluiscono in controcorrente, e simultaneamente nel reattore posizionato in posizione verticale vengono alimentate alla parte superiore del reattore la sospensione comprendente il limo preriscaldato ad una temperatura di almeno 100°C e una pressione tra 15 e 85 bar e alla parte inferiore del reattore la fase gassosa comprendente ossigeno ad una pressione superiore a quella all'interno del reattore ed una temperatura di almeno 200°C, e dal reattore vengono estratte dalla parte inferiore del reattore una sospensione di limo decontaminata e dalla parte superiore del reattore una fase

gassosa comprendente anidride carbonica.

2. Procedimento secondo la rivendicazione 1 in cui il limo deriva da scavi in ambienti acquosi selezionati tra aree marine, lagunari, lacustre e fluviali, o da operazioni di "soil washing".

3. Processo secondo una delle rivendicazioni 1 e 2, in cui il limo è inoltre contaminato da sali inorganici solubili o insolubili in acqua.

4. Procedimento secondo una delle rivendicazioni precedenti, in cui la sospensione di limo è una sospensione acquosa e/o ha un tenore di sostanza secca totale (SST) inferiore al 25% di peso riferita al peso totale della sospensione di limo.

5. Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti in cui la fase gassosa comprende ossigeno in rapporto stechiometrico rispetto al COD nel limo contaminato compreso tra 0,5 e 2,5.

6. Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti in cui la temperatura all'interno del reattore è tra 200°C e 280°C e la

pressione all'interno del reattore è tra 30 e 85 bar.

7. Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti in cui nel reattore viene immesso vapore acqueo a pressione compresa tra 18 bar e 90 bar.

8. Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti in cui la sospensione di limo è preriscaldata tramite almeno due iniezioni di vapore diretto nella sospensione di limo.

9. Procedimento secondo una delle rivendicazioni precedenti in cui la fase gassosa viene immessa nel reattore tramite almeno un eiettore (8) in modo da aumentare la circolazione della sospensione di limo nella parte bassa del reattore.

10. Procedimento secondo una delle rivendicazioni precedenti in cui la sospensione di limo estratta dopo ossidazione nella parte inferiore del reattore viene fatta espandere in almeno una fase a pressione inferiore rispetto a quella del reattore ma superiore rispetto a quella

atmosferica.

11. Procedimento secondo la rivendicazione 10 in cui l'espansione della sospensione estratta dal reattore fornisce il vapore necessario al preriscaldamento della sospensione di limo o al preriscaldamento dell'acqua necessaria alla produzione di vapore acqueo a pressione compresa tra 18 bar e 90 bar.

12. Apparecchiatura per la decontaminazione di limi aventi dimensione dei granuli compresa fra 0,002 mm e 0,05 mm (2 e 50 micron) mediante ossidazione ad umido, comprendente almeno un reattore verticale per ossidazione con un ingresso (3) per una fase gassosa a pressione ed un'uscita (4) della fase liquida ossidata sulla parte inferiore e un ingresso (1) per una sospensione comprendente limo ed un'uscita (2) per una fase gassosa alla sua parte superiore, detto reattore per l'ossidazione essendo fabbricato in due parti sovrapposte ed unite con giunzioni convenzionali fra loro, delle quali la parte inferiore (5) è realizzata (o internamente rivestita) in una lega

di titanio o un altro materiale particolarmente resistente alla corrosione in ambienti ad elevata salinità, e la parte superiore (6) è realizzata (o rivestita internamente) in una lega ad alto contenuto di nichel od un altro materiale che risulta particolarmente stabile in ambienti di gas e vapori con elevata concentrazione di ossigeno, detto ingresso per fase gassosa nella parte inferiore del reattore essendo provvisto di almeno un eiettore (8) per l'immissione della fase gassosa all'interno del reattore.

13. Apparecchiatura secondo la rivendicazione 12 comprendente almeno una camera di espansione degli effluenti della reazione posta all'uscita del reattore.

14. Utilizzo dell'apparecchiatura secondo una delle rivendicazioni 12-13 per il procedimento secondo una delle rivendicazioni 1-11.

CLAIMS

1. A method for decontaminating silt having a particle size comprises between 0.002 mm and 0.05 mm (2 and 50 microns), contaminated by organic substances by wet oxidation, comprising placing in contact, in a reactor, a suspension current of the silt to be decontaminated and a current of a gaseous phase comprising oxygen, wherein the silt suspension current and the gaseous current flow in countercurrent, and simultaneously the reactor, which is arranged vertically, is fed in the upper part with the suspension comprising the silt, preheated to a temperature of at least 100°C and at a pressure between 15 and 85 bars, and in the lower part with the gaseous phase comprising oxygen at a pressure that is higher than the pressure inside the reactor and at a temperature of at least 200°C, and a decontaminated silt suspension is extracted from the lower part of the reactor and a gaseous phase comprising carbon dioxide are extracted from the upper part of the reactor.

2. The method according to claim 1, wherein the silt is obtained from excavations in watery environments selected among marine areas, lagoon areas, lake areas and river areas, or from soil washing operations.

3. The method according to one of claims 1 and 2, wherein the silt is further contaminated by inorganic salts which are soluble or insoluble in water.

4. The method according to one of the preceding claims, wherein the silt suspension is an aqueous suspension and/or has a total dry matter (TDM) content of less than 25% by weight with reference to the total weight of the silt suspension.

5. The method according to any one of the preceding claims, wherein the gaseous phase comprises oxygen in a stoichiometric ratio with respect to the COD in the contaminated silt comprised between 0.5 and 2.5.

6. The method according to any one of the preceding claims, wherein the temperature inside

the reactor is between 200°C and 280°C and the pressure inside the reactor is between 30 and 85 bars.

7. The method according to any one of the preceding claims, wherein water vapor at a pressure comprised between 18 bars and 90 bars is introduced in the reactor.

8. The method according to any one of the preceding claims, wherein the silt suspension is preheated by means of at least two injections of steam directed into the silt suspension.

9. The method according to one of the preceding claims, wherein the gaseous phase is introduced in the reactor by means of at least one ejector (8) so as to increase the circulation of the silt suspension in the lower part of the reactor.

10. The method according to one of the preceding claims, wherein the silt suspension extracted after oxidation in the lower part of the reactor is made to expand in at least one phase at a pressure that is lower than the pressure of the

reactor but higher than the atmospheric pressure.

11. The method according to claim 10, wherein the expansion of the suspension extracted from the reactor supplies the steam required to preheat the silt suspension or preheat the water required to generate water vapor at a pressure comprised between 18 bars and 90 bars.

12. An apparatus for decontaminating silts having a particle size comprised between 0.002 mm and 0.05 mm (2 and 50 microns) by wet oxidation, comprising at least one vertical oxidation reactor with an inlet (3) for a gaseous phase under pressure and an outlet (4) of the oxidized liquid phase on the lower part and an inlet (1) for a suspension comprising silt and an outlet (2) for a gaseous phase at its upper part, said oxidation reactor being manufactured in two parts which are superimposed and mutually joined by means of conventional joints, of which the lower part (5) is made of (or lined internally with) a titanium alloy or another material that is particularly resistant to corrosion in highly saline

environments and the upper part (6) is made of (or lined internally with) an alloy with a high content of nickel or another material that is particularly stable in environments with gas and vapors having a high concentration of oxygen, said inlet for the gaseous phase in the lower part of the reactor being provided with at least one ejector (8) for introducing the gaseous phase in the reactor.

13. The apparatus according to claim 12, comprising at least one chamber for the expansion of the effluents of the reaction which is arranged at the outlet of the reactor.

14. Use of the apparatus according to one of claims 12-13 for the method according to one of claims 1-11.

