

**UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA**

**DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA INDUSTRIALE  
CORSO DI LAUREA IN INGEGNERIA ENERGETICA**

**Tesi di Laura Magistrale in Ingegneria Energetica**

**POWER TO GAS: EFFETTO DELLA  
CAVITAZIONE ULTRASONICA SULLA  
CONCENTRAZIONE DI GAS IN UN LIQUIDO**

**Relatore: Anna Stoppato**

**Correlatore: Graziano Tassinato, PhD – Green Propulsion Lab, Venezia**

**Laureando: Marco Ballarin**

**ANNO ACCADEMICO 2019-2020**



*La vita non è degna di essere vissuta,  
se non è vissuta per qualcun altro.*

*(A. Einstein)*



# Sommario

Introduzione .....	1
<b>1. Revamping dell'impianto di Jesolo .....</b>	<b>3</b>
1.1. Restrizioni sulle emissioni .....	3
1.2. L'impianto di depurazione di Jesolo .....	5
1.3. Composizione attuale dell'impianto.....	7
1.4. Ripotenziamento dell'impianto .....	8
<b>2. Il processo di digestione anaerobica .....</b>	<b>11</b>
2.1. Fasi del processo di digestione anaerobica .....	11
2.2. Fattori e parametri di processo.....	13
2.2.1. Temperatura.....	13
2.2.2. pH.....	15
2.2.3. Pressione parziale dell'idrogeno.....	16
2.2.4. Concentrazione e tempo di permanenza dei microrganismi.....	16
2.2.5. Alcalinità e l'importanza dell'effetto tampone.....	17
2.2.6. Acidi grassi volatili (AGV) .....	18
2.2.7. Superficie del materiale .....	18
2.3. Biogas: composizione e depurazione.....	18
2.3.1. Desolforazione.....	19
2.3.2. Rimozione dell'acqua .....	21
2.3.3. Composti organici siliconici.....	21
2.3.4. Ossigeno .....	21
2.3.5. Ammoniaca.....	21
2.3.6. Polveri ed oli.....	22
<b>3. Tecnologie per la separazione chimico-fisica di CO<sub>2</sub> da biogas.....</b>	<b>23</b>
3.1. Utilizzo degli scrubber per l'abbattimento delle emissioni inquinanti .....	24
3.2. Assorbimento .....	25
3.2.1. Assorbimento fisico: scrubbing ad acqua pressurizzata .....	25
3.2.2. Assorbimento fisico con composti organici .....	26
3.2.3. Assorbimento chimico: scrubbing con ammine .....	27

3.2.4.	Absorbimento chimico con carbonato di potassio .....	28
3.3.	Criogenia .....	30
3.4.	Adsorbimento: Pressure swing adsorption (PSA) .....	30
3.5.	Tecnologia a membrana: Gaspermeation .....	32
3.6.	Confronto tra le diverse tecnologie di upgrading del biogas.....	33
4.	Tecnologie per la riconversione energetica della CO <sub>2</sub> .....	35
4.1.	Microalghe: primi studi e potenziale applicativo.....	35
4.1.1.	Fotobioreattori .....	36
4.2.	Power to Gas.....	36
4.2.1.	Archaea metanogenica e metanogenesi .....	37
4.3.	Ultrasuoni e cavitazione .....	38
4.3.1.	Brevi cenni storici sulla sonochimica.....	39
4.3.2.	La cavitazione .....	39
4.3.3.	Tipologie di cavitazione e fattori che la influenzano .....	40
5.	Progetto Phoenix-P2G .....	45
5.1.	Serbatoio.....	46
5.2.	Pompa peristaltica.....	46
5.3.	Miscelatore ad ultrasuoni .....	47
5.4.	Generatore di ultrasuoni digitale.....	48
5.5.	Letto UASB .....	49
5.6.	Misuratori di portata di gas D300-B e flussimetro .....	50
5.6.1.	Caratteristiche dei MFC.....	51
5.6.2.	Possibili interfacciamenti.....	51
5.6.3.	Operazioni su display .....	53
6.	Prove sperimentali.....	57
6.1.	Prova del sonicatore.....	57
6.2.	Prova della copertura superiore del letto UASB .....	57
6.3.	Primo test sulla pompa peristaltica .....	59
6.3.1.	Test di sonicazione .....	63
6.4.	Secondo test sulla pompa peristaltica: potenziamento della pompa .....	66
6.5.	Test sulla solubilizzazione della CO <sub>2</sub> in acqua .....	67
6.6.	Interazione tra $N-NH_4^+$ e CO <sub>2</sub> in diverse condizioni operative .....	75

<b>7. Complicazioni riscontrate e metodi di misura della concentrazione di idrogeno in soluzione acquosa.....</b>	<b>78</b>
<b>7.1. Stripping delle bolle e gas-cromatografia.....</b>	<b>79</b>
<b>7.2. Misura per via elettrochimica .....</b>	<b>81</b>
<b>7.3. Spettroscopia.....</b>	<b>82</b>
<b>7.4. Confronto tra i metodi di misura della concentrazione di idrogeno in soluzioni acquose</b>	<b>82</b>
<b>8. Considerazioni finali.....</b>	<b>84</b>
<b>Bibliografia.....</b>	<b>86</b>
<b>Ringraziamenti.....</b>	<b>88</b>

## Indice delle figure

<b>Figura 1:</b> Vista dell'impianto di depurazione di Jesolo .....	6
<b>Figura 2:</b> Schema della prima linea di depurazione.....	6
<b>Figura 3:</b> Schema rappresentativo dell'impianto di Jesolo ripotenziato .....	10
<b>Figura 4:</b> Emissioni globali di CO2 da fonte fossile (World Meteorological Organization, "Global Carbon Budget shows rise in emissions") .....	23
<b>Figura 5:</b> Diagramma di flusso di un'unità di upgrading del biogas con scrubbing ad acqua pressurizzata .....	26
<b>Figura 6:</b> Diagramma di flusso di un'unità di upgrading del biogas con scrubbing ad ammine.....	27
<b>Figura 7:</b> Schema di un impianto ad assorbimento chimico con carbonato di potassio .....	29
<b>Figura 8:</b> Diagramma di flusso di un'unità di upgrading del biogas con sistema PSA .....	31
<b>Figura 9:</b> Diagramma di flusso di un'unità di upgrading con tecnologia a membrana.....	32
<b>Figura 10:</b> Schema impiantistico del prototipo Phoenix P2G.....	46
<b>Figura 11:</b> Pompa peristaltica .....	47
<b>Figura 12:</b> Reattore ad ultrasuoni iniziale.....	48
<b>Figura 13:</b> Generatore di ultrasuoni .....	49
<b>Figura 14:</b> Esternamente i controllori di flusso di idrogeno ed anidride carbonica, dotati di elettrovalvola. Centralmente il flussimetro per il controllo del flusso di gas transitante dopo la miscelazione.....	50
<b>Figura 15:</b> Display MFC .....	53
<b>Figura 16:</b> Comandi Valve e Setpoint.....	54
<b>Figura 17:</b> Comando View .....	54
<b>Figura 18:</b> Comando Menu .....	54
<b>Figura 19:</b> Comando Flow control .....	55
<b>Figura 20:</b> Schema impiantistico relativo alla prova sul funzionamento del reattore ad ultrasuoni..	57
<b>Figura 21:</b> Schema impiantistico relativo alla prova di tenuta dell'anello intermedio del letto UASB .....	59
<b>Figura 22:</b> Schema impiantistico relativo ai test sulla pompa peristaltica .....	59
<b>Figura 23:</b> Test sulla portata della pompa alla massima potenza .....	61
<b>Figura 24:</b> Test sulla pompa a potenza dimezzata.....	61
<b>Figura 25:</b> Confronto tra la prova idraulica con pompa a massima potenza e quella con potenza dimezzata .....	62
<b>Figura 26:</b> Deviazione standard alla massima potenza .....	62
<b>Figura 27:</b> Deviazione standard a potenza dimezzata .....	63
<b>Figura 28:</b> Spirulina pre-trattamento.....	65
<b>Figura 29:</b> Fanghi tal quali pre-trattamento .....	65
<b>Figura 30:</b> Fanghi e spirulina post-trattamento batch.....	65
<b>Figura 31:</b> Spirulina post-trattamento .....	65
<b>Figura 32:</b> Fanghi e spirulina pre-trattamento .....	65
<b>Figura 33:</b> Fanghi e spirulina post-trattamento in continuo .....	65

<b>Figura 34:</b> Confronto tra la portata massima della pompa senza l'influenza degli ultrasuoni (blu) con la portata massima della pompa sotto effetto di ultrasuoni a 20 kHz (grigio) e 40 kHz (giallo) .....	67
<b>Figura 35:</b> Variazione del pH di una soluzione acquosa a causa dell'introduzione di CO <sub>2</sub> .....	69
<b>Figura 36:</b> Variazione del pH e della temperatura di una soluzione acquosa dovuta all'introduzione di CO <sub>2</sub> ed al transito attraverso il reattore ad ultrasuoni operante a 20 kHz .....	70
<b>Figura 37:</b> Proseguo della prova 1; variazione del pH e della temperatura di una soluzione acquosa dovuta all'introduzione di CO <sub>2</sub> ed al transito per 5 minuti attraverso il reattore ad ultrasuoni operante a 20 kHz .....	71
<b>Figura 38:</b> Proseguo della prova 2; proseguo della prova 1; variazione del pH e della temperatura di una soluzione acquosa dovuta all'introduzione di CO <sub>2</sub> ed al transito per 10 minuti attraverso il reattore ad ultrasuoni operante a 20 kHz .....	72
<b>Figura 39:</b> variazione complessiva del pH durante le varie prove.....	74
<b>Figura 40:</b> variazione complessiva della Temperatura durante le varie prove .....	74
<b>Figura 41:</b> Apparato sperimentale per l'ottimizzazione dell'acquisizione della concentrazione di idrogeno in un liquido [21] .....	80
<b>Figura 42:</b> Apparato sperimentale per l'ottimizzazione dell'acquisizione della concentrazione di idrogeno e metano in un acqua [22] .....	81
<b>Figura 43:</b> Differenti posizioni del bulbo di campionamento del gas. A sinistra posizione durante il campionamento ed il trasporto. A destra posizione durante il prelievo del gas per l'analisi .....	81

## Indice delle tabelle

<b>Tabella 1:</b> Tempo di rigenerazione dei microrganismi anaerobici .....	17
<b>Tabella 2:</b> Composizione del biogas prodotto da digestione anaerobica .....	19
<b>Tabella 3:</b> Proprietà dei diversi processi di upgrading .....	34
<b>Tabella 4:</b> Riempimento con pompa alla massima portata.....	60
<b>Tabella 5:</b> Riempimento con pompa a potenza dimezzata .....	60
<b>Tabella 6:</b> Portate risultanti della pompa potenziata.....	66
<b>Tabella 7:</b> Variazione del pH di una soluzione acquosa a causa dell'introduzione di CO <sub>2</sub> .....	68
<b>Tabella 8:</b> Variazione del pH e della temperatura di una soluzione acquosa dovuta all'introduzione di CO <sub>2</sub> ed al transito attraverso il reattore ad ultrasuoni operante a 20 kHz.....	69
<b>Tabella 9:</b> Proseguo della prova 1; variazione del pH e della temperatura di una soluzione acquosa dovuta all'introduzione di CO <sub>2</sub> ed al transito per 5 minuti attraverso il reattore ad ultrasuoni operante a 20 kHz .....	71
<b>Tabella 10:</b> Proseguo della prova 2; proseguo della prova 1; variazione del pH e della temperatura di una soluzione acquosa dovuta all'introduzione di CO <sub>2</sub> ed al transito per 10 minuti attraverso il reattore ad ultrasuoni operante a 20 kHz .....	72
<b>Tabella 11:</b> Valori di pH, temperatura e concentrazione dei campioni prelevati durante la prova ...	76



## Introduzione

A partire dalla prima rivoluzione industriale lo sviluppo scientifico e quello tecnologico sono progrediti (e continuano tuttora a farlo) in modo esponenziale.

Soprattutto nella prima metà dell'Ottocento avvennero molteplici cambiamenti che mutarono la vita del continente europeo. Uno tra tutti fu l'introduzione dell'uso di nuove fonti energetiche, come il carbone e, successivamente, il petrolio. Questi vengono tutt'ora utilizzati per diversi scopi, quali ad esempio produzione di energia (elettrica o termica) e trasporti.

Per oltre un secolo abbiamo giovato dei vantaggi ottenuti grazie allo sviluppo tecnologico senza prendere in considerazione gli effetti negativi, primo tra tutti l'inquinamento atmosferico.

Solo a partire dagli anni settanta, infatti, sono state attuate diverse politiche al fine di ridurre gli agenti chimici e le molteplici sostanze contaminanti presenti nell'aria.

Tra di esse spicca la  $\text{CO}_2$ , non un inquinante vero e proprio, ma un gas che si forma dai processi di combustione. La produzione in eccesso di anidride carbonica provoca dei danni ambientali non trascurabili, in quanto mette in pericolo l'esistenza dell'Ozono ( $\text{O}_3$ ), ossia uno strato gassoso presente in atmosfera che ci protegge dall'azione nociva dei raggi ultravioletti UV-B ed UV-C provenienti dal sole.

Inoltre un eccesso di  $\text{CO}_2$  provoca il surriscaldamento climatico, impedendo nelle ore notturne l'espulsione del calore assorbito dalla terra nelle ore diurne.

Per capire perché sia fondamentale tenere sotto controllo la  $\text{CO}_2$  prodotta basta pensare che le emissioni provocate dalla combustione di combustibili fossili e dalla produzione di cemento sono responsabili di circa il 75% dell'aumento della concentrazione di biossido di carbonio in atmosfera, e che oltre il 70% dell'energia mondiale viene prodotta bruciando combustibili fossili.

Con il passare degli anni sono state effettuate molte ricerche e molte prove sperimentali al fine di trovare una o più soluzioni che possano ridurre le emissioni di  $\text{CO}_2$ .

Un'opportunità ancora poco conosciuta e studiata riguarda la riduzione sonochimica della  $\text{CO}_2$  e l'uso di ultrasuoni.

L'effetto chimico degli ultrasuoni deriva dai fenomeni di cavitazione acustica, e quindi di formazione, crescita e collasso delle bolle di cavitazione.

All'interno di questo elaborato viene affrontato proprio lo studio di questi fenomeni di cavitazione con ultrasuoni su una miscela gas-liquido, con l'obiettivo di aumentare la concentrazione di gas contenuto nella miscela al fine di ottenere, dopo un processo di digestione anaerobica, biometano. Le prove sperimentali che verranno di seguito riportate sono state effettuate su un impianto pilota presso il Green Propulsion Lab di Fusina (Ve), con lo scopo di realizzare un impianto che non rilasci anidride carbonica in atmosfera.

Le conoscenze acquisite da tali esperimenti forniranno la base per il revamping dell'impianto di digestione anaerobica già esistente, ma poco operativo, di Jesolo (Ve).

## 1. Revamping dell'impianto di Jesolo

In questo primo capitolo verrà approfondita l'importanza relativa alla riduzione delle emissioni di CO<sub>2</sub>. Verranno analizzate brevemente le situazioni europea ed italiana relative agli obiettivi contenuti nel Pacchetto Clima-Energia 20-20-20, per poi focalizzarsi su quali siano i nuovi target imposti entro il 2030.

Solo dopo aver fatto una prima analisi di questo tipo verrà introdotta la realtà del Depuratore di Jesolo, spiegando quali siano le motivazioni che hanno portato alla scelta del suo ripotenziamento, che verrà effettuato cercando di ottimizzare il processo di digestione anaerobica.

### 1.1. Restrizioni sulle emissioni

Fin dalla sottoscrizione del protocollo di Kyoto, redatto l'11 dicembre 1997, la maggior parte dei Paesi del mondo ha cominciato a prestare attenzione alle emissioni di gas serra provocate dalle attività umane, ritenute responsabili della maggior parte del riscaldamento globale.

Dieci anni più tardi, nel 2007, l'Unione Europea ha istituito il "Pacchetto Clima-Energia 2020", che racchiudeva gli obiettivi riguardanti le politiche energetiche che dovevano essere raggiunti dalla Ue entro il 2020, considerando come baseline il 1990. Essi riguardavano:

- Ridurre le emissioni di gas serra del 20%;
- Aumentare fino al 20% la quota di energia prodotta da fonti rinnovabili;
- Portare al 20% il risparmio energetico.

Tali obiettivi sono stati recepiti nelle legislazioni nazionali degli Stati membri a partire dal 2009.

In particolare l'Italia aveva il vincolo di [1]:

- Ridurre le emissioni di gas serra del 20%;
- Raggiungere una quota pari al 17% di energia da rinnovabili nei consumi finali lordi di energia.

Secondo dati ISPRA, a livello nazionale gli obiettivi sulle rinnovabili sono stati raggiunti già nel 2017, anno in cui la quota dei consumi coperta da rinnovabili si è attestata intorno al 18,3%. Nello stesso anno, la riduzione delle emissioni di gas serra ha raggiunto il 17,4%.

Alle fine del 2018 le emissioni registrate erano in leggero decremento rispetto all'anno precedente (circa -0,5%), soprattutto grazie alla riduzione dei consumi registrata nel settore termoelettrico (-7,2%) e a quella del carbone nel settore siderurgico (-8,6%).

Nel 2019 le emissioni rilevate sono state in linea con quelle registrate nel 2018. L'incremento registrato è dovuto principalmente all'incremento dei combustibili fossili per la produzione di energia collegata a una riduzione di energie rinnovabili, in particolare dell'energia idroelettrica ed eolica prodotta.

Nel complesso le emissioni da trasporti e riscaldamento domestico sono risultati in calo, rispettivamente dello 0,8% e 0,6%.

Per quanto riguarda il contesto europeo, il target sulla riduzione di gas serra è stato raggiunto già nel 2014 (22,4%, dato agi [2]), anche se negli anni successivi è leggermente calato e assestato attorno al 21,5%.

Alla luce dei risultati ottenuti fino al 2014, il 12 dicembre 2015 è stato stilato l'“Accordo di Parigi”, ossia un nuovo accordo tra gli Stati membri delle Nazioni Unite sui cambiamenti climatici (UNFCCC) riguardante la riduzione di emissioni di gas serra a partire dal 2020. Esso manifesta l'impegno degli Stati firmatari al fine di contenere l'aumento della temperatura del nostro pianeta al di sotto della soglia di 2°C rispetto al livello pre-industriale, limitando tale incremento a 1,5°C al fine di ridurre i rischi e gli effetti dei cambiamenti climatici.

Per l'Unione Europea è stato definito il “Quadro 2030 per il clima e l'energia” che contiene i nuovi obiettivi da raggiungere collettivamente entro il 2030. Essi sono stati rivisti al rialzo nel 2018 e possono essere riassunti come segue [3] (considerando come anno di riferimento sempre il 1990):

- Riduzione di almeno il 40% delle emissioni di gas a effetto serra, diviso in:
  - 43% per i settori interessati dal sistema di scambio di quote di emissione dell'UE (ETS), prendendo come baseline il 2005;
  - 30% per i settori non interessati dall'ETS, considerando nuovamente il 2005 come anno di riferimento.
- Raggiungere una quota di almeno il 32% di energia prodotta da fonti rinnovabili, con una clausola di revisione al rialzo entro il 2023;
- Migliorare almeno del 32,5% l'efficienza energetica, con una clausola di revisione al rialzo entro il 2023.

Il quadro mira a contribuire alla realizzazione di un'economia a basse emissioni di carbonio e a costruire un sistema che:

- Assicuri energia a prezzi accessibili a tutti i consumatori;
- Renda più sicuro l'approvvigionamento energetico dell'UE;
- Riduca la dipendenza europea dalle importazioni di energia;
- Crei nuove opportunità di crescita e posti di lavoro.

Si tiene a precisare che l'insieme di questi obiettivi ha come scopo finale il contenimento dell'aumento della temperatura globale assolutamente sotto i 2°C rispetto all'età pre-industriale. Attualmente tale incremento si aggira attorno a 1,2°C, con effetti catastrofici sulla flora e la fauna mondiale.

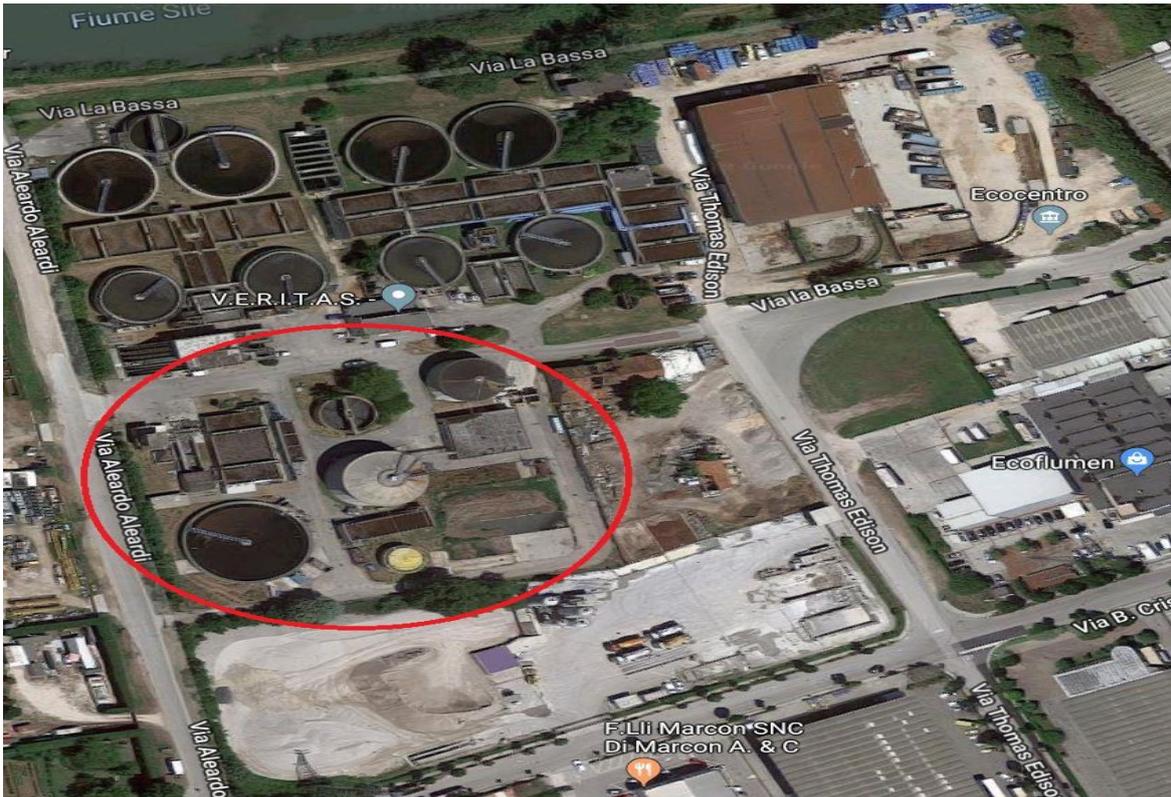
Alla luce di quanto brevemente descritto in questo paragrafo si capisce l'importanza che assume lo studio per la realizzazione di impianti che non liberino biossido di carbonio in atmosfera e, dunque, la possibilità di riconvertire la CO<sub>2</sub> prodotta dai vari processi per riutilizzarla senza rilasciarla in ambiente.

## **1.2. L'impianto di depurazione di Jesolo**

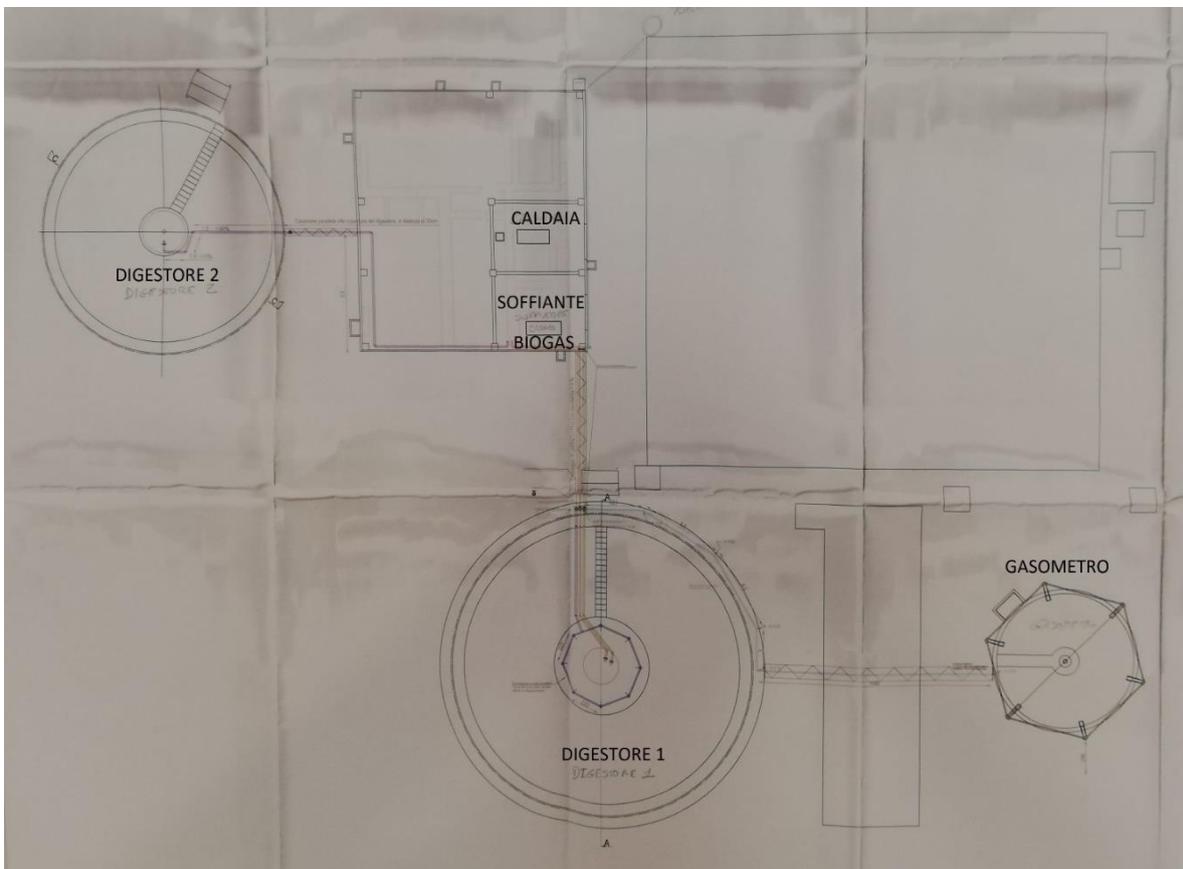
L'impianto di depurazione è situato a Jesolo, in via Aleardo Aleardi 46, ed è gestito da Veritas dal 2015, la quale ha incorporato nel 2017 la società che lo gestiva in precedenza (Asi).

L'impianto ha il compito di effettuare il trattamento (depurazione) delle acque reflue, ossia il processo di rimozione dei contaminanti presenti all'interno di reflui di origine urbana o industriale, cioè effluenti che sono stati contaminati da inquinanti organici e/o inorganici.

La sezione esaminata è quella riquadrata sull'immagine di figura 1 e della quale si riporta lo schema tecnico (figura 2).



**Figura 1:** Vista dell'impianto di depurazione di Jesolo



**Figura 2:** Schema della prima linea di depurazione

### 1.3. Composizione attuale dell'impianto

Gli elementi principali che costituiscono ad oggi l'impianto sono:

- Digestore 1: capacità di circa 3200 m<sup>3</sup>. Attualmente ha notevoli danni strutturali, in modo particolare riguardanti la copertura superiore. Per tale motivo verrà effettuata la ristrutturazione statica del digestore entro l'anno corrente.
- Digestore 2: capacità inferiore rispetto al digestore 1. Si tratta di circa 2500 m<sup>3</sup>.

I due digestori sono attualmente in comunicazione, per consentire eventuali travasi al fine di cercare di bilanciare la produzione di biogas.

- Vasca di sedimentazione: ha lo scopo di raccogliere le acque di scarico e depurarle.

Le vasche di sedimentazione si dividono in primaria e secondaria.

La prima è poco profonda (altezza inferiore di 1,80 metri) per impedire al vento di sollevare i fanghi depositati. Inoltre non devono essere né troppo corte (per evitare un cortocircuito tra ingresso ed uscita delle acque reflue), né troppo larghe (per limitare la formazione degli spazi morti negli angoli). Lo scopo della vasca di sedimentazione primaria è quello di recuperare gli oli e i grassi contenuti nelle acque reflue e che spesso vengono trattenuti nella vasca di sedimentazione.

Inoltre, all'interno di questa vasca viene effettuata la decantazione per dividere i solidi sedimentabili al fine di ridurre il BOD<sub>5</sub> (quantità di ossigeno utilizzata in 5 giorni dai microrganismi aerobi per ossidare, ad una temperatura di circa 20°C, le sostanze organiche presenti in un litro di acqua o di soluzione acquosa) del 30%. Il restante 70% viene elaborato dal successivo trattamento biologico.

La vasca di sedimentazione secondaria ha lo scopo di separare i fanghi biologici dal resto del refluo. Opera quindi trattenendo sul fondo i fanghi accumulati, al fine di poterli successivamente estrarre e trattare.

Dunque, all'interno della vasca di sedimentazione transita il fango, che viene poi centrifugato ed iniettato nel digestore 1.

Quando l'impianto funzionava, il gas prodotto veniva mandato principalmente in torcia ed in piccolissima parte in una caldaia. Non essendoci però filtrazione, la caldaia è stata danneggiata in breve tempo.

- Edificio centrale: è attualmente la sede di una soffiante che prelevava il biogas prodotto e lo spediva all'interno del digestore 1 per far un po' di ricircolo. Il resto del biogas andava in torcia.
- Gasometro: non si presta ad un uso come serbatoio per lo stoccaggio a lungo termine di gas. La sua funzione è la regolazione a breve termine tra produzione, consumo ed immagazzinamento di gas, permettendo quindi di rispondere ai picchi di richiesta, di sopperire ad un'interruzione della produzione o ad una produzione di tipo ciclico. Il volume del serbatoio si adatta alla quantità di gas immagazzinata e la pressione a cui il gas è sottoposto al suo interno deriva dal peso di un tetto mobile. Attualmente non è funzionante.

In sintesi, i flussi in gioco erano quello delle acque reflue e quello del biogas prodotto, che seguivano percorsi differenti all'interno dell'impianto:

- Biogas: veniva prodotto effettivamente dal digestore 1. In seguito, una prima parte veniva fatta ricircolare tramite una soffiante localizzata all'interno dell'edificio centrale, una seconda parte (molto piccola) veniva inviata in caldaia, mentre la parte in esubero veniva spedita in torcia. Non si conosce con esattezza la quantità di biogas che si riusciva a produrre in questo impianto, essendo molto discontinuo ed essendo il digestore 1 non coibentato.
- Acque reflue: subiscono una separazione centrifuga. La parte solida che ne viene ricavata viene compressa, essicata ed inviata in discarica. La parte liquida viene rimandata all'ingresso dell'impianto biologico dove avviene il suo trattamento. Attraversa le vasche di ossidazione biologica (vasche di sedimentazione) che la depurano. Quando si ha parte liquida in eccesso, essa viene trattata con dell'acido paracetico e scaricata nel fiume Sile.

#### **1.4. Ripotenziamento dell'impianto**

Alla luce delle criticità introdotte in precedenza, la direzione "energia" di Veritas ha assegnato, alla sezione che si occupa di ricerca e sviluppo, il compito di trovare una possibile soluzione per rimettere in funzione l'impianto.

L'idea è quindi quella di sperimentare un doppio stadio così strutturato:

- 1) Aerobiosi: utilizzando fanghi e verdure (residui agroindustriali) per aumentare la concentrazione di AGV (acidi grassi volatili);
- 2) Anaerobiosi: sfruttando il fenomeno della cavitazione in modo da accelerare i processi attraverso la distruzione cellulare.

Si vuole effettuare inizialmente il processo aerobico, in modo che la parte fermentescibile (ossia la parte di sostanza che può subire la fermentazione), presente nella miglior condizione di temperatura e pezzatura, una volta attraversata la zona di cavitazione, cominci ad andare in putrefazione più velocemente.

Il processo anaerobico sarà lo step successivo, e servirà per stabilizzare gli strati delle alimentazioni in modo tale da avere due substrati diversi.

Si opererà quindi con fango e componente di biomassa vegetale omogeneizzata nel miglior modo possibile, che sarà termostata e processata dapprima in un digestore aerobico per ottenere la massima produzione di AGV ed infine in un digestore anaerobico al fine della metanazione.

Un aspetto molto importante riguarda il contenuto di sostanza secca nella biomassa. Essa è abbastanza bassa, del 10% circa, ma è molto ricca in zuccheri. Quest'ultimi costituiscono la componente più importante per ottenere acidi acetici, che consentono di produrre la maggior quantità possibile di AGV necessari alla seconda fase.

In seguito al processo di anaerobiosi verrà prodotto biogas, che conterrà almeno il 25% di CO<sub>2</sub>. Quest'ultima potrà essere sfruttata dopo essere stata separata tramite opportuni sistemi di separazione (vedi capitolo 3).

Sfruttando la tecnologia utilizzata da greenmethane srl, il biossido di carbonio uscirà in fase gassosa satura d'acqua a 60°C, ossia sarà una miscela di gas costituita da CO<sub>2</sub> e vapor d'acqua. Quest'ultimo potrà essere poi rimosso raffreddando il flusso di gas e provocando il passaggio dell'acqua dallo stato gassoso a quello liquido, mentre l'anidride carbonica resterà in fase gassosa.

In questo modo potrà essere utilizzata per:

- nutrire le alghe che verranno poi introdotte all'interno del digestore anaerobico;
- sostenere il processo di biometanazione attraverso la tecnologia P2G;
- rimuovere l'ammoniaca presente nel refluo. Infatti, iniettando CO<sub>2</sub> direttamente nel permeato (liquido ottenuto dopo aver estratto il fango dal digestore anaerobico) ricco di ammoniaca, e sottoponendolo successivamente a cavitazione, si pensa di poter ottenere

carbonato di ammonio  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ , rimuovendo quindi l'ammoniaca da quello che diventerà il refluo finale.

Il biometano avanzato prodotto potrà essere utilizzato a sua volta per molteplici scopi:

- combustibile per autotrazione per i mezzi di Veritas;
- cogenerazione, che verrà utilizzata per la termostatazione dei fanghi.

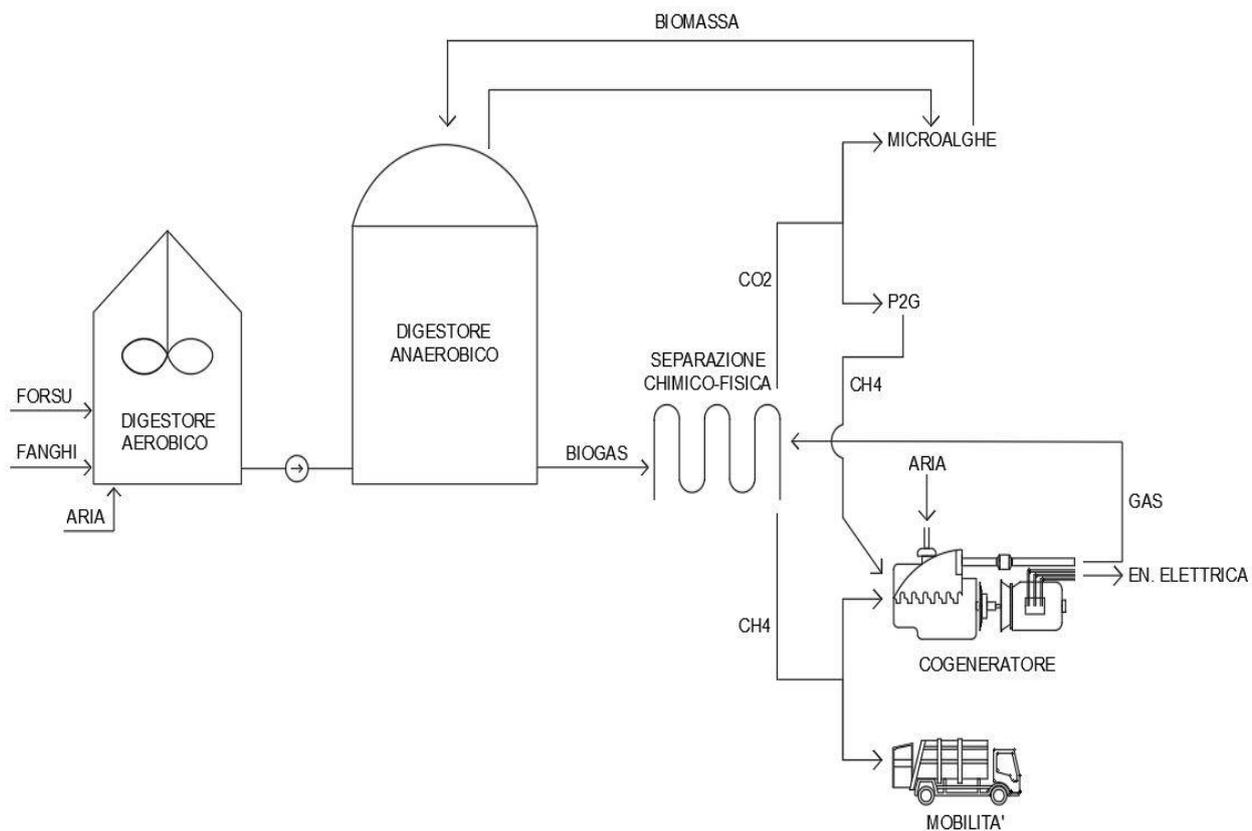


Figura 3: Schema rappresentativo dell'impianto di Jesolo ripotenziato

Il ripotenziamento dell'impianto di Jesolo avrà quindi lo scopo di massimizzare la produzione di biogas utilizzando le tre matrici indicate dal decreto ministeriale 2018, che caratterizzano il biometano avanzato: microalghe, fanghi di depurazione e una componente vegetale, come FORSU piuttosto che residui agroindustriali ad esempio.

Le tre matrici saranno pretrattate con cavitazione per accelerare la rottura dei legami molecolari.

La cavitazione, secondo stime ricavate da letteratura, dovrebbe garantire il 30% in più di produzione di biometano.

## **2. Il processo di digestione anaerobica**

La digestione anaerobica è un processo biologico non semplice che avviene in assenza di ossigeno e che permette di trasformare la sostanza organica in biogas.

È fondamentale l'azione di diverse tipologie di microrganismi affinché la biomassa diventi biogas.

Il processo può essere sintetizzato in modo molto semplice come segue: grazie all'azione di un primo gruppo di batteri avviene il processo di degradazione che trasforma la sostanza organica in composti intermedi (ad esempio in idrogeno, acido acetico e anidride carbonica); successivamente entra in gioco una seconda famiglia di batteri, definiti microrganismi metanigeni, che portano a conclusione il processo dando luogo a metano.

All'interno di questo capitolo verranno fornite le informazioni più importanti riguardanti il processo di digestione anaerobica, a partire dalle fasi che costituiscono l'intero processo, fino ad arrivare alla produzione del biogas, del quale verrà infine descritta la composizione.

### **2.1. Fasi del processo di digestione anaerobica**

In natura i residui organici si decompongono in maniera spontanea in ambiente anaerobico. Conoscere i parametri che caratterizzano questo processo consente di migliorare la fermentazione al fine di aumentare la produzione finale di biogas.

La digestione anaerobica, operando in assenza di ossigeno, favorisce la stabilizzazione dei substrati organici putrescibili, e per tale ragione è molto utilizzata nei processi di depurazione dei fanghi.

Viene ampiamente utilizzata anche nell'ambito della gestione dei rifiuti, in quanto porta a diversi vantaggi:

- Consente di stabilizzare il rifiuto in quanto garantisce l'abbattimento ecologico del carico inquinante. Diminuisce infatti il contenuto di carbonio (e quindi il rapporto carbonio/azoto) della parte biodegradabile del rifiuto;
- Valorizzazione energetica, in quanto viene prodotto biogas, costituito in maniera dominante da metano e biossido di carbonio;
- Recupero dell'acqua. La biomassa digerita all'interno del reattore di digestione anaerobica rilascia dell'acqua che può essere recuperata grazie ad una filtropressa.

Il processo di digestione anaerobica sfrutta microrganismi anaerobici, ossia in grado di vivere e riprodursi in assenza di ossigeno. Tra i più conosciuti vi sono i metanobatteri (batteri metanigeni), che sono solitamente localizzati negli stagni, nell'intestino di molti animali domestici o, appunto, all'interno dei digestori anaerobici.

I metanobatteri costituiscono l'ultimo step che riguarda la degradazione della materia organica, poiché capaci di sfruttare solo particolari substrati per originare il metano. I substrati in questione sono: acetati, formiati, miscele di idrogeno e anidride carbonica.

Prima dell'intervento di questi batteri è necessaria l'azione di altri tipi di microrganismi, in grado di ridurre polimeri complessi come grassi, amido, cellulosa e proteine.

Il primo gruppo di microrganismi che dà il via alla degradazione dei polimeri complessi appena citati in acidi organici, acqua, alcoli ed anidride carbonica è costituito da streptococchi, clostridine e batteri enterici; successivamente entra in gioco un secondo gruppo di microrganismi che sfrutta reazioni endotermiche per convertire gli alcoli e gli acidi grassi a lunga catena in acido acetico, anidride carbonica e idrogeno.

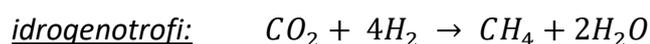
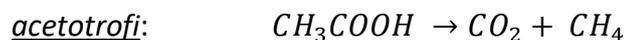
Complessivamente il passaggio che porta alla degradazione dei substrati organici complessi e alla finale produzione di metano è costituito da fasi diverse. Ognuna di esse è caratterizzata dall'azione di un ben definito gruppo metabolico di microrganismi, in grado di agire solo su un determinato substrato e capace di dar vita ad un prodotto ben preciso.

Le fasi in questione sono:

- 1) Idrolisi: in questa fase, sfruttando opportuni enzimi originati dai batteri anaerobici presenti, i composti solubili vengono suddivisi in elementi più semplici, detti *monomeri*. Da lunghe catene di carboidrati si originano zuccheri a catena corta, le proteine vengono scisse in amminoacidi ed i grassi vengono scomposti in acidi grassi e glicerina.
- 2) Acidogenesi (o fermentazione): attraverso l'azione di particolari batteri, i monomeri originati durante l'idrolisi vengono degradati in acidi a catena corta, alcoli, ossidi di azoto, idrogeno, solfiti di idrogeno e biossido di carbonio. In questa fase si forma un nuovo substrato e, maggiore è la pressione parziale dell'idrogeno, minore sarà la produzione di composti come acetati.
- 3) Acetogenesi: il substrato costituito dai prodotti dell'acidogenesi viene sottoposto all'azione di batteri acetogenici. Essi, quando lavorano a basse pressioni parziali dell'idrogeno, danno origine principalmente a H<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>, mentre a pressioni parziali più elevate formano particolari acidi (butirrici, propionici e valerici) ed etanolo.

L'attività dei batteri acetogenici è fondamentale per ottenere un biogas con la composizione desiderata.

- 4) Metanogenesi: i microrganismi metanigeni sono in grado di produrre metano elaborando gli acetati, l'idrogeno e parte dell'anidride carbonica. Questo processo può avvenire in diversi modi, in funzione dei batteri che entrano in gioco:



## 2.2. Fattori e parametri di processo

Al fine di ottenere una buona digestione anaerobica è fondamentale tenere costantemente sotto controllo diversi parametri che, in caso di variazione, rischiano di portare all'arresto del processo, interrompendo così la produzione di biogas.

Va tenuto in considerazione che i requisiti necessari per l'azione dei batteri nelle fasi di idrolisi e acidificazione si differenziano rispetto a quelli richiesti dai microrganismi che portano a buon fine l'ultima fase, ossia quella della metanogenesi.

Delle valide condizioni operative si possono raggiungere utilizzando impianti di digestione a due fasi, in cui far avvenire idrolisi e acidificazione nella prima, acetogenesi e metanogenesi nella seconda.

Tuttavia, per impianti di piccola taglia si preferisce destinare alla digestione un solo stadio, al fine di ottenere anche un risparmio dal punto di vista economico.

Inoltre, se si opera con substrati ricchi di proteine, il pH nei due stadi coinciderà, e per tale ragione sarà sufficiente operare con un impianto a stadio singolo.

Solitamente le prime due fasi avvengono ad una temperatura compresa tra i 25 ed i 35°C, con un pH più basico che varia tra 5.2 e 6.3, mentre le ultime due possono avvenire in condizioni di mesofilia (32-42°C) o termofilia (50-58°C), con il pH più neutro che può variare tra 6.7 e 7.5.

Di seguito si riportano i parametri più importanti da tenere sotto controllo durante il processo per garantirne la stabilità.

### 2.2.1. Temperatura

La temperatura influisce fortemente sulle prestazioni e sulla stabilità del processo di digestione anaerobica, andando ad agire direttamente sull'azione metabolica dei microrganismi.

In particolare:

- La degradazione dei materiali complessi, ad opera dei batteri idrolitici, varia in funzione della temperatura;
- Nella fase di acidogenesi la temperatura deve rimanere costante, onde evitare acidificazione con conseguente accumulo di acidi grassi volatili;
- Durante la metanogenesi la temperatura non può fluttuare di oltre 1°C/giorno.

Col passare del tempo si è avuto modo di verificare il diverso impatto della temperatura sulla digestione anaerobica, e grazie ad alcune prove sperimentali, si è visto che la produzione di metano dovuto a digestione anaerobica ha una resa maggiore in condizioni di termofilia piuttosto che di mesofilia (Kim JK, 2006 [4]).

Infatti, facendo avvenire il processo in condizioni termofiliache, ossia a temperatura superiore di 45°C, aumenta la solubilità dei componenti organici, mentre diminuiscono la solubilità del gas nel liquido, la viscosità e l'emissione di odori.

Se il processo viene fatto avvenire in condizioni mesofiliache (25-40°C), si ottengono prestazioni operative vantaggiose, buona stabilità e bassa sensibilità alla presenza di inibitori.

È importante sottolineare che un aumento di temperatura porta a produrre maggiori quantità di biogas, ma questo può non corrispondere ad un incremento nella produzione di metano. Questo perché, oltre una certa soglia, aumenta solamente la produzione di CO<sub>2</sub>, provocando quindi la produzione di biogas contenente una minor quantità di metano.

Inoltre va tenuto in considerazione che gli impianti di digestione anaerobica per la produzione di biogas vengono realizzati a scopi energetici, ma necessitano di avere reattori riscaldati, il che comporta una spesa energetica non trascurabile che dev'essere tenuta sotto controllo.

Infine è possibile dimostrare che gli incrementi di temperatura portano ad un aumento della velocità di degradazione.

La velocità di reazione del processo biologico vale infatti (R. Riffat, 2012 [5], Kadlec RH, 2008 [6]):

$$k_T = k_{20} \vartheta^{(T-20)}$$

con:

$k_T$  costante di velocità alla temperatura T;

$k_{20}$  costante di velocità alla temperatura di 20°C;

$\vartheta$  coefficiente di attività di temperatura, generalmente pari a 1,056, ma pari a 1,047 per temperature maggiori di 20°C.

La dipendenza della temperatura della reazione può anche essere dedotta dall'equazione di Arrhenius, da cui la dimostrazione di quanto voluto:

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$$

con:

**A** fattore pre-esponenziale;

**E<sub>a</sub>** energia di attivazione;

**R** costante universale dei gas;

**T** temperatura.

### 2.2.2. pH

Nel processo di digestione anaerobica ogni enzima ha un range ottimale di pH all'interno del quale svolge in maniera pressoché ottimale la sua funzione. Grazie a numerose prove sperimentali si è arrivati a definire che il pH dev'essere vicino alla condizione di neutralità (7), con una variazione di  $\pm 0,2$ .

Con un pH inferiore a 6,8 si ha infatti una rapidissima riduzione della crescita dei batteri metanigeni. Inoltre l'alta alcalinità causa la disintegrazione dei granuli che influiscono negativamente sulla produzione di metano.

Lavorare con un pH inferiore alla soglia minima provoca l'accumulo di acidi grassi a catena corta, i quali riducono la possibilità di produrre metano.

Per ovviare a tali disagi, spesso viene sfruttato il letame, che grazie al suo effetto tampone, consente al processo di digestione anaerobica di non subire arresti o bruschi rallentamenti.

Negli impianti bistadio il pH dev'essere regolato facendo sì che il pH del secondo stadio sia maggiore del pH del primo stadio.

Il mantenimento del pH all'interno del range ottimale è garantito da due processi che avvengono spontaneamente durante la digestione anaerobica:

- Durante l'acidogenesi avviene la continua produzione di CO<sub>2</sub> gassosa. Se il pH aumenta, aumenta la CO<sub>2</sub> disciolta nel substrato, dando origine ad acido carbonico che a sua volta libera ioni idrogeno.

Il processo può essere scritto in formula chimica come segue:

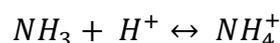


Con pH pari a 4 si avrà CO<sub>2</sub> completamente presente come molecole libere.

Con pH pari a 13 la CO<sub>2</sub> sarà completamente disciolta sotto forma di carbonato.

L'equilibrio della reazione si ha a pH pari a 6,52. Se questo aumenta, gli equilibri della reazione si spostano verso destra rilasciando ioni H<sup>+</sup> e ripristinando così il pH. Il contrario avviene se il pH si riduce.

- Se il pH diminuisce si formano ioni ammonio NH<sub>4</sub><sup>+</sup> con conseguente rilascio di ioni idrossido che ripristinano il pH ottimale e viceversa, ovvero se il pH aumenta si generano molecole di ammoniaca consumando ioni idrossido:



L'equilibrio, in questo caso, si ha per pH pari a 9,25.

### 2.2.3. Pressione parziale dell'idrogeno

Deve essere garantito un certo equilibrio tra la produzione ed il consumo di idrogeno.

Per quanto concerne la produzione, essa può avvenire tramite acetogenesi, convertendo H<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> in acido acetico, o tramite metanogenesi.

Un'alta concentrazione di idrogeno favorisce la produzione di metano, ma allo stesso tempo interferisce con l'azione dei batteri acetogenici, i quali richiedono una bassa concentrazione di idrogeno.

La dipendenza della pressione parziale massima che può essere accettata per l'idrogeno è funzione delle specie di batteri in gioco e del substrato considerato.

Tuttavia attualmente la concentrazione dell'idrogeno non viene tenuta sotto controllo negli impianti industriali, ma solo in alcuni prototipi studiati per ricerca scientifica.

### 2.2.4. Concentrazione e tempo di permanenza dei microrganismi

Il tempo di permanenza del digestato all'interno del reattore deve essere di almeno 10-15 giorni, al fine di evitare di eliminare prematuramente dal reattore i microrganismi metanogenici, in quanto possiedono un tempo di rigenerazione abbastanza elevato.

Differentemente, i batteri idrolitici ed acidogenici hanno un tempo di permanenza molto ridotto, e non si ha quindi il rischio di risciacquarli dal reattore.

Di seguito si riporta una tabella che sintetizza il tempo di rigenerazione dei microrganismi anaerobici.

<b><i>Microrganismi anaerobici</i></b>	<b><i>Tempo di rigenerazione</i></b>
Batteri idrolitici	< 2h
Batteri acidogenici	24 - 36h
Batteri acetogenici	80 - 90h
Batteri metanogenici	5 - 15d
Microrganismi aerobici	20min – 2h

Tabella 1: Tempo di rigenerazione dei microrganismi anaerobici

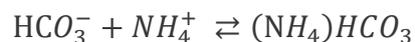
### 2.2.5. Alcalinità e l'importanza dell'effetto tampone

Con il termine alcalinità si vanno ad indicare i sali presenti con proprietà di alcali, solitamente individuati come concentrazione di bicarbonato di calcio, che servono ad identificare se la soluzione sia in grado di opporsi alle variazioni del pH.

Come detto in precedenza, i microrganismi metanigeni si sviluppano molto lentamente. Nel caso in cui il carico organico dovesse aumentare, ci si troverebbe di fronte ad un incremento di attività da parte dei batteri che provocano idrolisi ed acidogenesi. In queste condizioni la popolazione batterica metanigena diventerebbe drasticamente inferiore rispetto a quella acidogenica, provocando un'immediata riduzione del pH.

Diventa quindi fondamentale l'effetto tampone che il sistema deve garantire al fine di ristabilire un pH accettabile.

L'alcalinità del reattore viene quindi individuata tramite le seguenti reazioni:



Nella prima reazione il biossido di carbonio si lega con l'acqua dando origine ad idrogenocarbonato (bicarbonato). Questo, reagendo con l'ammoniaca (seconda reazione) porta alla formazione di bicarbonato di ammonio, ossia un sale acido che consente, al mezzo entro il quale viene disciolto, di avere un'elevata alcalinità. In questo modo si garantisce un buon controllo riguardo al processo di accumulo degli AGV.

### **2.2.6. Acidi grassi volatili (AGV)**

Sono acidi che vengono prodotti durante la degradazione della sostanza organica. La loro presenza viene indicata con la concentrazione, espressa in mg/L, di acido acetico presente in un certo volume di materiale.

Tale concentrazione è funzione della quantità e qualità del materiale introdotto nel digestore, nonché dall'equilibrio tra batteri acidogeni e metanigeni.

Vengono prese in considerazione le variazioni di concentrazione. Se avvengono bruschi incrementi di concentrazione significa che il processo è indirizzato maggiormente verso la fase di fermentazione piuttosto che di metanazione e viceversa.

Solitamente gli AGV aumentano quando aumenta il carico organico che dev'essere trattato.

### **2.2.7. Superficie del materiale**

Anche la superficie del materiale influisce sull'efficienza di un digestore anaerobico.

Infatti, tritutando le biomasse prima che si compia la fase dell'acidogenesi, e garantendo poi una corretta e costante miscelazione durante l'intero processo di digestione, si incrementa la produzione di biogas.

Tra i vantaggi che si ottengono tritutando le biomasse, oltre all'incremento della produzione di biogas, vi sono:

- Maggiore decomposizione: consente di utilizzare meno fanghi, necessari per diluire l'intero organico;
- Migliore efficienza: avendo una composizione più diluita all'interno del digestore, serviranno meno dispositivi elettrici per movimentare le biomasse. Questo si traduce in una riduzione dei consumi, oltre che in un risparmio economico;
- Minor viscosità dei fanghi: questo comporta una miglior agitazione dei fanghi stessi, ed un conseguente miglioramento per quanto riguarda gli scambi di calore;
- Diminuiscono i problemi di erosione.

## **2.3. Biogas: composizione e depurazione**

Il biogas prodotto da un processo di digestione anaerobica è costituito quasi interamente da metano ed anidride carbonica. Vi sono poi ulteriori composti gassosi, presenti in percentuali molto limitate, quali N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, NH<sub>3</sub> e vapor d'acqua.

<i>CH<sub>4</sub></i>	<i>65%</i>
<i>CO<sub>2</sub></i>	<i>30%</i>
<i>H<sub>2</sub>O</i>	<i>1,9%</i>
<i>N<sub>2</sub></i>	<i>1,8%</i>
<i>H<sub>2</sub>S</i>	<i>0,6%</i>
<i>O<sub>2</sub></i>	<i>0,5%</i>
<i>Mercaptani</i>	<i>0,2%</i>

Tabella 2: Composizione del biogas prodotto da digestione anaerobica

Di seguito vengono riassunte alcune caratteristiche del biogas prodotto da un processo di digestione anaerobica:

- Indice di Wobbe: 27 MJ/Nm<sup>3</sup>;
- Potere calorifico: 23 MJ/Nm<sup>3</sup>;
- Densità relativa (rispetto all'aria): 0,86.

La maggior parte degli enti distributori di gas operano con biometano che possiede caratteristiche quasi doppie rispetto a quelle possedute dal biogas.

Per questo motivo risulta di fondamentale importanza effettuare interventi di depurazione e raffinazione del biogas, al fine di rimuovere i componenti indesiderati e migliorare le caratteristiche termiche del gas, incrementando appunto i valori dell'indice di Wobbe e del potere calorifico.

In base al substrato con cui il digestore anaerobico lavora, si possono presentare diverse impurità, come acqua, ossigeno, ammoniaca, acido solfidrico o composti organici siliconici (detti comunemente silossani).

In funzione della destinazione d'uso finale del biometano, e alle esigenze della rete nazionale del gas, variano le restrizioni che interessano le caratteristiche del biogas.

Di seguito si riportano i contaminanti principali del biogas e alcuni processi di depurazione che entrano in gioco nella maggior parte dei casi.

### **2.3.1. Desolfurazione**

Quando viene utilizzato materiale contenente elevate quantità di deiezioni animali (che contengono elevate dosi di solfuri) viene originato acido solfidrico (H<sub>2</sub>S).

Questo è un acido con caratteristiche tossiche per l'essere umano, in quanto complica le capacità respiratorie. Se l'uomo viene sottoposto sotto l'azione di acido solfidrico per troppo tempo, l'acido solfidrico può portare alla morte.

Inoltre, l' $\text{H}_2\text{S}$  è molto corrosivo, e durante la combustione si ossida dando vita al diossido di zolfo, un composto molto inquinante.

Per questi motivi è chiaro che viene prestata molta attenzione alla riduzione delle emissioni che riguardano questo tipo di acido.

Esistono diversi meccanismi, riportati di seguito, che portano alla desolforazione del gas. La scelta riguardante il metodo di desolforazione più adeguato viene dettata dalla concentrazione di azoto richiesta ed è inoltre in funzione del successivo processo di separazione della  $\text{CO}_2$ .

- Desolforazione biologica: iniettando aria viene introdotto ossigeno, che viene sfruttato da alcuni batteri per convertire l'acido solfidrico in solfuri più semplici. Nonostante questo sia il metodo di desolforazione del biogas più semplice, è anche il meno usato. La spiegazione è dovuta al fatto che iniettando aria sul flusso biogas viene introdotto molto azoto, e quindi si generano impurità nel biometano;
- Conversione chimica: vengono introdotte nel digestore piccole quantità di idrossido di ferro o sali di ferro. Questi, reagendo con l'acido solfidrico ad una temperatura compresa tra i 25 e i 50°C, originano solfuri di ferro;
- Ossidazione catalitica ed adsorbimento: usufruendo di particolari materiali filtranti (e.g. carboni attivi) si dà luogo ad una reazione ossido-riduttiva che consente di scindere l'acido solfidrico in zolfo molecolare, che a sua volta viene assorbito dai filtri a carboni attivi. Quest'ultimi dovranno poi essere rigenerati periodicamente utilizzando aria, oppure verranno smaltiti;
- Trattamento caustico: l'acido solfidrico presente nel biogas viene fatto reagire con una soluzione acquosa di idrossido di sodio (NaOH) dando vita a solfuro di sodio ( $\text{Na}_2\text{S}$ ), un composto insolubile che può essere separato;
- Microrganismi autotrofi: vengono insufflati nel reattore microrganismi in grado di sintetizzare le proprie molecole organiche a partire da sostanze inorganiche, così da trasformare l'acido solfidrico in zolfo molecolare e solfati.

### **2.3.2. Rimozione dell'acqua**

Il biogas generato all'interno del digestore anaerobico contiene vapor acqueo. Quest'ultimo provoca corrosione all'interno del digestore, con la conseguenza di rischiare di compromettere la conversione di biogas in energia elettrica o biometano.

Per questa ragione il biogas viene fatto essiccare attraverso uno dei seguenti metodi:

- Condensazione: il biogas viene raffreddato e viene effettuata la condensazione del vapore acqueo sfruttando opportuni scambiatori di calore o determinate unità di refrigerazione;
- Disidratazione: è un metodo che sfrutta l'incremento di pressione al fine di diminuire l'umidità relativa del gas, senza effettivamente rimuovere l'acqua;
- Assorbimento: viene messo a contatto il biogas con glicole o sali igroscopici;
- Asciugatura per adsorbimento: il biogas attraversa zone contenenti sostanze con capacità disidratanti. Tra esse troviamo gel di silice e ossido di alluminio.

### **2.3.3. Composti organici siliconici**

Si presume che tali composti si generino nel biogas a causa della presenza di residui di detergenti o cosmetici all'interno dei digestori.

I composti organici siliconici, in particolare silicani e silossani, vengono individuati soprattutto all'interno di impianti destinati al trattamento delle acque reflue.

È importante non trascurarli perché, se combustibili, si ossidano dando vita a diossido di silicio ( $\text{SiO}_2$ ), un deposito sabbioso che rischia di compromettere il funzionamento dei motori cogenerativi.

### **2.3.4. Ossigeno**

La digestione anaerobica opera in assenza di ossigeno, ma quest'ultimo può instaurarsi all'interno del biogas a causa di altri processi (e.g. desolfurazione biologica, rigenerazione dei carboni attivi).

### **2.3.5. Ammoniaca**

L'ammoniaca viene generata durante il processo di controllo dell'alcalinità (si veda il paragrafo 2.2.5.).

Essendo molto solubile in acqua, può essere rimossa durante la condensazione di quest'ultima.

### **2.3.6. Polveri ed oli**

Utilizzando opportuni processi di filtrazione si va a purificare il biogas dalla presenza di ulteriori contaminanti come polvere ed oli.

Facendo molta attenzione ai contaminanti citati, ed utilizzando in ogni circostanza la soluzione operativa più consona, è possibile ottenere biometano con caratteristiche tali da consentirne il diretto sfruttamento, ad esempio per cogenerazione o autotrazione.

### 3. Tecnologie per la separazione chimico-fisica di CO<sub>2</sub> da biogas

Nel 2018 la concentrazione di CO<sub>2</sub> in atmosfera è stata circa il 45% in più della concentrazione registrata all'inizio della rivoluzione industriale, ed il 31% in più rispetto a 60 anni fa.

Le emissioni di gas serra sono aumentate ogni decennio, da una media di 11,4 miliardi di tonnellate (Gt) di CO<sub>2</sub> l'anno negli anni '60, ad una media di 34,4 GtCO<sub>2</sub> l'anno nel periodo 2008-2017.

Circa il 75% di queste emissioni sono causate dalla combustione di carbone e di petrolio.

Dopo qualche anno di rallentamento, nel 2018 le emissioni di gas serra da fonti fossili ed energia dall'industria hanno ripreso la loro corsa, raggiungendo la cifra record di 37,1 GtCO<sub>2</sub>eq. [7]

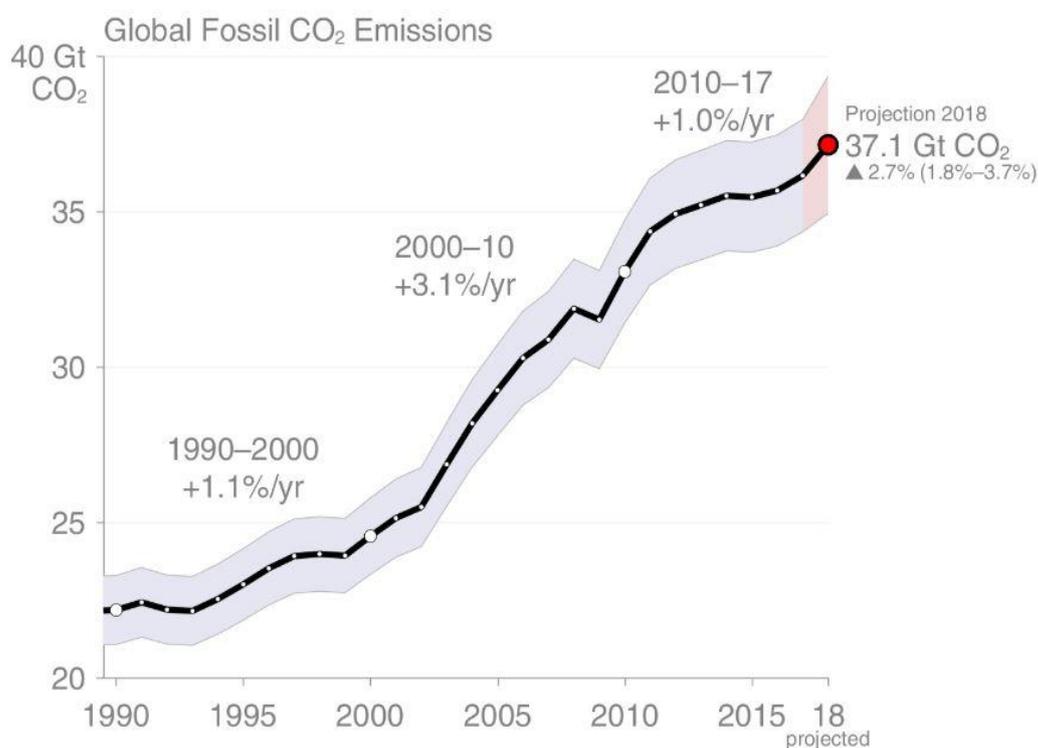


Figura 4: Emissioni globali di CO<sub>2</sub> da fonte fossile (World Meteorological Organization, "Global Carbon Budget shows rise in emissions")

Anche la distruzione e la degradazione delle foreste, assieme alle molteplici forme di trasformazione d'uso del suolo, contribuiscono in modo non trascurabile alle emissioni di CO<sub>2</sub>.

Di questo passo, il nostro pianeta supererebbe la soglia di 1,5°C di riscaldamento tra il 2030 ed il 2050.

Proprio per evitare che ciò accada occorre trovare soluzioni che consentano di separare la CO<sub>2</sub> dai gas emessi in atmosfera da attività umane, e se possibile riutilizzarla a scopi vantaggiosi.

Il capitolo in questione ha lo scopo di descrivere ed analizzare i diversi metodi attualmente esistenti per la fase di upgrading del biogas, ossia la separazione chimico-fisica della CO<sub>2</sub> dal biogas in seguito ad un processo di essiccazione dello stesso.

### **3.1. Utilizzo degli scrubber per l'abbattimento delle emissioni inquinanti**

Gli scrubber vengono spesso considerati la miglior soluzione tecnologica per il trattamento di varie e diversificate correnti gassose (tra cui la CO<sub>2</sub>) derivate da attività produttive come industrie chimiche e petrolchimiche, cementifici, termovalorizzatori, impianti di produzione di biogas e molte altre.

Uno scrubber è caratterizzato da due parti principali:

- Un tubo Venturi, nel quale vengono introdotti la corrente gassosa da lavare ed il liquido assorbitore;
- Una colonna a riempimento, all'interno di cui i gas, durante la risalita, si liberano del liquido trascinato.

In sostanza i gas vengono fatti entrare, assieme al liquido assorbitore, in un tubo Venturi, ossia un tubo costituito da una strozzatura che, diminuendo la sezione del tubo, provoca un aumento della velocità del fluido che la attraversa.

Attraverso questo restringimento si generano delle turbolenze che migliorano la miscelazione tra gas e liquido, in quanto aumentano le perdite di carico, proporzionali alla velocità.

In questo modo il liquido riesce ad assorbire i componenti da eliminare.

Inoltre la base del tubo Venturi è collegata ad una camera, definita di demiscelazione, in modo che quest'ultima venga attraversata dalla miscela gas-liquido tramite un moto spiraliforme, in verso ascendente. La camera è appositamente riempita da materiale che permette al liquido di condensare. In questo modo avviene la separazione della fase gassosa dalla fase liquida: la prima risale verso la testa della colonna, mentre la seconda, per gravità, si dirige verso il fondo.

In alcune tipologie costruttive il liquido di lavaggio viene spruzzato dall'alto attraverso un ugello, mentre in altre configurazioni vengono predisposti più ugelli a diverse altezze della colonna.

Di seguito vengono descritte le configurazioni di scrubber più utilizzate per l'abbattimento dell'anidride carbonica presente nei fumi rilasciati in atmosfera da attività produttive [8].

## **3.2. Assorbimento**

Questo metodo di separazione si basa sulla diversa solubilità dei vari componenti del gas in una soluzione liquida di scrubbing.

In un impianto di upgrading che sfrutta questa tecnica il biogas grezzo si trova in contatto con un liquido di lavaggio all'interno di una colonna di scrubbing piena. Il contatto avviene mediante una guarnizione plastica che ha il compito di aumentare l'area di contatto tra le fasi.

L'anidride carbonica che deve essere rimossa dal biogas risulta essere molto più solubile nel liquido rispetto al metano, cosicché possa avvenire la sua rimozione dal flusso di gas.

In questo modo si ottiene un flusso di gas arricchito di metano e un liquido di lavaggio, in uscita dalla colonna, ricco di CO<sub>2</sub>.

Il liquido di lavaggio deve essere poi sostituito con nuovo liquido oppure rigenerato tramite deassorbimento o rigenerazione.

Al giorno d'oggi esistono tre diverse tecnologie di upgrading che si basano su questo principio fisico.

### **3.2.1. Assorbimento fisico: scrubbing ad acqua pressurizzata**

Viene utilizzata acqua come liquido di lavaggio. La CO<sub>2</sub>, in acqua, possiede una solubilità maggiore rispetto a quella nel metano e quindi, soprattutto a temperature e pressioni maggiori, sarà maggiormente dissolta.

Utilizzando acqua come liquido di lavaggio è possibile ridurre anche il solfuro di idrogeno e l'ammoniaca presenti nel flusso di biometano.

L'acqua in uscita dalla colonna risulterà satura di anidride carbonica e verrà trasferita ad un serbatoio all'interno del quale la pressione viene ridotta in modo drastico, consentendo in questo modo il rilascio della maggior parte del gas disciolto. Tale gas è costituito in maniera dominante da CO<sub>2</sub>, ma possiede anche piccole quantità di metano. Per questa ragione viene convogliato alla bocchetta del biogas grezzo.

Per essere riciclata nella colonna di assorbimento, l'acqua deve essere prima rigenerata. Viene perciò pompata ad una colonna di deassorbimento al cui interno incontra un flusso d'aria in controcorrente alla quale rilascia la CO<sub>2</sub> rimanente. L'acqua rigenerata viene quindi pompata nuovamente all'adsorbitore e può essere riutilizzata come liquido di lavaggio fresco.

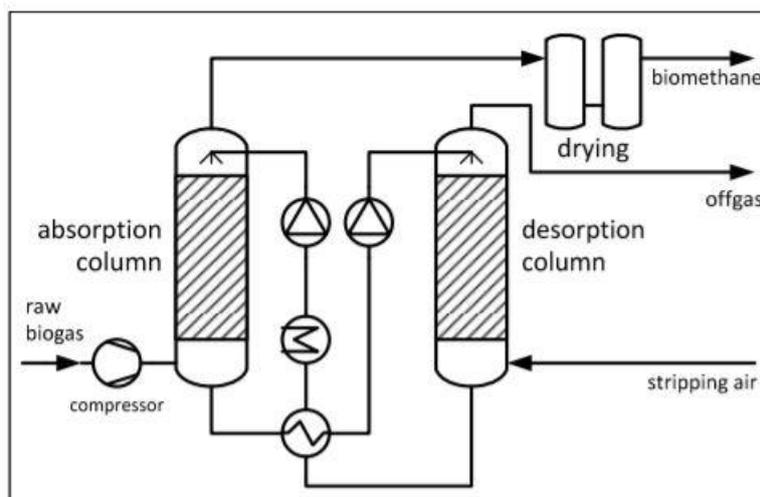


Figura 5: Diagramma di flusso di un'unità di upgrading del biogas con scrubbing ad acqua pressurizzata

Il metodo sopra descritto è stato quello più utilizzato in passato. Al giorno d'oggi è in rapido declino a causa di alti costi d'impianto e di esercizio, e a prestazioni ambientali discutibili.

Il grande svantaggio risulta infatti essere che ossigeno e azoto presenti in aria vengono disciolti in acqua durante la rigenerazione, e perciò sono trasportati nel flusso di upgrading del biometano.

In questo modo il biometano prodotto con questo metodo conterrà sempre ossigeno ed azoto.

Inoltre, essendo il biometano saturo di acqua, la fase finale di upgrading sarà l'essiccazione a gas, che può avvenire, per esempio, tramite scrubbing ad acido glicolico.

Per le ragioni appena riportate, questa tecnologia per la produzione di biometano risulta vantaggiosa se:

- La capacità dell'impianto è di medie o grandi dimensioni;
- È tollerabile un contenuto di ossigeno e azoto nel biometano;
- La domanda di calore dell'impianto di biogas può essere coperta, almeno in parte, da un trattamento del gas di scarico;
- Il flusso di biometano può essere utilizzato direttamente a pressione di consegna e non è necessaria alcuna ulteriore compressione.

### 3.2.2. Assorbimento fisico con composti organici

Questa tecnologia opera in modo molto simile a quella precedente. Si differenzia in modo sostanziale per il liquido di lavaggio, una soluzione di solvente organico (e.g. glicole polietilenico) al posto di acqua. Tale scelta sta nel fatto che la CO<sub>2</sub> mostra solubilità maggiore in questi solventi.

In questo modo, per la stessa capacità del biogas grezzo, saranno necessarie apparecchiature più piccole (e quindi un risparmio economico sulla realizzazione di tali impianti) e minor circolazione del liquido di lavaggio.

### 3.2.3. Assorbimento chimico: scrubbing con ammine

L'assorbimento chimico consiste in due fasi:

- 1) Assorbimento fisico dei componenti gassosi in un liquido di lavaggio;
- 2) Reazione chimica tra i componenti liquidi di lavaggio ed i componenti di gas assorbiti all'interno della fase liquida.

Con questo metodo i gas indesiderati si legano più fortemente al liquido di lavaggio, il quale possiede una capacità di carico di carico molto più elevata.

La reazione chimica è quindi fortemente selettiva e la quantità di metano assorbito nel liquido è molto bassa, così da ottenere un elevato recupero di metano, limitandone la dispersione.

Lo scrubber ad ammine opera con pressioni significativamente inferiori rispetto agli impianti di scrubbing ad acqua pressurizzata.

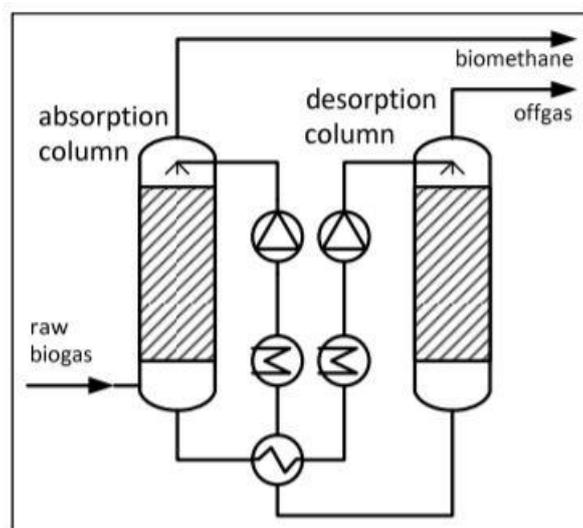


Figura 6: Diagramma di flusso di un'unità di upgrading del biogas con scrubbing ad ammine

Solitamente questi impianti operano a pressione di circa 1-2 bar, che viene fornita direttamente nel biogas grezzo, evitando così un'ulteriore compressione.

L'alta capacità e l'alta selettività della soluzione di ammina costituiscono un vantaggio durante l'assorbimento, ma uno svantaggio durante la rigenerazione della soluzione di lavaggio.

I liquidi chimici di scrubbing richiedono un'elevata quantità di energia durante la rigenerazione, la quale deve essere fornita come calore di processo.

La soluzione carica di ammina viene riscaldata fino a circa 160°C, temperatura a cui la maggior parte della CO<sub>2</sub> viene rilasciata e lascia la colonna di rigenerazione.

A causa dell'evaporazione, una piccola parte del liquido di lavaggio viene persa nel biometano prodotto. Per tale ragione essa deve essere rifornita spesso.

L'assorbimento chimico ad ammine risulta quindi essere allo stesso tempo il più efficace per la separazione ed il meno costoso dal punto di vista dei consumi elettrici.

Per contro, i consumi di ammine (si degradano nel tempo) e di energia termica sono molto elevati. Inoltre le ammine sono composti molto inquinanti.

Sintetizzando, l'applicazione di questa tecnologia per la produzione di biometano è vantaggiosa se:

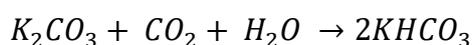
- Si desidera un elevato contenuto di metano nel flusso di biometano;
- Il flusso di biometano può essere utilizzato quasi alla pressione atmosferica di consegna e non è necessaria un'ulteriore compressione;
- Si desidera un elevato recupero del metano;
- La richiesta di calore della fase di rigenerazione può essere coperta, almeno in parte, da infrastrutture disponibili presso l'impianto di biogas;
- La capacità dell'impianto è di medie o grandi dimensioni.

#### **3.2.4. Assorbimento chimico con carbonato di potassio**

Lo schema consiste essenzialmente in due colonne, similamente a quanto riportato nel paragrafo precedente.

Il biogas entra nella prima colonna dopo compressione (dev'essere pretrattato per rimuovere determinanti inquinanti per ottenere la qualità richiesta), viene compresso ad una pressione di circa 8 bar e viene inviato ad un assorbitore, la prima colonna verticale.

Al suo interno il biogas viene trattato con una soluzione di acqua e carbonato di potassio K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (circa il 30% in peso). La CO<sub>2</sub> scompare perché reagisce comportando la trasformazione del carbonato di potassio in bicarbonato di potassio, secondo la seguente reazione:



La reazione è molto veloce ed arriva quasi a completamento. Infatti, il biogas depurato dalla CO<sub>2</sub> esce come biometano dalla testa della colonna con un residuo di biossido di carbonio molto basso (2% in

volume circa), che può essere prescelto attraverso l'indice di Wobbe che si vuole raggiungere. Il biometano, dopo raffreddamento, essiccamento ed odorizzazione può essere immesso nella rete del gas naturale.

In alternativa il biometano può essere compresso ed impiegato come biocarburante. In tal caso conviene operare a pressioni maggiori, intorno ai 15 bar, in quanto si riduce di molto la spesa energetica per la successiva compressione richiesta dall'uso per autotrazione.

La soluzione di acqua e bicarbonato di potassio viene raccolta sul fondo dell'assorbitore, da cui si trasferisce per differenza di pressione nella seconda colonna, piovendo dall'alto.

Dal basso arriva una corrente di vapore ascendente (generata dalla stessa soluzione per riscaldamento) e avviene la reazione inversa: il bicarbonato si ritrasforma in CO<sub>2</sub>.

L'anidride carbonica è disponibile dalla testa del rigeneratore ad alta purezza (>99,9% su base secca) e pertanto, dopo raffreddamento e separazione della condensa, può essere scaricata all'aria o liquefatta per altri utilizzi senza la necessità di ulteriori trattamenti.

Il carbonato di potassio è sempre in fase liquida in acqua, viene raccolto sul fondo della seconda colonna e va a chiudere il ciclo.

Dunque, carbonato e bicarbonato di potassio rimangono sempre allo stesso posto. Il carbonato di potassio si mette una volta e basta all'interno della colonna e fa da catalizzatore che separa CO<sub>2</sub> e metano. La CO<sub>2</sub> che torna gassosa fluisce assieme alla corrente di vapore acqueo verso la separazione attraverso il raffreddamento della corrente.

L'acqua separata torna in ciclo per andar a chiudere il bilancio.

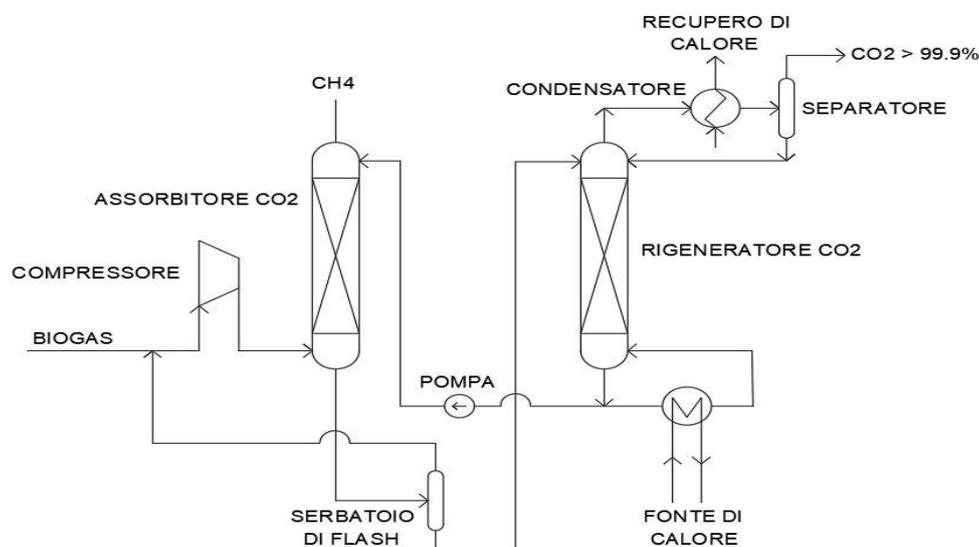


Figura 7: Schema di un impianto ad assorbimento chimico con carbonato di potassio

La parte più energivora è dunque il compressore (circa l'80%). Poi ci sono sistemi ancillari, che però consumano molto meno: una pompa di circolazione del recupero dell'acqua e un essicatore del metano prodotto.

Talvolta il biogas è soggetto ad un pretrattamento che consiste nella desolforazione e rimozione di tutti gli organici. La desolforazione può essere fatta con carbone attivo (se zolfo è fino a 500 ppm circa) oppure una rimozione selettiva di zolfo tramite ossidazione.

L'H<sub>2</sub>S viene trasformato, utilizzando una soluzione speciale, in zolfo che viene raccolto per calcificazione. L'ossidazione viene fatta attraverso aria, ma non direttamente, in quanto si andrebbe ad iniettare aria nel biogas e, quindi, ossigeno ed azoto, che ne peggiorano la qualità.

### **3.3. Criogenia**

La tecnica di separazione criogenica della CO<sub>2</sub> dal biogas sfrutta una temperatura bassa al fine di raffreddare e condensare il biossido di carbonio.

È stata molto utilizzata fino ad una decina di anni fa, soprattutto per flussi di gas con alte concentrazioni di anidride carbonica (superiori al 90%). Non è quindi utilizzata, solitamente, per flussi più diluiti di CO<sub>2</sub> o con basse concentrazioni. La motivazione consiste nell'elevata quantità di energia richiesta per fornire la refrigerazione, il che costituisce lo svantaggio maggiore di questa tecnologia. Inoltre altri componenti del gas, come l'acqua, devono essere rimossi prima del raffreddamento della corrente di gas per evitare intasamenti.

Il vantaggio della separazione criogenica consiste nel produrre direttamente CO<sub>2</sub> liquida, che può essere utilizzata per alcune opzioni di trasporto, come quello via nave.

### **3.4. Adsorbimento: Pressure swing adsorption (PSA)**

Il PSA è un processo di separazione del gas in cui l'adsorbente viene rigenerato riducendo rapidamente la pressione parziale del componente adsorbito, tramite riduzione della pressione totale o utilizzando un gas di spurgo.

Si tratta di un processo intrinsecamente discontinuo, in quanto durante la fase di rigenerazione l'alimentazione di gas ad una colonna deve essere necessariamente interrotta.

Solitamente come materiali adsorbenti possono essere usati diversi tipi di carbone attivo o alcuni setacci molecolari (zeoliti). Essi assorbono il biossido di carbonio dal biogas grezzo, arricchendo così il contenuto di metano del gas.

L'adsorbimento avviene ad alta pressione.

Successivamente, allo scopo di rigenerare il materiale assorbente, la pressione viene diminuita gradualmente e viene effettuato un lavaggio con biogas grezzo o biologico.

Dopo che il gas di scarico ha lasciato l'adsorbitore, la pressione viene nuovamente aumentata utilizzando biogas grezzo o biologico, preparando così l'adsorbitore alla successiva sequenza di carico.

Gli impianti industriali di upgrading utilizzano quattro, sei o nove vasche di adsorbimento in parallelo e in posizioni diverse all'interno di questa sequenza, in modo da fornire un funzionamento continuo.

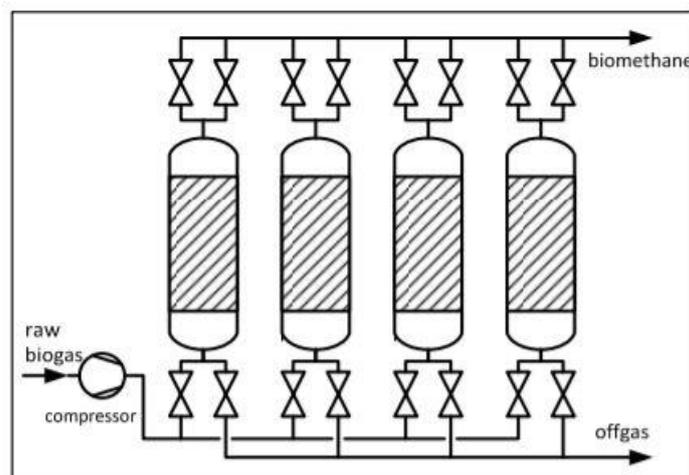


Figura 8: Diagramma di flusso di un'unità di upgrading del biogas con sistema PSA

Va precisato che durante la decompressione che avviene per la rigenerazione, cambia la composizione del gas di scarico. Infatti il metano adsorbito viene rilasciato precedentemente a pressioni maggiori, e una parte significativa di CO<sub>2</sub> viene desorbita a pressioni inferiori.

In questo modo i gas di scarico dei primi step possono essere convogliati verso l'ingresso del biogas grezzo al fine di ridurre la dispersione del metano.

Il gas di scarico delle successive rigenerazioni può essere portato ad una seconda fase di adsorbimento, all'unità di trattamento del gas di scarico o può essere scaricato in atmosfera.

Un ultimo accorgimento riguarda la presenza di acqua e idrogeno solforato all'interno del gas. Essi potrebbero infatti danneggiare in modo irreversibile il materiale adsorbente. Per questo motivo devono essere rimossi prima della colonna di adsorbimento.

La tecnologia PSA risulta essere molto economica, ma garantisce una separazione abbastanza scadente di metano e anidride carbonica.

Necessita inoltre di postcombustore sui gas in uscita per limitare le elevate perdite di metano.

L'applicazione di questa tecnologia per la produzione di biometano è vantaggiosa se:

- La capacità dell'impianto è piccola o media;
- Il flusso di biometano può essere utilizzato direttamente a pressione di consegna e non sono necessarie ulteriori compressioni;
- La domanda di calore dell'impianto di biogas può essere coperta, almeno in parte, da un trattamento del gas in uscita.

### 3.5. Tecnologia a membrana: Gaspermeation

La tecnologia a membrana è senza alcun dubbio il sistema più utilizzato attualmente.

Il suo funzionamento si basa su membrane costituite da materiali altamente permeabili all'anidride carbonica, acqua e ammoniaca. Anche ossigeno, solfuro di idrogeno ed azoto attraversano la membrana in misura considerevole. Differentemente, il metano passa solo in maniera molto ridotta. I materiali che costituiscono le membrane sono solitamente materiali polimerici, come ad esempio il polisolfone o il polidimetilsilossano, che oltre a garantire una buona selettività, risultano essere anche molto resistenti.

Il processo in esame è schematizzato come segue:

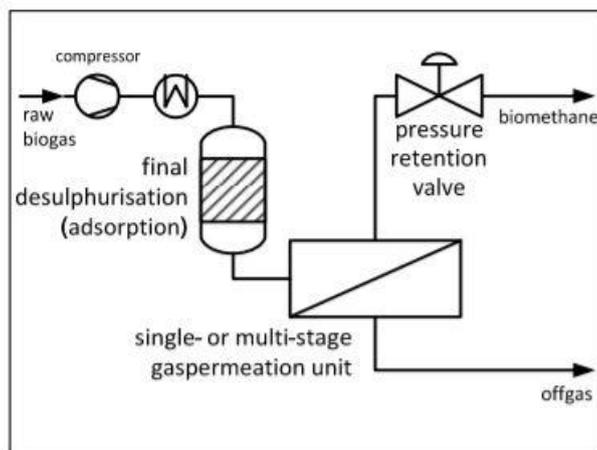


Figura 9: Diagramma di flusso di un'unità di upgrading con tecnologia a membrana

Il biogas subisce una compressione iniziale alla pressione di processo (15-20 bar). Viene poi raffreddato al fine di prepararlo all'essiccazione e alla rimozione di ammoniaca. Il calore di scarto del compressore viene sfruttato per il riscaldamento successivo.

In seguito avviene la rimozione dell'idrogeno solforato tramite adsorbimento su ossido di zinco o ferro.

Infine il gas viene inviato ad un'unità di permeazione singola o multipla.

Non c'è una correlazione tra qualità del metano richiesta e numero degli stadi a membrana. Quest'ultimo dato è funzione del recupero di metano richiesto e dall'energia richiesta per la compressione.

Gli attuali impianti di upgrading a membrana sono più complessi rispetto a quelli realizzati in passato, ma consentono di recuperare molto più metano consumando una quantità di energia relativamente bassa.

Inoltre, per migliorare l'efficienza del processo, vengono utilizzati compressori multi-modalità, che oltre ad essere economicamente vantaggiosi, consentono di controllare la pressione e la velocità al fine di fornire la qualità e la quantità del biometano prodotto.

L'applicazione di questa tecnologia per la produzione di biometano è vantaggiosa se:

- La capacità dell'impianto è piccola o media;
- È richiesta un'elevata flessibilità del layout di processo e di adattamento all'impianto di produzione di biogas;
- È richiesta una buona flessibilità al carico parziale;
- La domanda di calore dell'impianto di biogas può essere coperta, almeno in parte, dal trattamento del gas di scarico;
- Il flusso di biometano può essere utilizzato direttamente a pressione di consegna e non è necessaria nessuna compressione ulteriore;
- Bisogna evitare sostanze chimiche aggiuntive e altri materiali di consumo.

### **3.6. Confronto tra le diverse tecnologie di upgrading del biogas**

A causa della forte dipendenza dal contesto locale di alcuni parametri e per il fatto che spesso le capacità di una certa tecnologia non corrispondono con l'operazione più economica, non è semplice paragonare le diverse tecnologie di upgrading del biogas esistenti.

Nella tabella seguente vengono riassunte le proprietà principali di ogni processo di upgrading.

	<b>Separazione criogenica</b>	<b>Scrubbing ad acqua</b>	<b>Scrubbing fisico con composti organici</b>	<b>Scrubbing con ammine</b>	<b>PSA</b>	<b>Tecnologia a membrane</b>
<b>Contenuto tipico di metano [%]</b>	75,0-90,0	95,0-99,0	95,0-99,0	>99,0	95,0-99,0	95,0-99,0
<b>Recupero di metano [%]</b>	97-98	98,0	96,0	99,95	98	80-99,5
<b>Tipica pressione di consegna [bar]</b>	3-4	4-8	4-8	0-1	4-7	4-7
<b>Richiesta di energia elettrica [kWhel/m<sup>3</sup> biometano]</b>	0,6-0,7	0,46	0,49-0,67	0,27	0,46	0,25-0,43

Tabella 3: Proprietà dei diversi processi di upgrading

## **4. Tecnologie per la riconversione energetica della CO<sub>2</sub>**

In questo capitolo verranno esaminati alcuni metodi per la riconversione dell'anidride carbonica, in modo che essa possa essere utilizzata senza essere emessa in atmosfera.

Verrà inizialmente analizzata una prima applicazione che riguarda le microalghe, in grado di assorbire la CO<sub>2</sub> ed utilizzarla per la loro crescita ed il loro sviluppo.

Successivamente ci si concentrerà sulla tecnologia Power to Gas, soffermandosi brevemente sulla metanazione microbica.

Infine sarà introdotta l'importanza della tecnologia ad ultrasuoni e della possibilità di utilizzare in modo vantaggioso il processo di cavitazione.

### **4.1. Microalghe: primi studi e potenziale applicativo**

Le prime ricerche sperimentali sulle microalghe sono state effettuate in Germania, Stati Uniti e Giappone agli inizi del ventesimo secolo, ed avevano lo scopo di comprendere i meccanismi alla base della fotosintesi ossigenica. Le prime colture oggetto di studio furono la *Chlorella* e la *Scenedesmus*. In Italia, gli studi sulle colture algali massive sono iniziati solo nel 1956.

L'obiettivo dei primi "micro-algologi applicati" era di ottenere proteine da fonti inesauribili (e.g. acqua, luce solare) ed a basso costo tramite la fotosintesi algale. In realtà non si riuscì mai ad avvicinarsi al raggiungimento di tale scopo, e gli studi sulle microalghe rallentarono negli anni successivi.

Negli ultimi decenni l'interesse per questo gruppo microbico è aumentato esponenzialmente visto il suo possibile utilizzo come fonte energetica.

Infatti, la conversione dell'energia solare in biomassa da parte delle colture algali risulta essere molto più efficiente (e quindi produttiva) rispetto a quelle tradizionali. Ad esempio, da un ettaro di girasole o di colza si possono produrre 700-1000 kg di olio per anno, mentre, con le microalghe, realizzate in opportuni impianti a reattori chiusi o fotobioreattori, si possono superare le 20 tonnellate di olio per ettaro.

Inoltre le colture algali consumano elevate quantità di biossido di carbonio (circa 2 chilogrammi di CO<sub>2</sub> per ogni chilogrammo di biomassa algale prodotta) e possono prelevarla in modo efficiente dai fumi di combustione, come quelli delle centrali termoelettriche.

#### **4.1.1. Fotobioreattori**

Utilizzando particolari fotobioreattori è possibile sfruttare la CO<sub>2</sub> per consentire lo sviluppo di microalghe.

Un fotobioreattore non è altro che una particolare vasca chiusa all'interno della quale viene convogliata la luce del sole e al cui interno crescono alghe di dimensioni microscopiche alimentate dall'anidride carbonica estratta dai gas di scarico dei processi industriali.

I fotobioreattori possono essere aperti o chiusi. In quest'ultimo caso sono strutture all'interno delle quali la coltura non entra in contatto con l'atmosfera o con altri tipi di contaminanti (polvere, altri microrganismi, etc.). Inoltre, è di fondamentale importanza tenere sotto controllo tutti i parametri di processo dei fotobioreattori chiusi (e.g. pH, temperatura) mediante tecnologie avanzate.

Un'altra distinzione può essere effettuata tra fotobioreattori da interno, che riguardano piccoli prototipi, hanno quindi dimensioni ridotte e sono illuminati artificialmente, o da esterno, che devono essere illuminati dalla radiazione solare in quanto necessitano di grandi spazi.

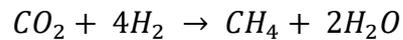
Dunque, i fotobioreattori da interno vengono illuminati senza interruzione, al contrario quelli da esterno sono soggetti a dei cicli giorno-notte che portano ad un rallentamento nello sviluppo della coltura. Infatti, quando non vi è luce, le cellule metabolizzano componenti cellulari per ottenere energia, diminuendo il peso cellulare. Per ovviare a questo problema vengono installati dei sensori all'interno del fotobioreattore affinché, al disotto di una certa intensità della luce solare, vengano accese delle luci artificiali, garantendo così un'illuminazione continua.

## **4.2. Power to Gas**

Con il termine "Power to Gas" si intende una tecnologia atta a convertire energia elettrica in un combustibile gassoso. Attualmente i metodi più utilizzati sono tre, e sono tutti basati sull'uso dell'elettricità per dividere l'acqua in idrogeno e ossigeno mediante elettrolisi.

- 1) Con il primo metodo, una volta effettuata l'idrolisi, si va ad iniettare l'idrogeno risultante direttamente nella rete del gas naturale, oppure lo si usa nei trasporti e nell'industria.

- 2) Con il secondo metodo si procede a combinare l'idrogeno con la CO<sub>2</sub> allo scopo di ottenere metano (CH<sub>4</sub>) tramite una reazione di metanazione, come quella di Sabatier, riportata di seguito per completezza e che avviene ad elevate temperature (300 – 400 °C) ed elevate pressioni.



Il metano risultante può essere direttamente immesso nella rete del gas naturale oppure convertito in GPL, tramite sintesi con idrogenazione inversa ad alta pressione e bassa temperatura. Successivamente il GPL può essere convertito in alchilato, ossia uno stock di miscelazione benzina premium che offre una combustione molto pulita.

- 3) Il terzo metodo utilizza l'idrogeno prodotto dall'elettrolizzatore per effettuare l'upgrade del biogas e migliorarne quindi le sue qualità.

Nel proseguo verrà approfondito il secondo metodo, ossia quello di riferimento per le prove sperimentali effettuate.

Ci si baserà in particolar modo sulla metanazione microbica, che combina due processi:

- L'elettrolisi dell'acqua per formare idrogeno;
- La riduzione di CO<sub>2</sub> in CH<sub>4</sub> utilizzando l'idrogeno prodotto in precedenza.

Questo tipo di reazione avviene a temperatura ambiente e con un pH pressoché neutro (cioè intorno a 7) e le efficienze raggiungono abitualmente valori attorno al 90%.

Per contro, lavorando con temperature minori, la produzione di metano sarà più lenta rispetto alla classica reazione di Sabatier.

I microrganismi che formano metano sono comunemente gli *archaea metanogeni* (comunemente definiti più semplicemente metanogeni), in quella che viene definita metanogenesi.

#### **4.2.1. Archaea metanogenica e metanogenesi**

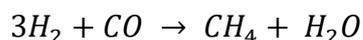
I metanogeni sono batteri procarioti (ossia privi di alcune strutture interne), appartenenti al dominio degli Archaea, che vivono in assenza di ossigeno (ad esempio nell'intestino di alcuni mammiferi o nei fondali delle paludi).

Normalmente questi batteri sono in grado di metabolizzare solo in particolari substrati e, a seconda del substrato, assumono diverse denominazioni:

- 1) Metanogeni idrogenotrofi: formano CH<sub>4</sub> a partire da una miscela di CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>.

La concentrazione di H<sub>2</sub> viene mantenuta ad un livello tale da consentire un processo di acetogenesi stabile mentre la CO<sub>2</sub> diminuisce. L'idrogeno viene quindi usato dagli idrogenotrofi per ridurre l'anidride carbonica presente.

Possono anche sfruttare il monossido di carbonio (CO) per produrre metano attraverso la reazione:



2) Metanogeni acetotrofi: formano CH<sub>4</sub> a partire da CH<sub>3</sub>COOH (acido acetico).

I batteri principali di questa categoria sono i methanosarcina e i methanosaetaceae.

3) Metanogeni metilotrofi: operano in un substrato formato da composti metilati (metanolo (CH<sub>3</sub>OH) ad esempio) e crescono sui derivati del metano.

L'attività dei metanogeni è funzione della temperatura a cui operano, ed in particolar modo possiamo suddividerli in:

- Mesofili: operano a temperature comprese tra i 35 e i 45°C;
- Termofili: operano a temperature di circa 55°C;
- Ipertermofili: operano a temperature di circa 65°C.

### 4.3. Ultrasuoni e cavitazione

Gli ultrasuoni sono onde sonore caratterizzate da frequenze superiori a quelle mediamente udibili da un orecchio umano.

La frequenza che viene utilizzata per diversificare le onde sonore da quelle ultrasoniche è pari a 20 kHz.

Essendo un fenomeno di tipo ondulatorio gli ultrasuoni sono soggetti a fenomeni di riflessione, rifrazione e diffrazione. Possono essere quindi definiti da parametri come frequenza, lunghezza d'onda, velocità di propagazione, intensità ed attenuazione.

Oggi gli ultrasuoni vengono utilizzati in molti e diversi settori. Trovano utilizzo principalmente in campo medico (e.g. ecografie o fisioterapia) ed industriale (e.g. controlli non distruttivi).

In chimica è stato dimostrato (Ondrey et al., 1996, [9]) che gli ultrasuoni aiutano ad aumentare la conversione, a cambiare la selettività dei composti prodotti, a migliorare il tasso di reazioni chimiche e/o avviare reazioni che richiedono condizioni gravi o lunghi periodi di induzione, a condizioni più lievi e durante un tempo più breve.

La bassa efficienza energetica e l'elevato consumo di energia per generare gli ultrasuoni sono delle problematiche che ne limitano l'utilizzo su larga scala industriale degli stessi.

L'uso degli ultrasuoni diventa più interessante quando essi riescono a ridurre o eliminare i costi di altri processi (e.g. numero di fasi di sintesi viene ridotto).

#### **4.3.1. Brevi cenni storici sulla sonochimica**

Solamente alla fine del diciannovesimo secolo (Thornycroft & Barnaby, 1895, [10]) venne pubblicato il primo lavoro sulla cavitazione, all'interno del quale fu espresso stupore per i danni che questo fenomeno provocò all'elica di un sottomarino.

Nei decenni successivi l'interesse al fenomeno della cavitazione crebbe. Venne descritto a livello teorico il collasso di una bolla di cavitazione (Lord Rayleigh, 1917, [11]), ma solo alla fine degli anni quaranta furono pubblicati i primi lavori teorici (Noltingk & Neppiras 1950, [12]; Neppiras & Noltingk 1951, [13]) sulla dinamica delle cavità formate dalle onde acustiche (ultrasoniche).

La svolta per la sonochimica si ebbe però nel 1927, anno in cui Richards e Loomis pubblicarono un articolo intitolato "L'effetto chimico del suono ad alta frequenza" [14], in cui mostravano come le reazioni studiate, sotto l'effetto degli ultrasuoni, venivano accelerate rispetto alle condizioni convenzionali.

Questo lavoro viene considerato da molti come la base della sonochimica intesa come scienza, anche se il termine "sonochimica" è stato utilizzato per la prima volta solo nel 1980.

Nonostante i primi studi risalgano ad oltre un secolo fa, questa scienza ha cominciato a svilupparsi in modo più vasto solo dagli anni '80, grazie alla maggior disponibilità di apparecchiature ad ultrasuoni.

#### **4.3.2. La cavitazione**

L'ultrasuono manifesta il suo effetto tramite il fenomeno della cavitazione.

Quando un'onda sonora ad alta frequenza attraversa un mezzo, durante il ciclo di rarefazione genera microbolle o vuoti chiamati "bolle di cavitazione".

Ciò avviene a causa dell'abbassamento locale di pressione che raggiunge la tensione di vapore del liquido. Quest'ultimo subisce un cambiamento di fase a gas, formando bolle (cavità) contenenti vapore.

È un fenomeno simile all'ebollizione, ma si differenzia nel fatto che nell'ebollizione, a causa dell'aumento di temperatura, la tensione di vapore sale fino a superare la pressione del liquido,

creando una bolla stabile, mentre nella cavitazione è la pressione del liquido a scendere improvvisamente, mantenendo però costanti temperatura e tensione di vapore.

Per tale ragione, quando la bolla di cavitazione raggiunge una zona con fluido in quiete, la pressione di vapore non è sufficiente per contrastare la pressione idrostatica. Per tale ragione la bolla implode. Le bolle sono la parte ad alta energia della sonochimica, ed ognuna di esse può quindi essere vista come un micro-reattore, con temperature massime intorno ai 5000°C e pressioni che raggiungono le centinaia di atmosfere.

Quando esse collassano danno luogo a potenti onde d'urto, le quali generano forze di taglio e vortici che a loro volta possono portare ad un aumento di dissipazione di energia turbolenta.

La teoria più diffusa infatti è definita del "punto caldo", e sostiene che la compressione adiabatica ed il collasso della bolla di cavitazione generino micro-zone di temperature e pressioni estremamente elevate (Nolting & Nepparis, 1950 [12]; David & Boldo, 2008, [15]).

La cavitazione è stata scoperta e a lungo studiata come fenomeno critico, in quanto causa di danni non trascurabili alle giranti di turbine e pompe, che provocano la diminuzione di efficienza e l'emissione di rumore.

Il collasso delle bolle genera infatti dei fori sul materiale che costituisce la girante e, se si verifica con una certa costanza, tale fenomeno ne riduce la vita operativa.

Col tempo si è cominciato ad utilizzare nuovi metodi che consentono di utilizzare la cavitazione in modo vantaggioso.

Ad esempio, un'applicazione utilizzata da diverso tempo riguarda i siluri a supercavitazione usati in ambito militare. In questo caso la cavitazione genera una cavità che avvolge il siluro, in modo che questo possa viaggiare a velocità molto elevate, non essendo direttamente a contatto con l'acqua.

Nel nostro caso invece la cavitazione verrà utilizzata per provare ad aumentare la concentrazione dei gas nella miscela gas-liquido.

#### **4.3.3. Tipologie di cavitazione e fattori che la influenzano**

Esistono due tipologie di cavitazione, distinte in funzione dell'intensità dell'energia immessa (Mason & Lorimer, 2002, [16]).

- 1) Stabile: le bolle stabili oscillano, di solito non linearmente, su una dimensione di equilibrio per molti cicli acustici. Queste bolle esistono per scale temporali sufficientemente lunghe da consentire la diffusione di massa e la diffusione termica, con la conseguenza che evaporazione

e condensazione del vapore continueranno a verificarsi. L'oscillazione delle dimensioni delle bolle stabili si traduce in un aumento più equo della temperatura.

La cavitazione stabile si verifica per basse intensità di energia immessa (1-3 W/cm<sup>2</sup>).

2) Transitoria: le bolle transitorie di cavitazione esistono per un massimo di pochi cicli acustici e si espandono ad un raggio di almeno il doppio della loro dimensione iniziale, prima di collassare. Successivamente si disintegrano in bolle più piccole o si dissolvono nella maggior parte della soluzione, sotto l'azione delle grandi forze dovute alla tensione superficiale.

La vita di tali bolle è quindi troppo piccola, e non si presume che il trasferimento di massa avvenga attraverso i loro confini.

Il loro collasso si traduce in temperature estreme e pressioni vicine alle superfici collassanti.

La cavitazione transitoria si verifica per intensità di energia elevate (10 W/cm<sup>2</sup>).

Alcuni dei fattori che influenzano la cavitazione sono i seguenti (Pandit & Moholkar, 1996, [17]):

- Gas disciolti: in base alla loro tipologia e natura, i gas solubili diminuiscono gli effetti cavitazionali (e viceversa);
- Pressione ambiente: l'aumento della pressione determina un aumento dell'effetto sonochimico a causa della maggiore intensità richiesta per causare la cavitazione;
- Scelta del solvente: le cavità si formano più facilmente quando si utilizzano solventi ad alta tensione di vapore, bassa viscosità e bassa tensione superficiale;
- Temperatura: l'aumento della temperatura determina una diminuzione dell'effetto sonochimico perché alte temperature portano a formare bolle che contengono in gran parte vapore, il quale riduce l'energia ultrasonica prodotta dalla cavitazione (Merouani et al., 2010, [18]).

Infatti, a temperature maggiori la pressione di vapore del mezzo liquido aumenta e, di conseguenza, più vapore penetra all'interno della bolla di cavitazione, aumentando la sua pressione di vapore. L'incremento della tensione di vapore della bolla ammortizza il suo collasso, generando temperature e pressioni inferiori durante l'implosione.

Va tenuto inoltre presente che la viscosità di un mezzo liquido diminuisce con un aumento della temperatura, abbassando la soglia di cavitazione;

- Frequenza ultrasonica: gli ultrasuoni a bassa frequenza producono una cavitazione più violenta, portando a temperature e pressioni più elevate.

Difatti, la frequenza è inversamente proporzionale al tempo, espresso in secondi. Ciò significa che a 20 kHz un ciclo di cavitazione dura 50  $\mu\text{s}$ , di cui 25  $\mu\text{s}$  per la compressione e 25  $\mu\text{s}$  per la decompressione.

A frequenze maggiori (MHz) la durata del ciclo di compressione non è sufficiente per superare le forze coesive del liquido e quindi il collasso della bolla richiede più tempo di semiciclo di compressione. È inoltre necessaria l'applicazione di più potenza per far cavitare il liquido.

Nella sonochimica vengono utilizzate frequenze superiori a 20 kHz, in quanto sotto a tale valore viene prodotto molto rumore;

- Intensità di un'onda ultrasonica: rappresenta la quantità di energia sonora trasportata dall'onda in un secondo per unità di area ( $\text{W}/\text{cm}^2$ ).

$$I = \frac{E}{(A t)}$$

con t dato dal rapporto tra distanza percorsa dall'onda (D) e la velocità del suono in un mezzo (c). In formula:  $t = \frac{D}{c}$ .

L'energia trasportata dall'onda è intesa come energia cinetica, ossia:

$$E_k = \frac{1}{2} m v^2$$

con

$$m = \rho A dx$$

da cui, integrando, si ottiene una nuova equazione per l'energia trasportata dall'intera onda:

$$E_t = \frac{1}{2} (\rho A x) v^2$$

Perciò, considerando un ultrasuono che passa attraverso un volume unitario ( $A D = 1$ ) nell'unità di tempo ( $t=1$ ) si può scrivere:

$$E = \frac{1}{2} \rho v^2$$

E quindi l'intensità dell'onda ultrasonica può essere espressa con la seguente:

$$I = E c = \frac{1}{2} \rho v^2 c$$

Generalmente, all'aumentare dell'intensità degli ultrasuoni viene generato un numero maggiore di bolle di cavitazione. Tuttavia, l'intensità degli ultrasuoni non può essere aumentata all'infinito, ed il numero di reazioni sonochimiche può ridursi ad alta intensità di ultrasuoni.

Questo perché il raggio di una bolla di cavitazione dipende anche dall'ampiezza della pressione negativa, ossia un valore di ampiezza dell'onda sonora durante il ciclo di compressione (Mason & Lorimer, 2002, [16] pag.59):

$$R_{max} = \frac{4}{3w_a} (P_a - P_h) \left( \frac{2}{\rho P_a} \right)^{1/2} \left[ 1 + \frac{2(P_a - P_h)}{3P_h} \right]^{1/3}$$

con

$R_{max}$  raggio massimo della bolla di cavitazione

$P_a$  pressione acustica

$P_h$  pressione idrostatica applicata

$\rho$  densità del mezzo

$w_a$  pulsazione

Per semplificare quanto appena descritto, basti pensare che ad alte intensità aumenta la densità delle bolle di cavitazione vicino alla superficie emittente di ultrasuoni (la punta del trasduttore ultrasonico), e in questa situazione l'assorbimento delle onde ultrasoniche da parte delle bolle di cavitazione impedisce alle onde stesse di trasmettere nel mezzo liquido (Suslick 1988, [19]);

- Pressione acustica: pressione causata da un'onda sonora che passa attraverso il mezzo. È individuata con la seguente equazione:

$$P_a = v c \rho$$

Esiste una relazione (Berlan e Mason, 1992, [20]) che correla la pressione acustica degli ultrasuoni all'intensità dell'onda:

$$I = \frac{P_a^2}{2 \rho c}$$

da cui

$$P_a = \sqrt{2 \rho c I}$$



## 5. Progetto Phoenix-P2G

Il progetto in questione ha come obiettivo la realizzazione di un impianto pilota, costituito da un reattore ultrasonico di alta potenza, che consenta di ottenere maggiori concentrazioni di gas e una miglior efficienza energetica rispetto ai metodi di miscelazione tradizionale tra idrogeno e anidride carbonica.

Successivamente la miscela ottenuta verrà fatta passare attraverso un miscelatore ad ultrasuoni, che lavorerà ad alta intensità e bassa frequenza (kHz) per migliorare la miscelazione. Infatti, il campo acustico oscillante, se usato in aree ristrette e localmente, consentirà di raggiungere la miscelazione fisica. Gli ultrasuoni, in tal senso, agiscono sulla velocità di dissipazione di energia turbolenta, e dunque sui tempi di miscelazione turbolenta.

Gli ultrasuoni, passando attraverso la miscela, provocheranno un'onda sonora che attraverserà la miscela stessa, facendo comprimere e decomprimere il fluido.

Se durante la decompressione la pressione è abbastanza bassa, il fluido verrà fatto a pezzi e diviso quindi in tante piccole bolle.

Tali bolle cresceranno durante la successiva decompressione e si contrarranno, fino ad implodere, durante la compressione. Inoltre, le bolle possono essere riempite di vapore e gas, dando origine a radicali durante le implosioni.

Una volta attraversato il miscelatore ad ultrasuoni, la miscela verrà fatta scorrere attraverso un letto UASB, ovvero un letto batterico costituito da fanghi reflui.

I batteri non vengono rovinati dai contaminanti eventualmente presenti nei gas (ad esempio, acido solfidrico  $H_2S$ ) e consentiranno quindi di trasformare la  $CO_2$  di scarto in ulteriore metano.

Va precisato che i volumi di metano che verranno ottenuti tramite tale processo saranno inferiori rispetto ai volumi di metano che vengono comunemente ottenuti attraverso la sintesi chimica.

Lo studio in questione riguarda infatti un processo di accumulo di energia e non di produzione energetica.

Ciò che si desidera è capire se l'uso degli ultrasuoni effettivamente comporta un aumento di concentrazione di gas nella miscela.

Di seguito si riporta lo schema dell'impianto sperimentale utilizzato.

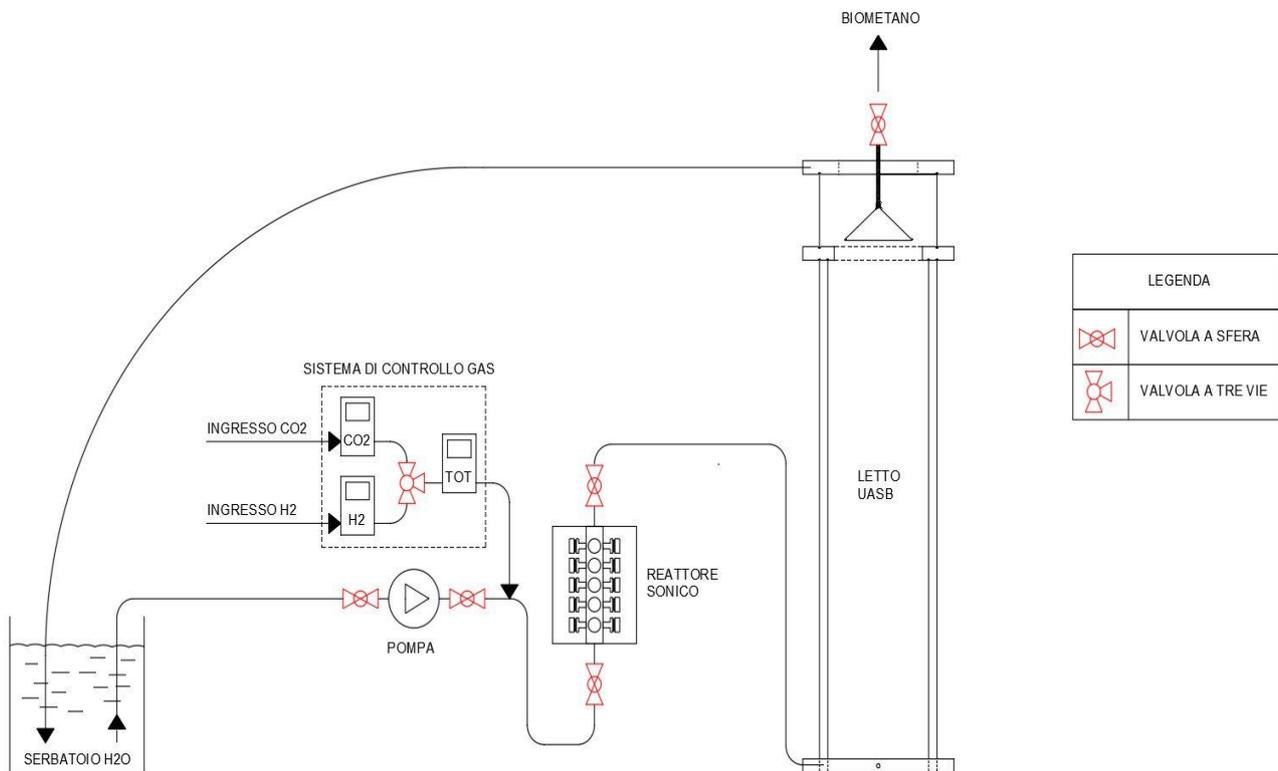


Figura 10: Schema impiantistico del prototipo Phoenix P2G

In questo capitolo verranno descritti in i componenti (macchine e strumenti) che andranno a dar vita all'impianto pilota.

In seguito verranno riportati i test di laboratorio che hanno consentito, prova dopo prova, di passare da un semplice circuito chiuso costituito da serbatoio-pompa-sonicatore, al circuito finale, obiettivo del progetto.

## 5.1. Serbatoio

Il serbatoio è un recipiente che può essere riempito con circa cento litri di acqua.

## 5.2. Pompa peristaltica

La pompa possiede un rotore a cui sono applicati due rulli. Questi possono essere regolati per far in modo che solo uno dei due, o entrambi, possano portare all'avanzamento del fluido.

Il tubo deve essere quindi in grado di resistere alla compressione, ovvero deve potersi deformare in maniera elastica. Tale proprietà gli consente di riacquisire le dimensioni iniziali, per garantire

l'adeguata prevalenza e l'opportuna capacità di aspirazione. Per tali ragioni il tubo è costituito da materiale silconico.

La pompa può essere utilizzata anche ad elevate pressioni (circa 50 bar).

Inoltre, grazie ad un display digitale e ad un comando manuale, è possibile tarare in modo preciso la portata e mantenerla costante.

Infine, attraverso un selettore, è possibile invertire il moto del flusso di fluido.



Figura 11: Pompa peristaltica

### 5.3. Miscelatore ad ultrasuoni

Il miscelatore ad ultrasuoni è stato fornito, assieme al suo alimentatore, dalla ditta Unitech.

È costituito da una struttura cilindrica in acciaio dal diametro interno di 10 cm (reattore), all'interno del quale scorre il fluido. Esternamente sono presenti 20 trasduttori tonpilz tradizionali, divisi in 4 colonne da 5 trasduttori collegati in parallelo, che permettono di raggiungere intensità di sonicazione molto elevate.

Il reattore deve far scorrere in flusso continuo il prodotto fluido da trattare alla portata desiderata; inoltre sfrutta potenze elevate (kW) al fine di processare il prodotto nei tempi desiderati.

Il reattore chiuso ad ultrasuoni tratta con successo i prodotti fluidi su ciò che concerne:

- Deagglomerazione: la cavitazione ultrasonica genera un taglio elevato in grado di rompere agglomerati di particelle in singole particelle disperse;
- Dispersione: provoca una maggior dispersione delle particelle;
- Emulsione: provoca cioè la dispersione di un liquido, sotto forma di minutissime particelle, in un altro liquido nel quale esse rimangono completamente (o quasi) insolubili.

I trasduttori sono stati installati esternamente al reattore per frazionare maggiormente la potenza richiesta su un elevato numero di elementi (trasduttori).

Sono costituiti da materiale piezoelettrico, che permette di accumulare la carica elettrica causata da delle sollecitazioni ad essi applicate.

L'intero dispositivo è rivestito esternamente da una scatola protettiva, costituita da acciaio sulle parti superiore, inferiore e sugli spigoli, mentre le parti restanti possiedono delle lastre di plexiglass che forniscono protezione e consentono di vedere la parte esterna del reattore con i rispettivi trasduttori.

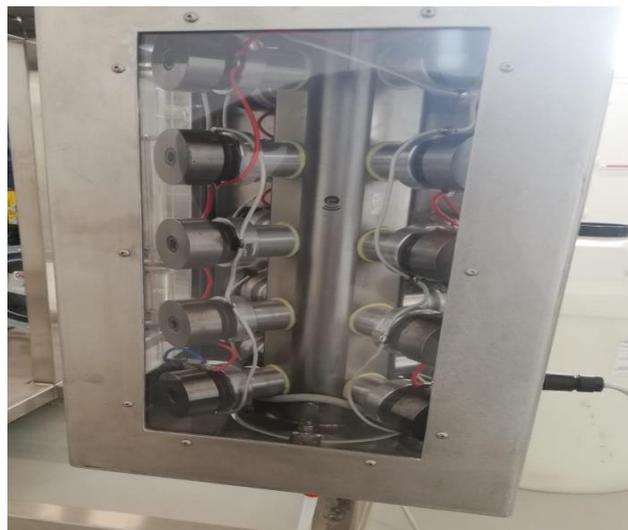


Figura 12: Reattore ad ultrasuoni iniziale

#### 5.4. Generatore di ultrasuoni digitale

Il generatore di ultrasuoni digitale è stato fornito dalla ditta Unitech e serve appositamente alla gestione degli ultrasuoni.

Lo strumento è predisposto per il funzionamento a due frequenze differenti: 20 kHz e 40 kHz.

Attraverso una serie di comandi e al display touchscreen è possibile gestire la potenza degli ultrasuoni variando la percentuale della stessa da 0 a 100%.

Il display consente di visualizzare i limiti massimi di potenza, tensione e corrente, oltre alla percentuale della potenza durante la ricerca automatica della frequenza.

Variando la schermata, è possibile visualizzare una nuova maschera, con i tempi di degasaggio ("*Degas*"), la scelta del tipo di controllo remoto ("*PLC input*") e selezionare la funzione di ricerca manuale della frequenza ("*Scan Frequency*").

La funzione Degas può funzionare con continuità o in modo intermittente, definendo le tempistiche di funzionamento e di interruzione.



Figura 13: Generatore di ultrasuoni

## 5.5. Letto UASB

Il reattore UASB è costituito da due cilindri di plexiglass concentrici ed è diviso in due zone da un anello intermedio.

All'interno del cilindro centrale vengono inseriti dei fanghi anaerobici granulari. Dalla base del cilindro, tramite flusso ascendente, verrà iniettata la miscela gas-liquida.

I fanghi granulari, più pesanti della miscela a causa della maggior densità, resteranno confinati nella prima zona, ossia quella compresa tra la base dei cilindri e l'anello intermedio.

All'interno di ogni granello di fango sono presenti dei batteri idrogenotrofi, che consentono di unire il biossido di carbonio con l'idrogeno e formare biometano.

Quest'ultimo, essendo in forma gassosa, si farà spazio muovendo il letto di fanghi e verrà confinato all'interno di una campana regolabile in altezza e posizionata nella seconda zona (compresa tra anello intermedio ed anello superiore), dalla quale poi uscirà puro.

La parte esterna della campana sarà circondata di acqua che verrà fatta ricircolare.

L'acqua sarà presente anche all'interno dell'intercapedine che divide i lati dei due cilindri, e si troverà ad una temperatura compresa tra 40 e 45°C per termostatare il letto fluidizzato.

## 5.6. Misuratori di portata di gas D300-B e flussimetro

Gli MFC (Mass Flow Controller) sono degli strumenti che permettono di controllare la portata di gas che fluisce al loro interno.

Nel nostro caso gli MFC utilizzati sono due, uno dimensionato opportunamente per il controllo dell'idrogeno e l'altro per il controllo di anidride carbonica. Questi strumenti, oltre ad essere opportunamente calibrati per il tipo di gas che andranno ad analizzare, dovranno essere regolati anche in funzione delle pressioni parziali di ingresso ed uscita.

Per quanto riguarda il controllore di flusso di H<sub>2</sub>, la pressione stimata in ingresso risulta essere compresa tra 4 e 6 bar. Differentemente, la CO<sub>2</sub> uscirà dalle bombole ad una pressione di 40 bar e necessiterà dunque di una riduzione manometrica fino ad un valore di pressione compreso tra 2 e 4 bar.

I gas in uscita da entrambi gli MFC avranno una pressione di 0,5 bar, che consentirà quindi la loro miscelazione.

Successivamente la miscela ottenuta attraverserà un flussimetro, il quale non è in grado di riconoscere la percentuale dei singoli gas in essa contenuta, ma rileva semplicemente il flusso totale transitante, prendendo come certo che la miscela sia la stessa per cui lo strumento è calibrato.



Figura 14: Esternamente i controllori di flusso di idrogeno ed anidride carbonica, dotati di elettrovalvola. Centralmente il flussimetro per il controllo del flusso di gas transitante dopo la miscelazione

### 5.6.1. Caratteristiche dei MFC

- Flessibilità di alimentazione: può essere utilizzato un qualsiasi alimentatore che fornisca tra 11-36 VCC tra i pin di alimentazione alto e basso. Sono accettabili bipolari  $\pm 12$  o 15 VCC, o unipolari 24 VCC;
- Display a pannelli touch a colori: offre una facile configurabilità all'utente;
- No foldover: il segnale di uscita non risulta all'interno della scala dello strumento se è di ordine superiore al fondo scala dello stesso. In questo modo viene ridotta la possibilità di false letture;
- Diametro interno largo: il diametro interno della tubazione entro cui scorrono i gas è di 0,026 pollici (cioè 0,66 mm) per impedire la formazione di ostruzioni;
- Guarnizioni in metallo: gli MFC sono formati da una struttura in acciaio inossidabile e da guarnizioni realizzate con Ni per eliminare i problemi di permeazione, degradazione, degassificazione;
- Minimo volume non spazzato: per minimizzare l'intrappolamento e la ritenzione delle particelle;
- Tubatura di grande diametro: per minimizzare le variazioni di pressione a monte dello strumento. Nel passaggio da "flusso completo" a "flusso nullo" la pressione di ingresso non deve superare di oltre il 30% il valore di pressione in ingresso a pieno a flusso.  
Tubature di grande diametro interno contribuiscono perciò a rendere il sistema più stabile;
- Accuratezza:  $\pm 0,2\%$  su fondo scala,  $+0,5\%$  sulla lettura;
- Output: solitamente 0-5 VCC.

### 5.6.2. Possibili interfacciamenti

I MFC possono essere interfacciati ad un pc tramite connessioni digitali, o ad un PLC attraverso una connessione di tipo analogico.

Le connessioni digitali possibili sono:

- 1) **USB – micro B**: collego lo strumento al pc portatile tramite micro B. È possibile utilizzare il software scaricato dal sito di Teledyne per regolare manualmente il setpoint, come valore % di fondo scala.

Vantaggi:

- Semplicità;
- Lettura portata a monitor.

Svantaggio:

- Rigidità: importazione del setpoint manualmente

2) **TRRS**: collego lo strumento al pc fisso tramite jack TRRS. Inserisco il jack TRRS sull'apposita connessione sulla parte superiore dello strumento, ed inserisco l'attacco RS232 sul pc fisso.

Vantaggio:

- Possibilità di autogestione del sistema attraverso una routine LabView che automatizza il processo.

Svantaggio:

- Scrivere la routine LabView.

Differentemente, con la connessione analogica lo strumento viene collegato (attraverso connessione D a 9 pin) ad una scheda di acquisizione, o ad un PLC (che solitamente integra al suo interno l'hardware aggiuntivo di acquisizione ed il convertitore DAC).

Lo strumento, in forma analogica, trasmetterà il segnale alla scheda di acquisizione (convertitore ADC, cioè Analog to Digital Converter). Il segnale di solito è un'uscita in tensione 0-5 V. Lo strumento elaborerà il segnale e fornirà poi una risposta da re-inviare allo strumento stesso, in modo che reagisca in modo opportuno per gestire autonomamente il setpoint.

La risposta della scheda di acquisizione, per essere mandata allo strumento, dovrà essere convertita nuovamente in un segnale analogico, utilizzando un DAC.

Vantaggio:

- Disponibilità della scheda Hardware che rende più semplice la gestione autonoma del processo.

Svantaggi:

- Necessità di acquistare una scheda hardware (o PLC);
- I disturbi sono maggiori.

Collegando i due MFC ad un PLC è possibile garantire una miscelazione dei gas controllata in maniera autonoma anche quando si va a variare il setpoint di uno strumento.

I due MFC avranno i loro setpoint.

All'interno del PLC posso riportare il rapporto tra le portate che devono essere rispettate dai gas (H<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub> con rapporto 4:1).

Il PLC controllerà il setpoint di uno dei due strumenti e andrà ad emettere un segnale al secondo MFC in modo che venga rispettato il rapporto voluto.

Dopo aver effettuato alcune valutazioni, nel caso del progetto Phoenix si è scelto di utilizzare la connessione digitale più semplice e di usufruire del software messo a disposizione da Teledyne.

### 5.6.3. Operazioni su display

Una volta alimentato, il display dell'MFC conterrà le informazioni più importanti per quanto riguarda la regolazione del flusso di gas.

Saranno visibili infatti il setpoint inserito in quel momento, la configurazione della valvola, il fondo scala dello strumento ed il tipo di gas per il quale esso è configurato.



Figura 15: Display MFC

Di seguito si riportano le funzioni dei comandi riportati sulla parte superiore ed inferiore del display.

**VALVE** → consente all'utente di ignorare il setpoint corrente per aprire o chiudere completamente la valvola. È quindi possibile scegliere tra "OPEN", "AUTO", "CLOSE".

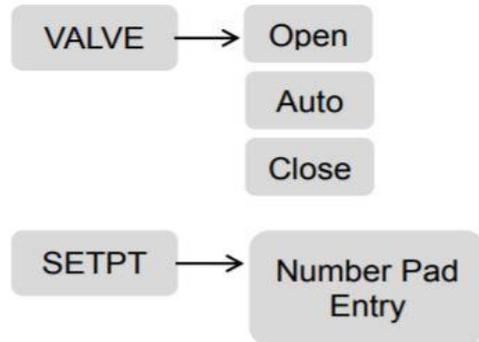


Figura 16: Comandi Valve e Setpoint

**SETPT** → consente all'utente di comandare una determinata portata tramite un tastierino numerico. Risulta possibile inserire il setpoint come percentuale del valore di fondo scala o come valore di flusso, in base alle impostazioni interne.

**VIEW** → consente all'utente di scorrere tra tre possibili schermate principali. La vista standard predefinita è quella della *portata*, che indica la portata, il setpoint corrente, lo stato operativo, la portata di fondo scala (FS) e il tipo di gas selezionato.

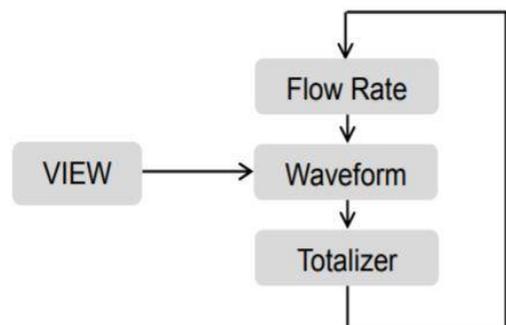


Figura 17: Comando View

La seconda vista è quella della *forma d'onda*, che fornisce all'utente un'informazione visiva della portata tramite un grafico.

La terza vista è quella *totale*, che fornisce all'utente la quantità totale di gas che è fluita dall'ultimo azzeramento, e la portata attuale.

**MENU** → Mantenendo la vista standard della portata (VIEW → Flow Rate) , premendo su Menu si apre una pagina con dei sottomenu. Di seguito si riportano le funzioni di ogni sottomenu.

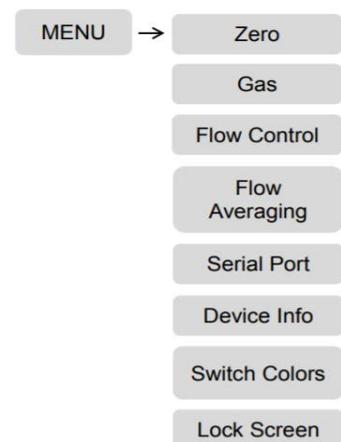


Figura 18: Comando Menu

- **ZERO:** imposta la lettura del flusso su zero e deve essere premuto solo in assenza di flusso effettivo;
- **GAS:** apre un sottomenu ulteriore che consente all'utente di selezionare il tipo di gas da indicare. Compariranno sempre almeno 2 opzioni. Selezionando "CUSTOM GAS" si ha la possibilità di modificare il gas selezionato, le unità di misura, la temperatura di riferimento e la pressione di riferimento. L'utente può selezionare un gas comune

preimpostato per il quale verrà applicato un fattore di conversione del gas, oppure può immettere un fattore di conversione del gas personalizzato tramite un tastierino numerico;

- **FLOW CONTROL:** disponibile solo per gli strumenti configurati come controller. Selezionando “Flow Control” si apriranno dei sottomenu che consentono all’utente di configurare il funzionamento del controller di flusso.

➤ **SETPOINT ENTRY MODE:** consente di variare la modalità di immissione del setpoint (sccm o %) e selezionare le unità di flusso;

➤ **SETPOINT SOURCE:** consente di stabilire se il setpoint dello strumento utilizza un ingresso analogico o digitale;

➤ **A/D Override:** abilita o disabilita la funzione di override analogico;

➤ **SOFT START:** consente all’utente di abilitare o disabilitare la funzione e selezionare una velocità di rampa per le modifiche del setpoint tramite tastiera (velocità a cui lo strumento raggiunge il setpoint);

➤ **1% SHUTDOWN:** pulsante di attivazione/disattivazione per abilitare o disabilitare se i comandi inferiori all’1% vengono trattati come un comando 0%;

➤ **AUTO ZERO:** selezione di attivazione/disattivazione per abilitare o disabilitare se lo strumento ripristinerà la lettura del flusso zero dopo che è stato dato un comando dello 0%;

➤ **PROCESS VARIABLE:** determina se la variabile di processo controllata è il flusso determinato dallo strumento o una variabile esterna determinata dal convertitore A/D di ingresso esterno;

➤ **PID ADJUST:** consente all’utente di modificare le preferenze di controllo, le impostazioni di controllo, ma solo tramite codice fornito dalla fabbrica.

- **FLOW AVERAGING:** consente all’utente di selezionare il numero di singole letture del flusso ottenute;

- **SERIAL PORT:** Consente all’utente di alternare tra le comunicazioni RS232 e RS485 (nel nostro caso lo strumento è impostato solo su RS232);

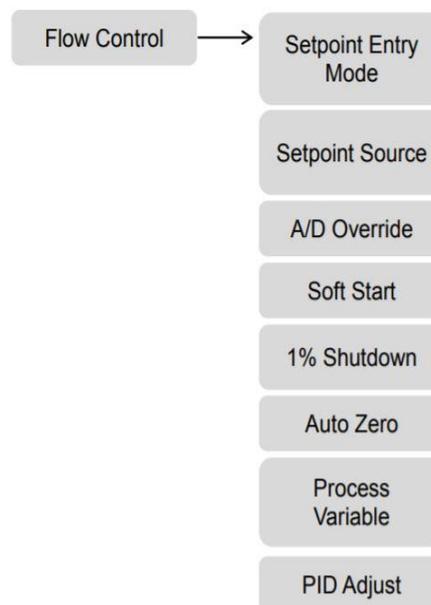


Figura 19: Comando Flow control

- **DEVICE INFO:** fornisce informazioni sulla calibrazione dello strumento;
- **SWITCH COLORS:** scorre ciclicamente varie combinazioni di colori;
- **LOCK SCREEN:** consente di inserire un codice numerico che blocca l'input sul touchscreen.

## 6. Prove sperimentali

### 6.1. Prova del sonicatore

In prima analisi si è voluto testare il funzionamento del sonicatore e verificare se effettivamente esso permetta di creare l'effetto della cavitazione.

Si è realizzato un semplice circuito: l'acqua contenuta nel serbatoio veniva prelevata dalla pompa peristaltica, la quale la inviava successivamente all'interno del miscelatore ad ultrasuoni. L'acqua in uscita dal miscelatore veniva poi rimandata al serbatoio iniziale.

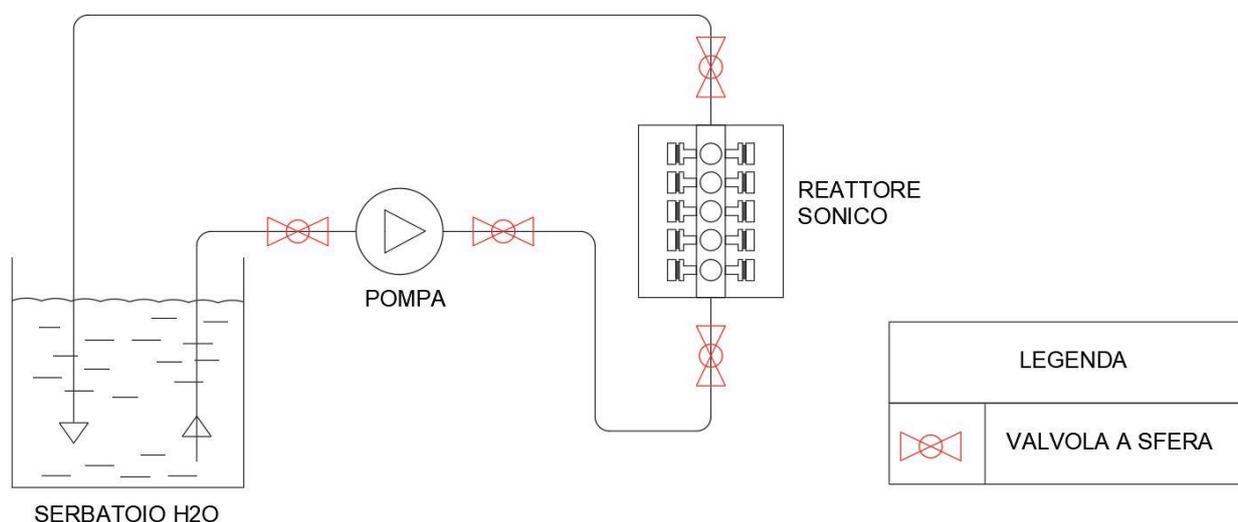


Figura 20: Schema impiantistico relativo alla prova sul funzionamento del reattore ad ultrasuoni

Il miscelatore ad ultrasuoni viene comandato dall'alimentatore fornito dalla ditta *Unitech*.

Agendo su quest'ultimo è stato possibile variare diversi parametri, tra tutti quello di principale importanza è la potenza. Modificando il suo valore si è potuto osservare un incremento, anche se lieve, del numero di bolle d'aria prodotte nell'unità di tempo.

### 6.2. Prova della copertura superiore del letto UASB

Dopo aver verificato il funzionamento del sonicatore, si è proceduto a testare la tenuta della copertura ad anello del letto UASB.

Il letto UASB è costituito da due cilindri concentrici. Tra l'uno e l'altro è presente un'intercapedine che verrà riempita di fluido che servirà per riscaldare il letto batterico, mentre all'interno saranno presenti i fanghi granulari che costituiranno la parte batterica.

Entrambi i cilindri, sia verso l'esterno che tra di loro, devono essere a tenuta ermetica.

Il primo cilindro quello di diametro maggiore, sulla parte inferiore, è incollato, quindi non risulta dare problemi. Sulla parte superiore invece deve essere installato un anello intermedio, al di sopra del quale verrà inserito un tappo finale.

L'anello intermedio possiede due guarnizioni che coprono le due teste dei cilindri, e per garantire la tenuta bisogna far in modo che, sia l'anello interno che quello esterno, poggiino abbastanza uniformemente su tutto il perimetro.

Inizialmente la prova non ha dato esito positivo a causa di alcune imperfezioni costruttive.

Anzitutto la misura dell'intercapedine, prevista essere di 5 cm da ambo le parti, è risultata essere errata: 4,5 cm da un lato e 5,5 cm dall'altro, non consentendo alle sedi dell'anello intermedio di poggiare uniformemente su tutto il perimetro. Per ovviare a tale problema si è provveduto ad allargare le sedi dell'anello intermedio.

L'ostacolo maggiore si è riscontrato però nella non complanarità, che risultava essere anche di 2 mm. Si è proceduto a testare nuovamente la tenuta delle guarnizioni dell'anello intermedio andando a fissare quest'ultimo, tramite le sue sedi all'interno delle quali sono state inserite le guarnizioni, alle parti superiori dei due cilindri concentrici.

È stato poi attivato il circuito. In questo caso il miscelatore sonico è stato collegato alla parte inferiore del cilindro esterno del letto UASB, consentendo quindi il riempimento dell'intercapedine con acqua. È stato testato anche il funzionamento del miscelatore sonico sul liquido, ottenendo delle piccole bolle.

Una volta riempita interamente l'intercapedine tra i due cilindri, il fluido (acqua) ha raggiunto l'anello intermedio, che si è riempito senza provocare perdite.

A questo punto, aprendo una valvola, si è fatta fluire l'acqua contenuta nell'anello intermedio fino al serbatoio dal quale la pompa peristaltica la prelevava e la rimetteva in circolo con una portata di circa 2 litri al minuto.

Di seguito si riporta lo schema impiantistico preso in esame:

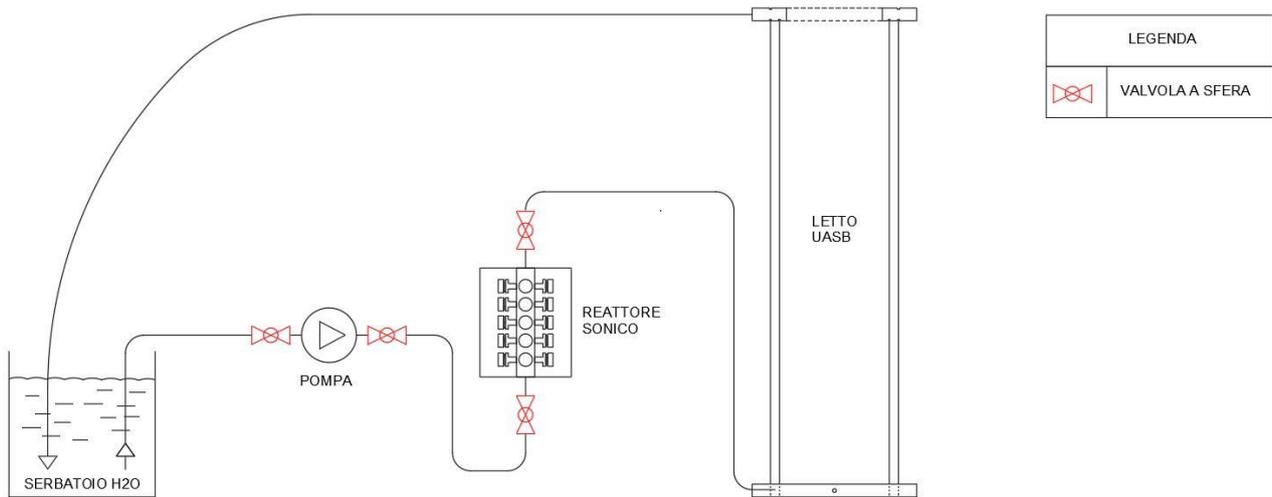


Figura 21: Schema impiantistico relativo alla prova di tenuta dell'anello intermedio del letto UASB

### 6.3. Primo test sulla pompa peristaltica

Il circuito realizzato per questo test era caratterizzato da un serbatoio di partenza, dal quale la pompa peristaltica prelevava il fluido e lo inviava al sonicatore. A valle di questo è stato posto un recipiente graduato, all'interno del quale veniva scaricato il fluido proveniente dal sonicatore.

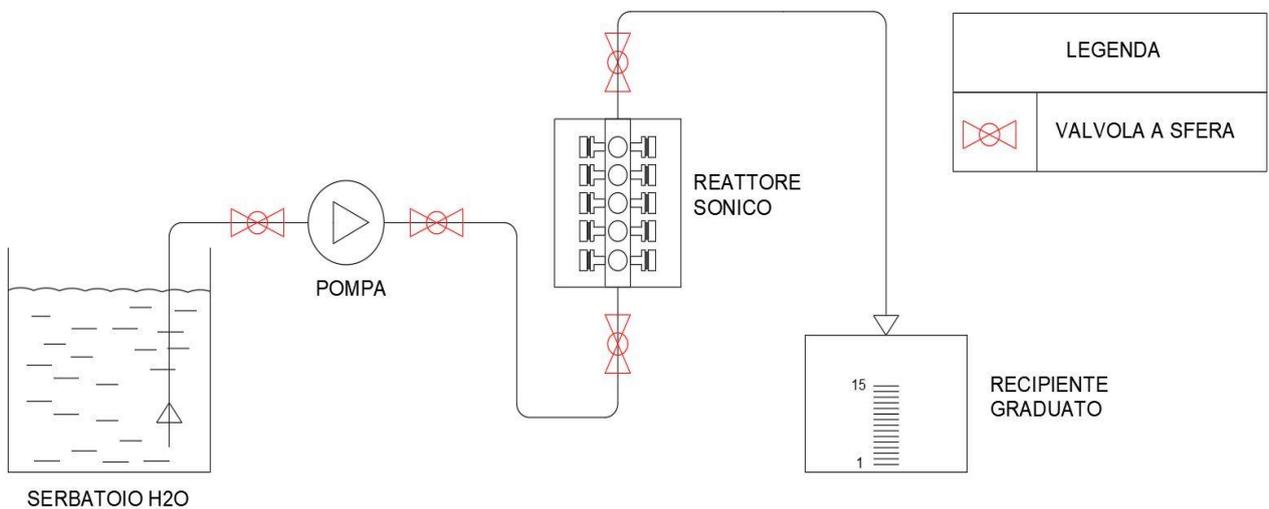


Figura 22: Schema impiantistico relativo ai test sulla pompa peristaltica

I test avevano come obiettivo quello di verificare la portata all'interno del circuito. A tal fine sono stati effettuati dei calcoli riferiti alla portata transitante all'interno del sonicatore e al tratto finale di tubazione.

Di seguito si riportano le prove effettuate, i dati raccolti ed i risultati ottenuti nei due casi:

1) Pompa alla massima potenza

Volume			SONICATORE				TUBAZIONE DI USCITA					
l	Tempo t [s]	Differenza t [s]	Portata m3/s	Velocità_son m/s	Portata m3/s	Velocità_out m/s	Portata m3/s	Velocità_out m/s	t_medio	STDEV	v_media	STDEV
5	78		6,41E-05	8,16E-03	6,41E-05	8,16E-01	6,41E-05	8,16E-01				
7	106	28	6,60E-05	8,41E-03	6,60E-05	8,41E-01	6,60E-05	8,41E-01				
8	123	17	6,50E-05	8,28E-03	6,50E-05	8,28E-01	6,50E-05	8,28E-01				
9	138	15	6,52E-05	8,30E-03	6,52E-05	8,30E-01	6,52E-05	8,30E-01				
10	155	17	6,45E-05	8,21E-03	6,45E-05	8,21E-01	6,45E-05	8,21E-01				
11	171	16	6,43E-05	8,19E-03	6,43E-05	8,19E-01	6,43E-05	8,19E-01				
12	184	13	6,52E-05	8,30E-03	6,52E-05	8,30E-01	6,52E-05	8,30E-01				
13	200	16	6,50E-05	8,28E-03	6,50E-05	8,28E-01	6,50E-05	8,28E-01				
14	215	15	6,51E-05	8,29E-03	6,51E-05	8,29E-01	6,51E-05	8,29E-01				
15	231	16	6,49E-05	8,27E-03	6,49E-05	8,27E-01	6,49E-05	8,27E-01	15,63	1,22	8,27E-03	6,57E-05

Port. Tub.		
m3/h	L/h	L/s
0,234	233,766	0,065

Tabella 4: Riempimento con pompa alla massima portata

2) Pompa a potenza dimezzata

Volume			SONICATORE				TUBAZIONE DI USCITA					
l	Tempo t [s]	Differenza t [s]	Portata m3/s	Velocità_son m/s	Portata m3/s	Velocità_out m/s	Portata m3/s	Velocità_out m/s	t_medio	STDEV	v_media	STDEV
5	143		3,50E-05	4,45E-03	3,50E-05	4,45E-01	3,50E-05	4,45E-01				
7	199	56	3,52E-05	4,48E-03	3,52E-05	4,48E-01	3,52E-05	4,48E-01				
8	225	26	3,56E-05	4,53E-03	3,56E-05	4,53E-01	3,56E-05	4,53E-01				
9	254	29	3,54E-05	4,51E-03	3,54E-05	4,51E-01	3,54E-05	4,51E-01				
10	284	30	3,52E-05	4,48E-03	3,52E-05	4,48E-01	3,52E-05	4,48E-01				
11	316	32	3,48E-05	4,43E-03	3,48E-05	4,43E-01	3,48E-05	4,43E-01				
12	347	31	3,46E-05	4,40E-03	3,46E-05	4,40E-01	3,46E-05	4,40E-01				
13	378	31	3,44E-05	4,38E-03	3,44E-05	4,38E-01	3,44E-05	4,38E-01				
14	412	34	3,40E-05	4,33E-03	3,40E-05	4,33E-01	3,40E-05	4,33E-01				
15	442	30	3,39E-05	4,32E-03	3,39E-05	4,32E-01	3,39E-05	4,32E-01	30,38	2,18	4,42E-03	7,45E-05

Port. Tub.		
m3/h	L/h	L/s
0,122	122,172	0,034

Tabella 5: Riempimento con pompa a potenza dimezzata

Utilizzando i risultati ottenuti è possibile tracciare dei grafici che consentono di visualizzare più chiaramente come l'aumento del tempo impiegato dal fluido a coprire un volume pari a 15 L sia all'incirca proporzionale alla diminuzione della portata della pompa peristaltica.

Vengono poi riportate delle inquadrature zoomate sui volumi tra 6,5 e 8,5 L per mostrare come viene visualizzata la deviazione standard valutata sul tempo.

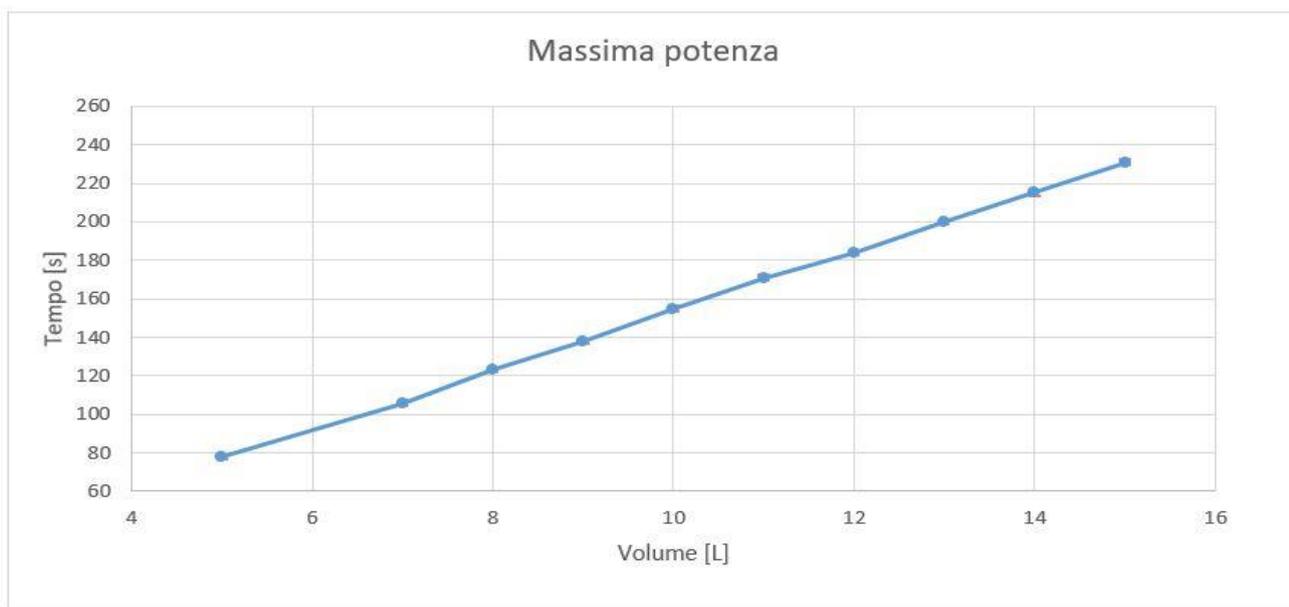


Figura 23: Test sulla portata della pompa alla massima potenza

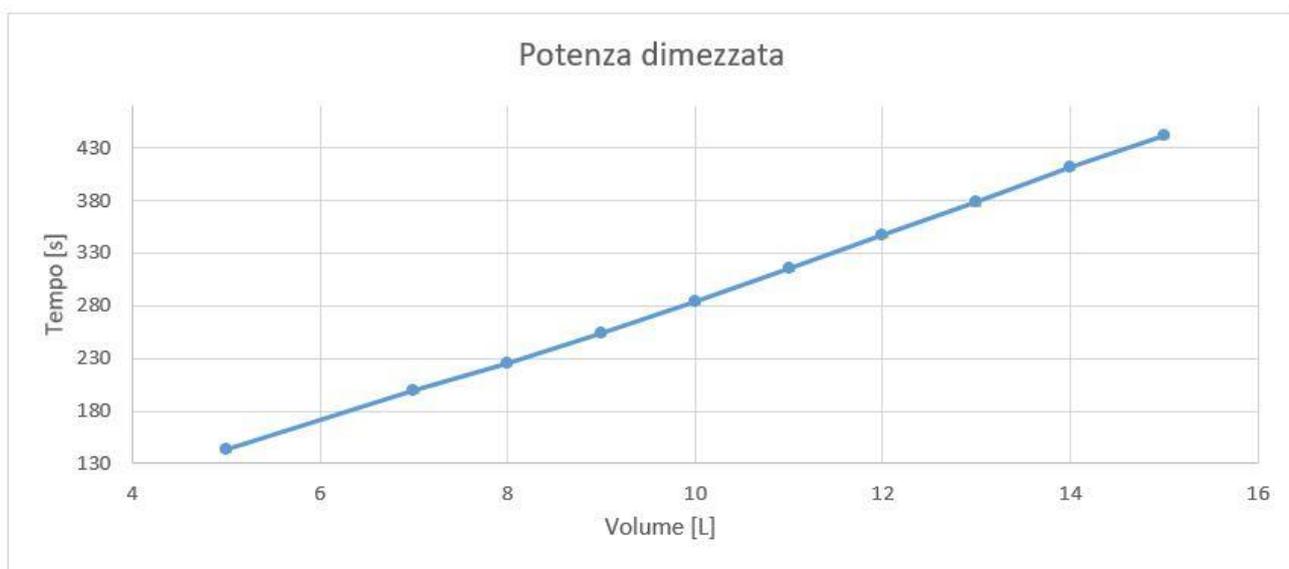


Figura 24: Test sulla pompa a potenza dimezzata

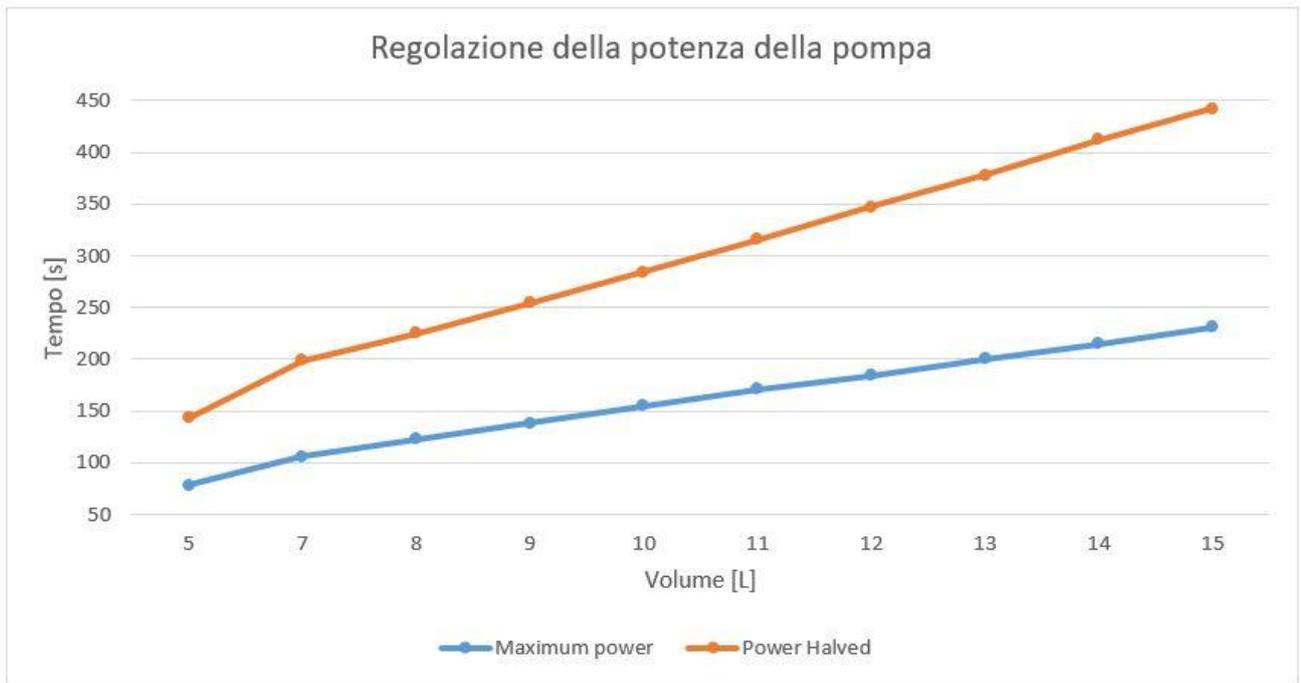


Figura 25: Confronto tra la prova idraulica con pompa a massima potenza e quella con potenza dimezzata

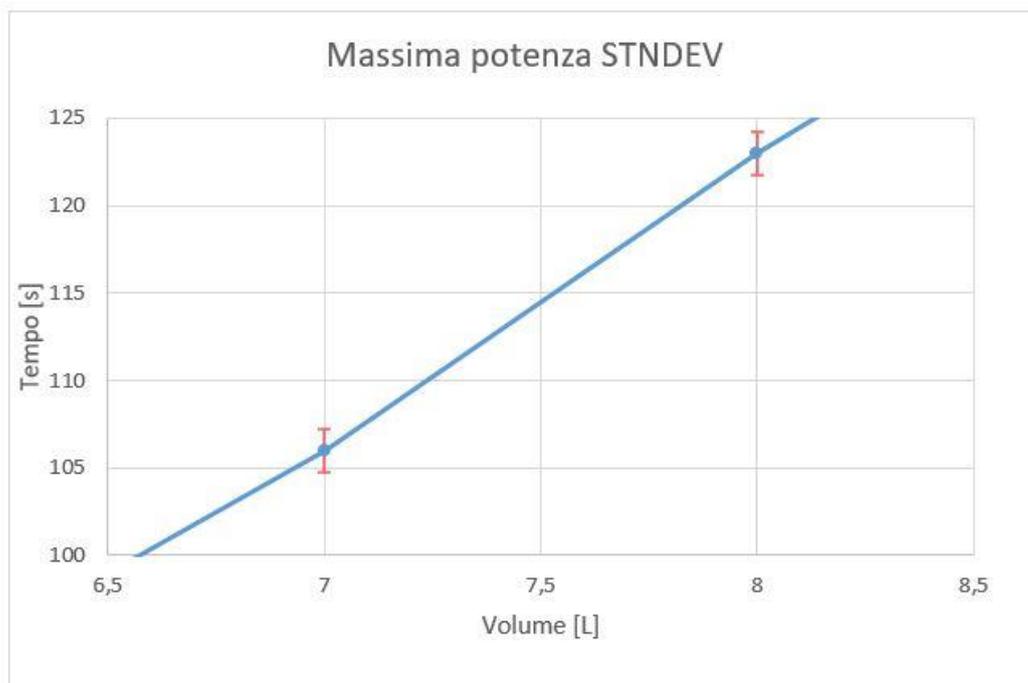


Figura 26: Deviazione standard alla massima potenza

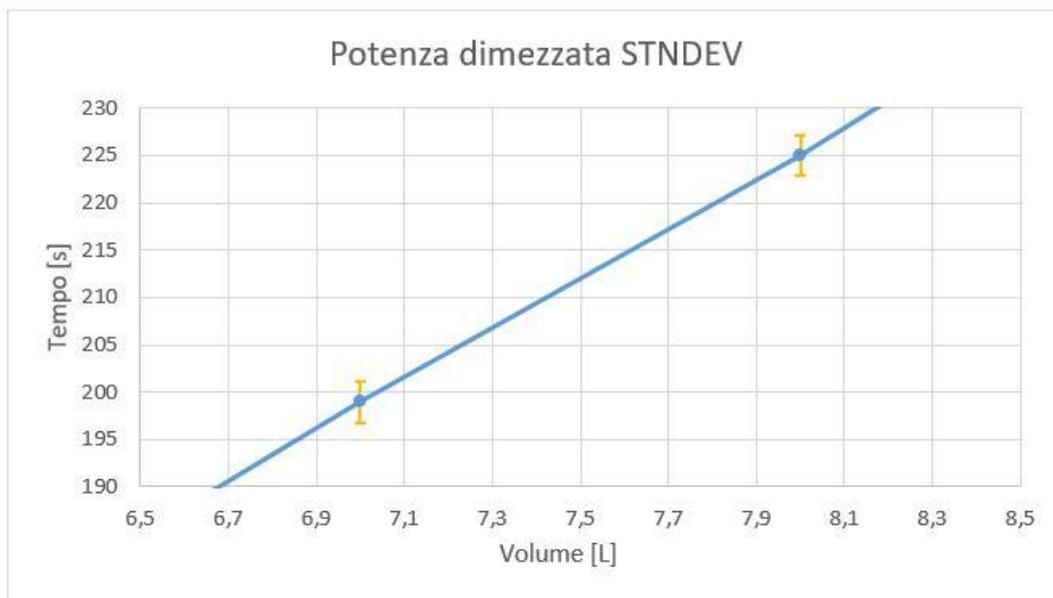


Figura 27: Deviazione standard a potenza dimezzata

### 6.3.1. Test di sonicazione

Sono stati effettuati dei test con il sonicatore, utilizzando un circuito del tutto simile a quello utilizzato per i test sulla pompa. L'unica variante riguardava il recipiente finale, trattandosi in questo caso di una normale bacinella.

Sono state utilizzate due tipologie di fluido: solo alghe (spirulina) inizialmente e una miscela alghe/fanghi successivamente.

Prima di effettuare ogni singola prova veniva prelevato un campione di fluido ed osservato al microscopio.

Ad ogni prova il fluido veniva inizialmente fatto circolare senza sosta per riempire il sonicatore e per espellere eventuale aria presente all'interno delle connessioni meccaniche.

Una volta raggiunta la stazionarietà, le valvole all'ingresso e all'uscita del sonicatore venivano chiuse, in modo tale che la sonicazione andasse a colpire sempre lo stesso volume di fluido per un tempo pari a 2 minuti (test batch).

La sonicazione avveniva ad una frequenza di 40 kHz, una tensione di 160 V circa ed una corrente di circa 9.5 A. La potenza totale era quindi di circa 1.5 kW.

Durante ogni prova si è potuto osservare un graduale aumento di temperatura, la quale variava dai 20°C iniziali ai 22°C finali, ottenendo quindi un gradiente termico di circa 1 °C/min.

Al termine della sonicazione venivano riaperte le valvole e riattivata la pompa, ed il fluido ricominciava a scorrere attraverso il circuito.

Una volta scaricato il fluido nel recipiente finale, ne venivano prelevati dei campioni, analizzati al microscopio e confrontati con il fluido di partenza.

Di seguito vengono riportati alcuni dati inerenti alla prova e vengono messi a confronto i fotogrammi visibili al microscopio delle matrici pre-trattamento e post-trattamento.

- Concentrazione spirulina: 0,6 g/L;
- Concentrazione fanghi industriali: 3÷4% di materia;
- Granulometria matrice: 0,01 cm;
- Processo batch: 2 min.

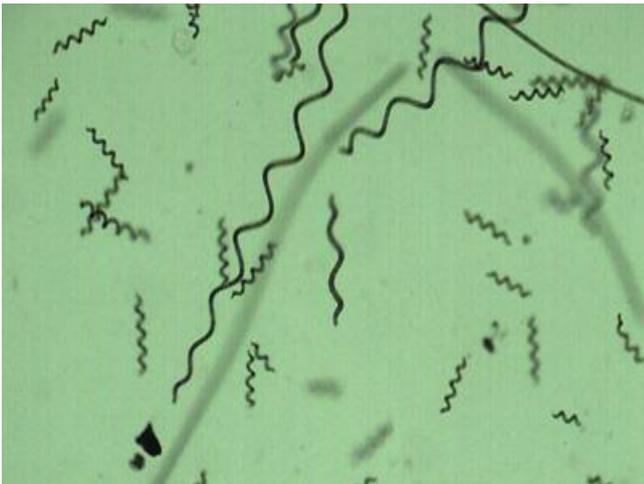


Figura 28: Spirulina pre-trattamento



Figura 31: Spirulina post-trattamento

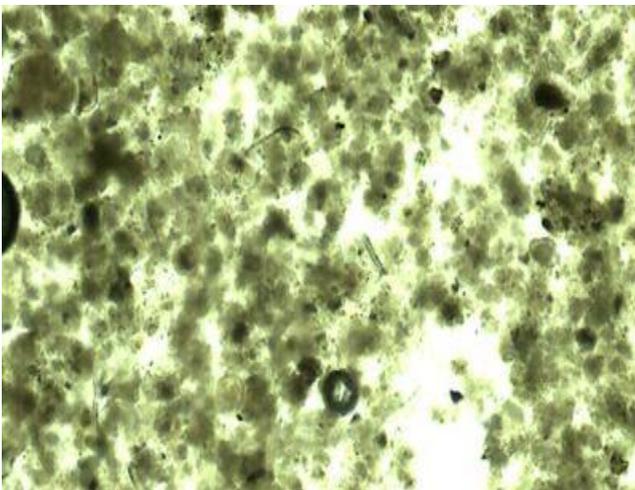


Figura 29: Fanghi tal quali pre-trattamento

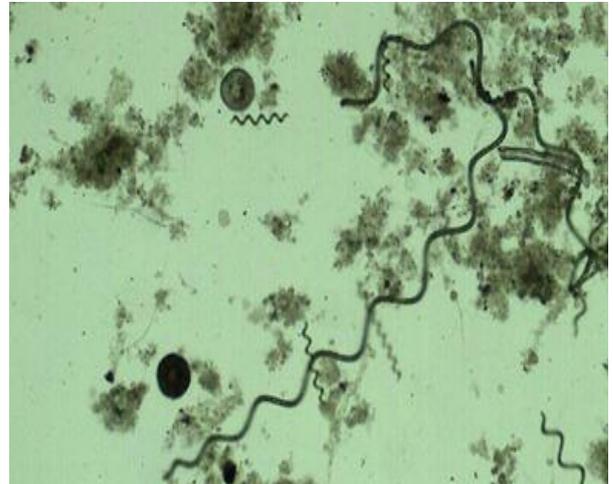


Figura 32: Fanghi e spirulina pre-trattamento

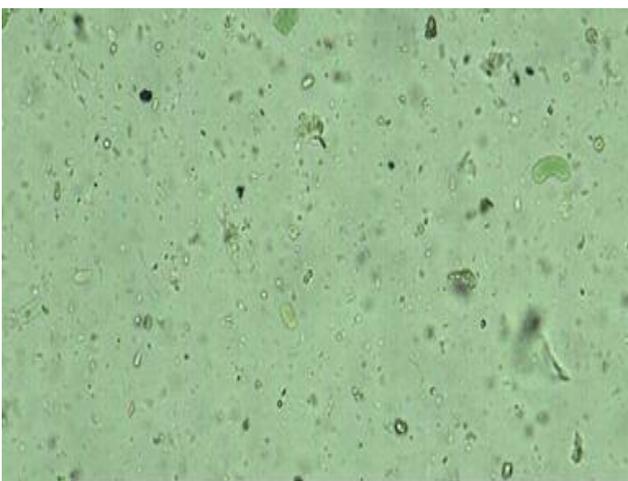


Figura 30: Fanghi e spirulina post-trattamento batch

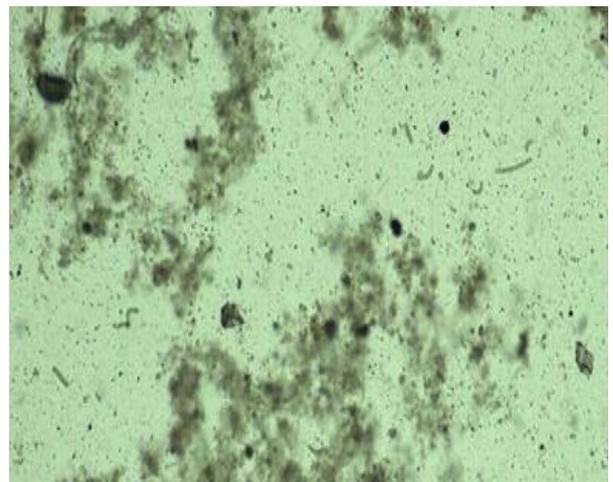


Figura 33: Fanghi e spirulina post-trattamento in continuo

Dal confronto tra le figure 28 e 31 è ben visibile la rottura quasi totale dei tricomi e delle cellule. Nelle figure 30 e 32 si nota la rottura quasi totale dei tricomi e delle cellule delle alghe, nonché la rottura dei flocculi del fango.

Confrontando infine le figure 32 e 33 si osserva la rottura limitata dei tricomi e delle cellule della spirulina, e la rottura parziale dei flocculi del fango.

Nel complesso si può concludere che gli ultrasuoni hanno un effetto distruttivo decisamente soddisfacente, che può essere sfruttato per accelerare i processi di digestione anaerobica.

#### 6.4. Secondo test sulla pompa peristaltica: potenziamento della pompa

Alla luce di quanto emerso nel paragrafo 6.3. si è deciso di ripetere i test ed effettuarne degli altri dopo aver potenziato la pompa per aumentarne la portata. Per raggiungere l'obiettivo si è agito meccanicamente sulle parti mobili della pompa, e si è fatto in modo che entrambe entrassero in contatto con il tubo deformabile, all'interno del quale scorre il fluido.

Lo schema circuitale è lo stesso utilizzato per il primo test sulla pompa peristaltica. I risultati ottenuti sono stati i seguenti:

PROVA	PORTATA		
	m <sup>3</sup> /h	L/h	L/s
RIEMPIMENTO CON POMPA ALLA PORTATA MASSIMA	0,545	545	0,151
RIEMPIMENTO CON POMPA ALLA PORTATA MINIMA	0,054	54	0,015
SVUOTAMENTO CON POMPA ALLA PORTATA MASSIMA	0,474	474	0,132
RIEMPIMENTO CON POMPA ALLA PORTATA MASSIMA E SONICAZIONE CON f=20 kHz	0,500	500	0,139
RIEMPIMENTO CON POMPA ALLA PORTATA MASSIMA E SONICAZIONE CON f=40 kHz	0,535	535	0,149
RIEMPIMENTO CON POMPA A PORTATA DIMEZZATA E SONICAZIONE CON f=20 kHz	0,273	273	0,076

Tabella 6: Portate risultanti della pompa potenziata

Dai risultati ottenuti si nota come l'utilizzo degli ultrasuoni alla frequenza di 20 kHz rallenta il transito del flusso di acqua, diminuendo quindi la portata della pompa.

Viceversa l'uso di ultrasuoni alla frequenza di 40 kHz provoca variazioni meno importanti di portata. Questo perché, sopra una certa soglia, il potere disgregativo degli ultrasuoni si riduce.

Di seguito si riporta un grafico in cui viene confrontata la portata massima della pompa senza l'influenza degli ultrasuoni e con l'influenza degli ultrasuoni, sia a 20 kHz che 40 kHz.

Più la curva è bassa, maggiore è la portata della pompa.

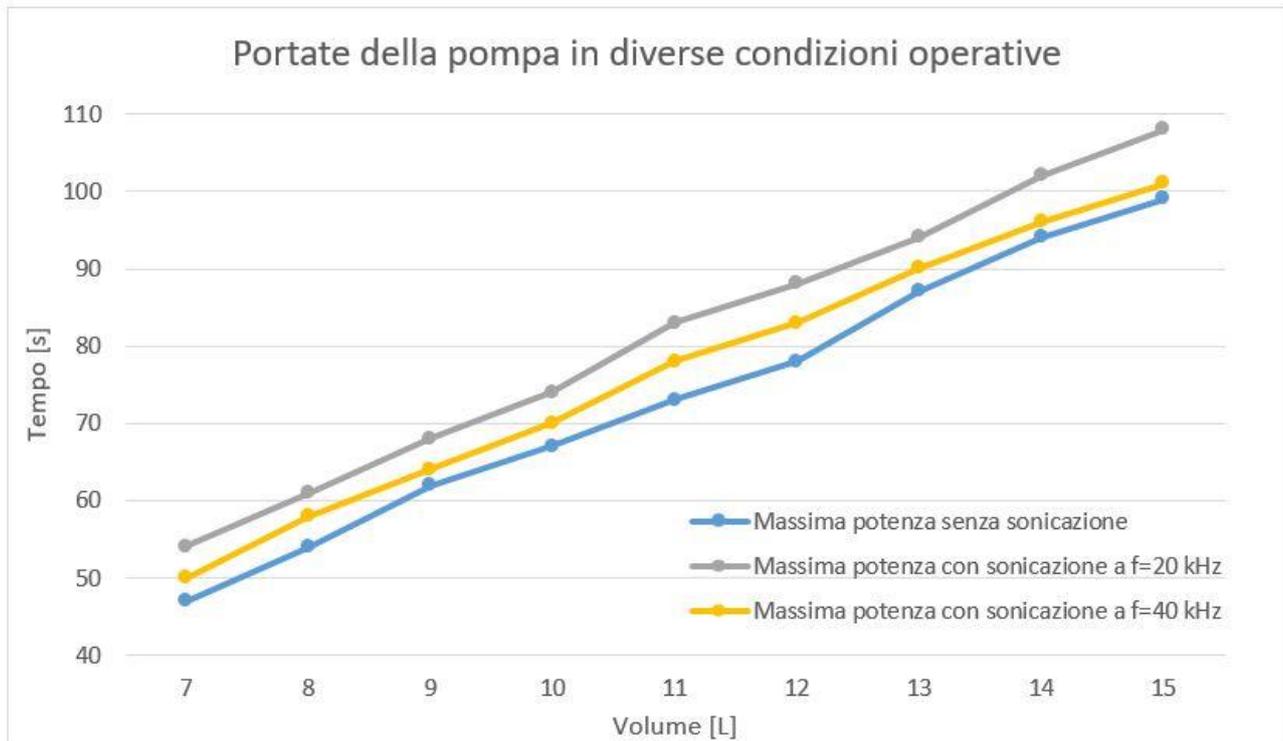


Figura 34: Confronto tra la portata massima della pompa senza l'influenza degli ultrasuoni (blu) con la portata massima della pompa sotto effetto di ultrasuoni a 20 kHz (grigio) e 40 kHz (giallo)

### 6.5. Test sulla solubilizzazione della CO<sub>2</sub> in acqua

Come prova iniziale sulla miscelazione di gas in un liquido si è voluto testare l'influenza dell'anidride carbonica su una soluzione acquosa, tenendo controllato il valore del pH della soluzione stessa.

Dalla letteratura si sa che la CO<sub>2</sub> sciolta in H<sub>2</sub>O origina acido carbonico (H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), ossia un acido debole che fa diminuire il pH della soluzione.

Vi sono dei parametri che influiscono sulla solubilità di un gas in un liquido, e sono pressione e temperatura: un aumento di pressione tende ad aumentarne la solubilità, mentre un aumento di temperatura ne provoca la diminuzione.

Grazie alla legge di Henry è noto che, se la temperatura viene mantenuta costante, la solubilità di un gas che si scioglie in un volume di solvente è proporzionale alla pressione parziale del gas in equilibrio con la soluzione.

In formula:

$$[gas] = K \cdot P_{gas}$$

ove:

**[gas]** concentrazione del gas sulla fase liquida (espresso solitamente in molarità o frazione molare);

$K$  costante di proporzionalità, è funzione della natura del gas o della natura del solvente o della temperatura;

$P_{gas}$  pressione parziale del gas sopra la soluzione, espresso in Torr o mmHg.

Durante le nostre prove si è proceduto a mantenere costante la pressione (a 2,5 bar) con cui il biossido di carbonio veniva erogato e fatto entrare in soluzione con l'acqua.

Le prove effettuate sono state due.

Nella prima prova si è verificata la variazione del pH nella miscela gas-liquido senza farla passare attraverso il reattore ad ultrasuoni.

Durante la seconda, dopo aver insufflato CO<sub>2</sub> in H<sub>2</sub>O, si è proceduto a far passare la miscela gas-liquido attraverso il reattore ad ultrasuoni, operante alla frequenza di 20 kHz.

Per entrambe le prove i dati sono stati raccolti ad intervalli di 15 secondi, per un tempo complessivo di 5 minuti.

I risultati ottenuti sono i seguenti:

1) Variazione del pH in una soluzione acquosa, dovuto ad introduzione di CO<sub>2</sub> in H<sub>2</sub>O

CO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O		
t [s]	pH	T [°C]
0	7,41	9,9
15	7,30	10,3
30	7,20	10,4
45	7,05	10,5
60	6,90	10,6
75	6,70	10,7
90	6,53	10,8
105	6,37	10,8
120	6,26	10,9
135	6,14	11,0
150	6,06	11,1
165	6,00	11,1
180	5,94	11,2
195	5,87	11,2
210	5,84	11,3
225	5,78	11,3
240	5,74	11,4
255	5,71	11,4
270	5,68	11,5
285	5,64	11,5
300	5,62	11,5

Tabella 7: Variazione del pH di una soluzione acquosa a causa dell'introduzione di CO<sub>2</sub>

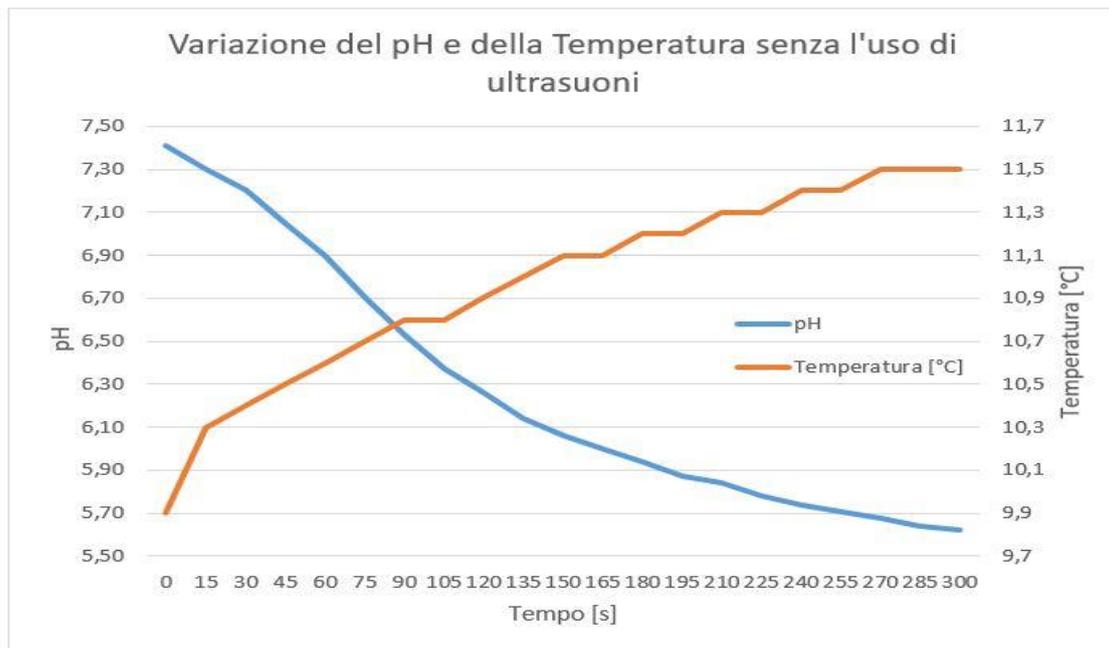


Figura 35: Variazione del pH di una soluzione acquosa a causa dell'introduzione di CO<sub>2</sub>

2) Variazione del pH in una soluzione acquosa, dovuto ad introduzione di CO<sub>2</sub> in H<sub>2</sub>O, con miscela gas-liquido sottoposta all'azione di ultrasuoni alla frequenza di 20 kHz.

CO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O + sonicazione 20 kHz		
t [s]	pH	T [°C]
0	7,38	9,9
15	7,15	10,1
30	6,92	10,3
45	6,78	10,4
60	6,65	10,5
75	6,54	10,6
90	6,42	10,7
105	6,32	10,8
120	6,24	10,9
135	6,19	11,0
150	6,13	11,1
165	6,06	11,2
180	6,02	11,3
195	5,98	11,4
210	5,96	11,5
225	5,93	11,6
240	5,90	11,7
255	5,88	11,8
270	5,86	11,9
285	5,84	12,0
300	5,82	12,1

Tabella 8: Variazione del pH e della temperatura di una soluzione acquosa dovuta all'introduzione di CO<sub>2</sub> ed al transito attraverso il reattore ad ultrasuoni operante a 20 kHz

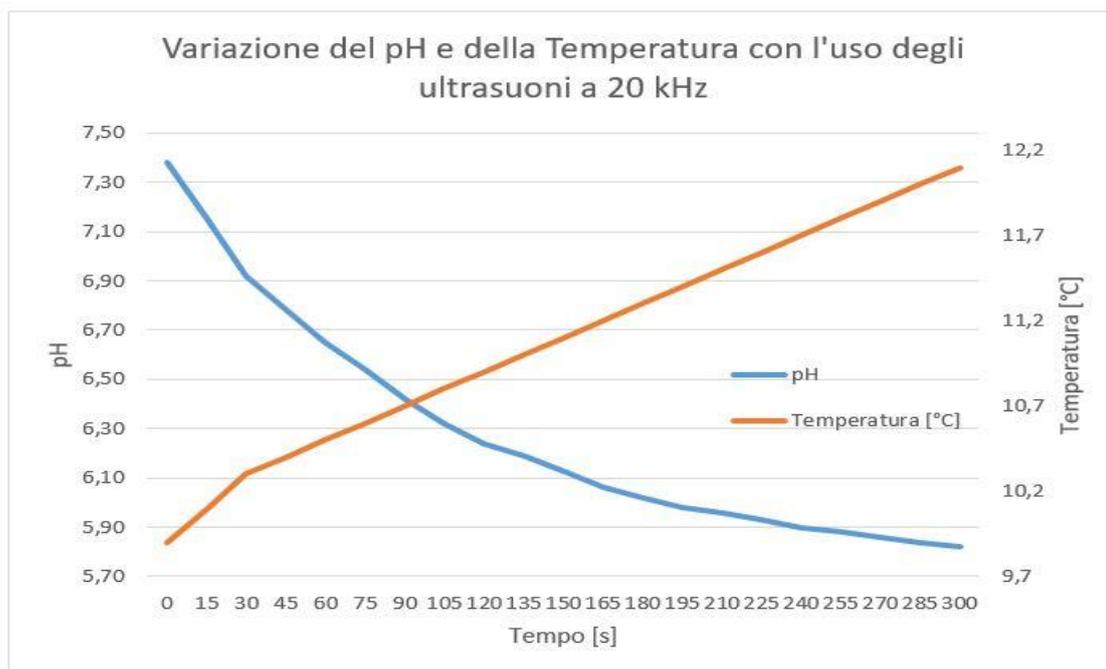


Figura 36: Variazione del pH e della temperatura di una soluzione acquosa dovuta all'introduzione di CO<sub>2</sub> ed al transito attraverso il reattore ad ultrasuoni operante a 20 kHz

Confrontando le tabelle si può notare che, partendo da condizioni iniziali pressoché analoghe, il comportamento del pH varia.

Con l'effetto degli ultrasuoni, nel primo minuto, si nota diminuzione del pH molto più rapida, mentre, dopo due minuti, i valori sono praticamente i medesimi per le due prove, compreso il dato riguardante la temperatura.

Dai quattro minuti in poi si può notare come l'influenza degli ultrasuoni rallenti effettivamente la velocità con cui il pH della soluzione decresce, mentre l'incremento di temperatura comincia ad essere più evidente, anche se di pochi decimi di grado centigrado.

A queste prove è stato dato un seguito, arrivando fino a 10 minuti complessivi di rilevamento dei dati.

Alla prima prova è stata apportata una modifica. Al termine dei primi cinque minuti sono infatti stati attivati gli ultrasuoni, per poter vedere quanto essi andassero ad influire sulla temperatura e sul pH della soluzione. Questa operazione verrà di seguito riportata come prova 3.

La seconda prova, riguardante l'effetto degli ultrasuoni applicati fin dall'inizio alla miscela di acqua ed anidride carbonica, è proseguita quindi per altri cinque minuti oltre a quelli riportati in precedenza. I dati raccolti sono sotto riportati come prova 4.

3) Proseguo della prova 1, con attivazione degli ultrasuoni a frequenza di 20 kHz.

prova 3		
t [s]	pH	T [°C]
0	5,62	11,5
15	5,59	11,6
30	5,57	11,7
45	5,54	11,8
60	5,51	11,9
75	5,49	12,0
90	5,47	12,1
105	5,45	12,2
120	5,43	12,4
135	5,43	12,4
150	5,42	12,6
165	5,41	12,7
180	5,40	12,8
195	5,39	13,0
210	5,38	13,1
225	5,38	13,2
240	5,37	13,3
255	5,36	13,4
270	5,35	13,6
285	5,35	13,7
300	5,34	13,8

Tabella 9: Proseguo della prova 1; variazione del pH e della temperatura di una soluzione acquosa dovuta all'introduzione di CO<sub>2</sub> ed al transito per 5 minuti attraverso il reattore ad ultrasuoni operante a 20 kHz

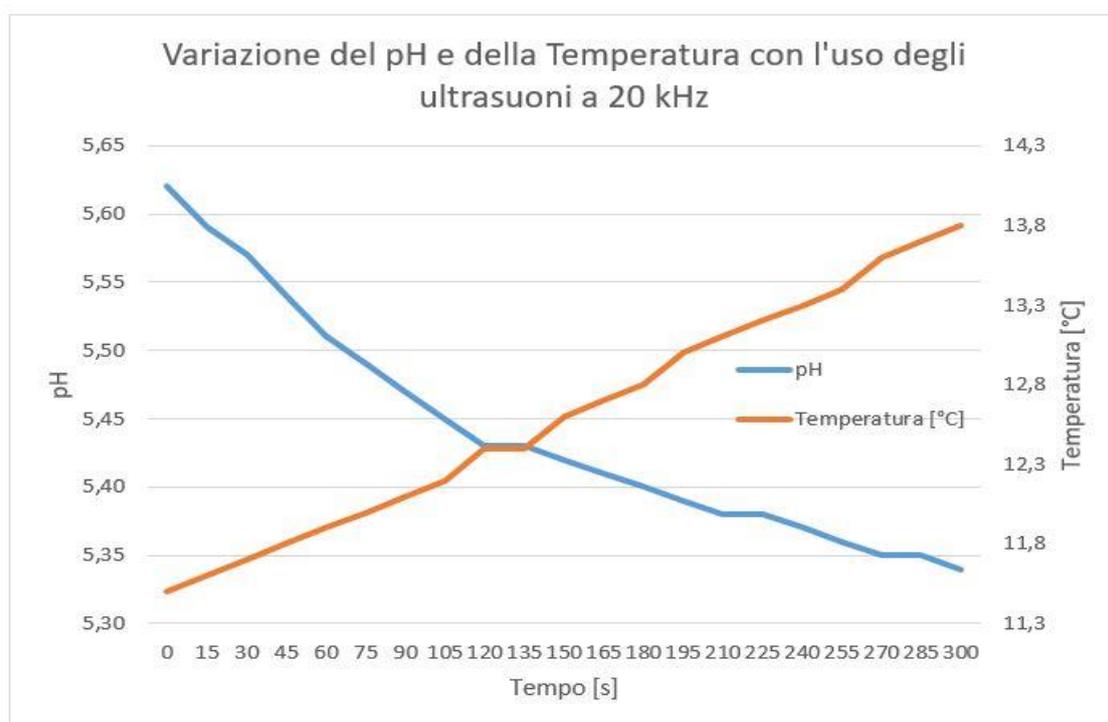


Figura 37: Proseguo della prova 1; variazione del pH e della temperatura di una soluzione acquosa dovuta all'introduzione di CO<sub>2</sub> ed al transito per 5 minuti attraverso il reattore ad ultrasuoni operante a 20 kHz

4) Proseguo della prova 2.

prova 4		
t [s]	pH	T [°C]
0	5,82	12,1
15	5,80	12,2
30	5,79	12,4
45	5,78	12,5
60	5,77	12,6
75	5,75	12,7
90	5,74	12,8
105	5,72	12,8
120	5,72	13,0
135	5,70	13,1
150	5,70	13,2
165	5,69	13,3
180	5,68	13,4
195	5,67	13,4
210	5,66	13,5
225	5,66	13,6
240	5,65	13,7
255	5,65	13,7
270	5,64	13,8
285	5,63	13,9
300	5,63	14,0

Tabella 10: Proseguo della prova 2; proseguo della prova 1; variazione del pH e della temperatura di una soluzione acquosa dovuta all'introduzione di CO<sub>2</sub> ed al transito per 10 minuti attraverso il reattore ad ultrasuoni operante a 20 kHz

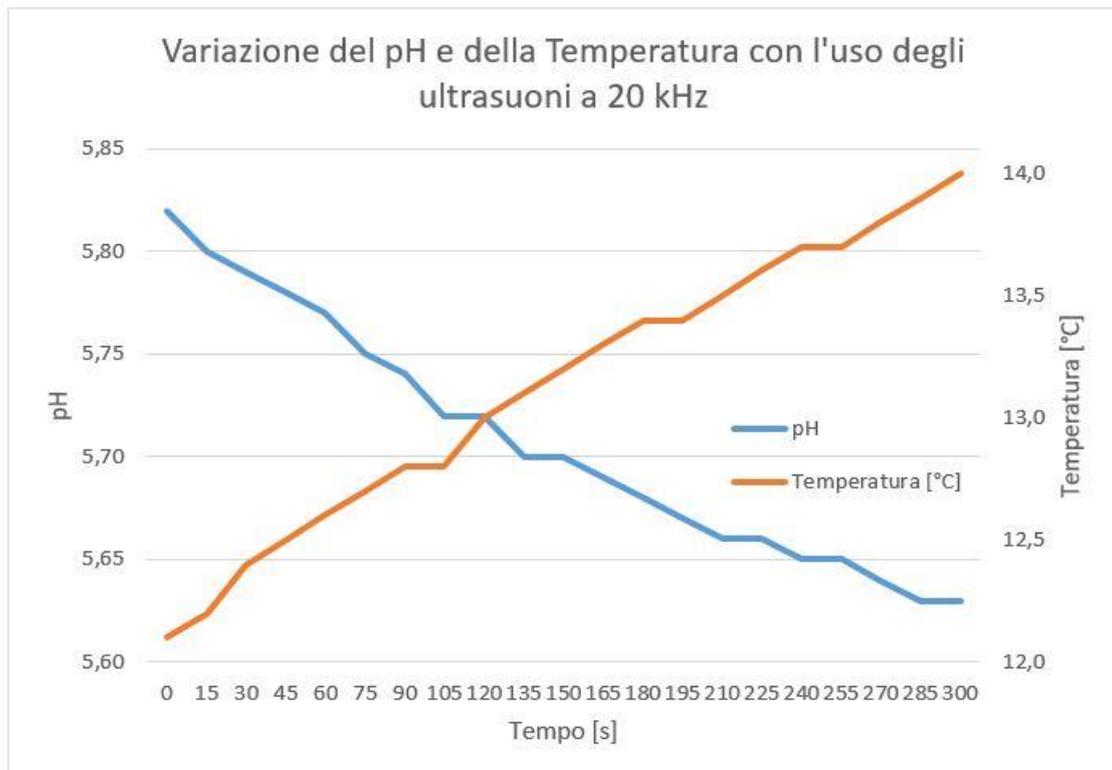


Figura 38: Proseguo della prova 2; proseguo della prova 1; variazione del pH e della temperatura di una soluzione acquosa dovuta all'introduzione di CO<sub>2</sub> ed al transito per 10 minuti attraverso il reattore ad ultrasuoni operante a 20 kHz

Confrontando queste ultime due prove si nota che l'attivazione degli ultrasuoni ha un buon impatto se attivata dopo un certo intervallo di tempo, provocando anche un incremento di temperatura leggermente maggiore. Si nota infatti che la variazione di temperatura negli ultimi cinque minuti di test è stato di 2,3°C nella prova 3, e 1,7°C nella prova 4.

Dai grafici conclusivi (figure 39 e 40) si osserva che anche la diminuzione del pH è stata maggiore di circa un decimo sulla prova 3.

Si ritiene che la motivazione di questa differenza di comportamento sia dovuta ai seguenti fattori:

- L'attivazione degli ultrasuoni provoca una turbolenza nella miscela. Aver attivato gli ultrasuoni fin dall'inizio (prova 2 con proseguo nella prova 4) probabilmente non ha permesso alla CO<sub>2</sub> di dissolversi completamente nell'acqua, riducendo così il suo intervento sul pH della soluzione;
- L'incremento di temperatura non è elevato in entrambi i casi, a causa della laminazione che subisce la CO<sub>2</sub>. Essa infatti, viene prelevata da una bombola, all'interno della quale si trova in fase liquida a circa 55 bar e 20°C. Prelevando la CO<sub>2</sub> dalla bombola di gas con un riduttore di pressione che opera a meno di 4 bar, si ottiene CO<sub>2</sub> gassosa. Quando la CO<sub>2</sub> viene improvvisamente depressurizzata durante il prelievo, essa si raffredda intensamente (laminazione). Miscelandosi poi con l'acqua, ne provoca una diminuzione di temperatura. Perciò la miscela CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O entra nel reattore ad una temperatura inferiore a quella dell'acqua prelevata dal serbatoio di partenza.

Altro aspetto molto importante da considerare è il fatto che le prove sono state effettuate con ricircolo, in modo da considerare sempre lo stesso volume di liquido (15 litri). La temperatura misurata ogni 15 secondi era quindi quella relativa al volume di liquido contenuto dal serbatoio e non direttamente quella del liquido in uscita dal reattore ad ultrasuoni.

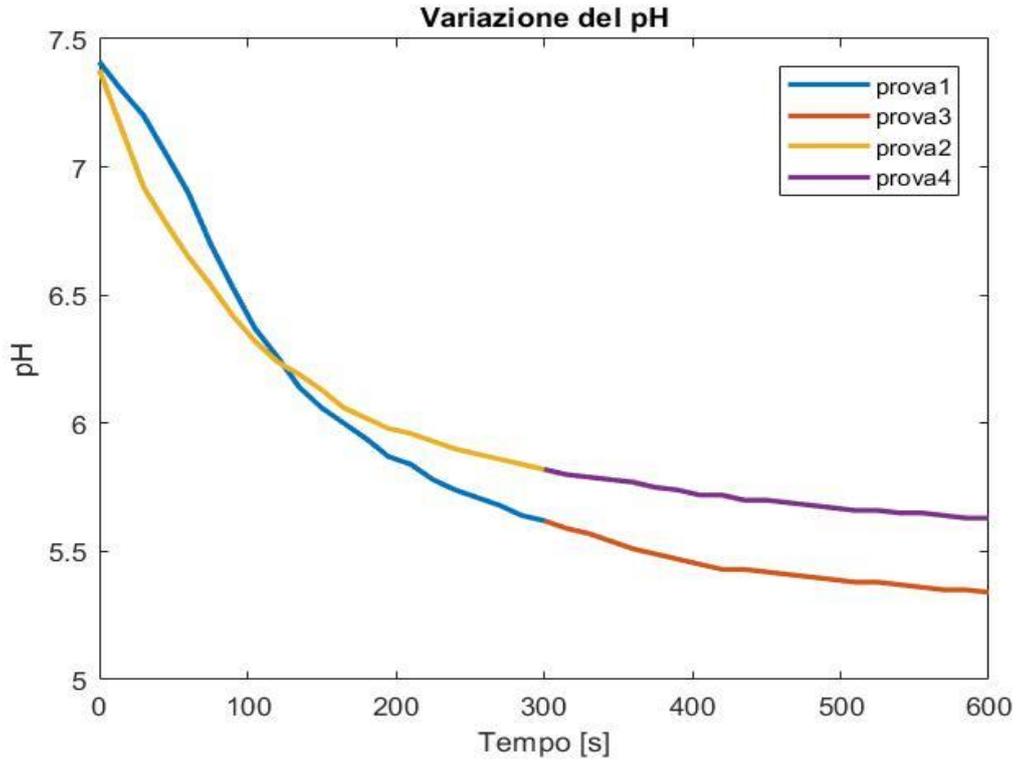


Figura 39: variazione complessiva del pH durante le varie prove

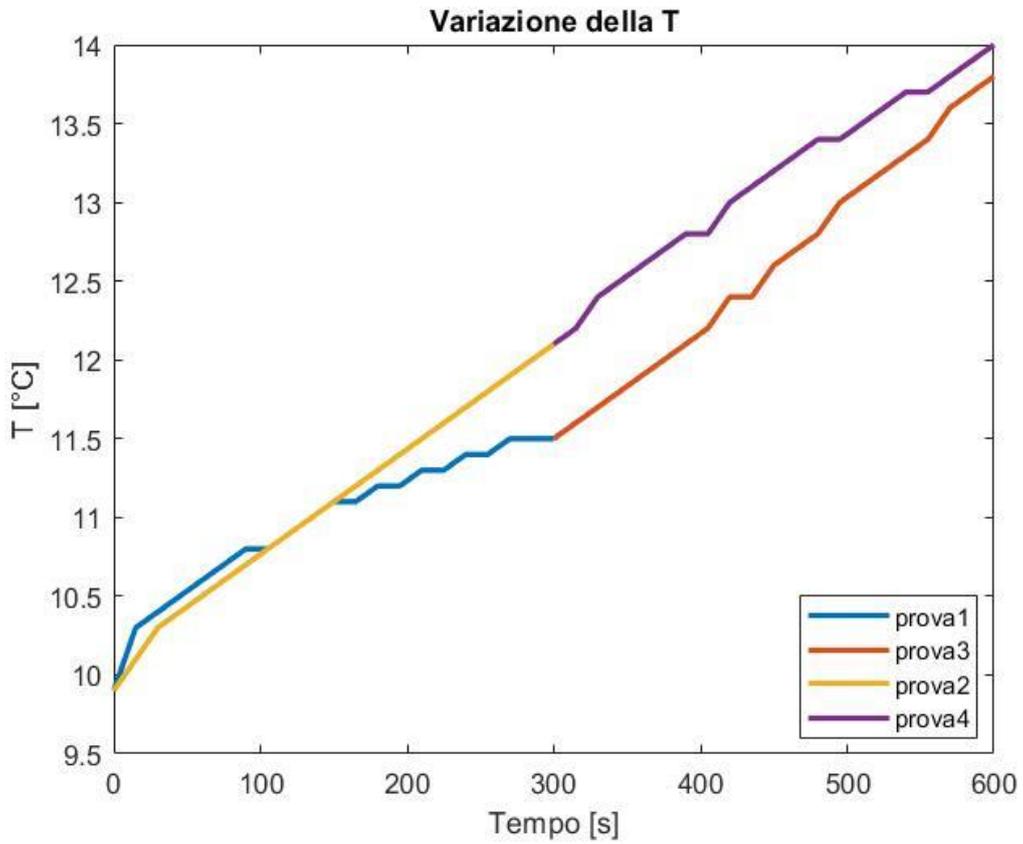


Figura 40: variazione complessiva della Temperatura durante le varie prove

## 6.6. Interazione tra $N-NH_4^+$ e $CO_2$ in diverse condizioni operative

La prova in questione è stata effettuata con l'obiettivo di valutare se effettivamente la quantità di ammonio ( $N-NH_4^+$ ), in soluzione acquosa varia se sottoposta all'azione della  $CO_2$ .

A livello teorico infatti, l'anidride carbonica, se fatta reagire con l'ammoniaca, dovrebbe portare alla riduzione di quest'ultima.

Si intuisce quindi che il motivo per cui tale prova è stata pensata riguarda il possibile sfruttamento del biossido di carbonio che può essere ottenuto separandolo dai reflui gassosi.

Per questo test sono stati inseriti 25 ml di ammonio all'interno di un serbatoio contenente 15 l di acqua.

Le macchine e gli strumenti utilizzati sono stati i seguenti:

- Pompa peristaltica con portata di circa 4,5 l/min;
- Reattore ad ultrasuoni operante a frequenza di 20 kHz e potenza di circa 2,5 kW;
- Piaccametro;
- Spettrofotometro;
- Bombola di  $CO_2$ .

Sono state effettuate quattro prove, ognuna differente dalle altre:

1) Miscelazione manuale dei 25 ml di  $N-NH_4^+$  in 15 litri di acqua a 25°C.

Dopo aver preparato la soluzione e mescolato affinché l'ammoniaca si dissolvesse in modo uniforme, è stato prelevato un campione della soluzione ed è stato analizzato attraverso lo spettrofotometro, per valutare a quanto ammontava la concentrazione di azoto nell'ammonio.

2) Sonicazione della soluzione preparata al punto 1.

La soluzione di ammonio ed acqua è stata fatta passare, utilizzando la pompa peristaltica, attraverso il reattore ad ultrasuoni operativo a 20 kHz.

Si è deciso di prelevare un campione di soluzione a valle del reattore e di ripetere la misurazione attraverso lo spettrofotometro, per valutare se il solo utilizzo degli ultrasuoni generasse variazioni nella composizione della miscela;

3) Ricircolo della soluzione preparata al punto 1, iniettando  $CO_2$  a monte del reattore ad ultrasuoni.

Si è proceduto con operare un ricircolo della miscela acqua-ammonio in un circuito chiuso così costituito: serbatoio, pompa, reattore.

A monte del reattore, attraverso un raccordo a T, è stata introdotta nella soluzione anche l'anidride carbonica proveniente da una bombola con portata di 2,5 l/min ed una pressione di poco inferiore a 4 bar.

Il reattore ad ultrasuoni, in questa fase, è stato disattivato.

L'obiettivo consisteva nel valutare se effettivamente la CO<sub>2</sub> fosse in grado di ridurre l'ammonio azotato presente in soluzione.

4) Ricircolo della soluzione di cui al punto 3, attraverso il reattore ad ultrasuoni attivo

La soluzione consistente di acqua-ammoniaca-diossido di carbonio è stata fatta passare attraverso il reattore ad ultrasuoni attivo alla frequenza di 20 kHz e potenza di 2,5 kW.

Anche in questo caso, al termine della prova è stato prelevato un campione ed analizzato con l'ausilio dello spettrofotometro per valutare l'effetto della sonicazione sulla miscela.

I risultati ottenuti, riguardanti pH e concentrazione di ione ammonio nella soluzione, sono stati i seguenti:

<b>Prova</b>	<b>pH</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Concentrazione (mg/l)</b>
1	10.40	25	50
2	10.40	25	50
3	9.30	19	31
4	6.40	19	40

Tabella 11: Valori di pH, temperatura e concentrazione dei campioni prelevati durante la prova

A livello teorico è importante tenere presente che ammoniaca (NH<sub>3</sub>) ed ammonio (N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) sono due forme diverse dell'azoto. Ed è importante tenere in considerazione che l'NH<sub>3</sub> non ionizzato può essere pericoloso per gli organismi acquatici, mentre l'ammonio ionizzato è sostanzialmente innocuo.

La relazione che intercorre tra esse è controllata dalla seguente equazione chimica:



Quando il pH è acido, la reazione è diretta verso destra (presenza di ioni ammonio), mentre quando è basico è diretta verso sinistra (presenza di ammoniaca).

In generale, ad una temperatura prossima a quella ambiente, per pH inferiore a 6, la proporzione tra ammonio-N più ammoniaca-N sotto forma di  $\text{NH}_3$  è molto bassa, mentre quella sotto forma di  $\text{N-NH}_4^+$  è molto alta.

Ad un pH di circa 8 la proporzione di  $\text{NH}_3$  è minore o al massimo uguale al 10%, mentre per un pH di poco superiore a 9 tale proporzione si avvicina al 50%.

In sintesi, per bassi livelli di temperatura e pH l'attività di  $\text{N-NH}_4^+$  è molto più elevata di quella dell' $\text{NH}_3$ .

Attraverso un metodo indiretto si è andati ad identificare l'aumento della concentrazione di  $\text{CO}_2$  in un fluido dovuta a sonicazione.

Confrontando le prime due prove si nota che l'effetto degli ultrasuoni non ha portato ad alcun cambiamento dei parametri analizzati.

Insufflando  $\text{CO}_2$  senza l'utilizzo degli ultrasuoni, il pH si è stabilizzato a 9,3, con una percentuale di ione ammonio presente intorno al 31%.

Il risultato si è invertito quando è stata applicata la sonicazione del fluido, ottenendo un pH di 6,4, grazie alla maggior capacità di dissoluzione, come acido carbonico, del biossido di carbonio. In relazione a questo fatto, la presenza di ione ammonio è aumentata, raggiungendo la quota del 40%.

Ciò dimostra che l'effetto degli ultrasuoni consente all'ammonio di essere più solubile in acqua.

## **7. Complicazioni riscontrate e metodi di misura della concentrazione di idrogeno in soluzione acquosa**

Nel capitolo 4 è stata descritta la tecnologia P2G e sono stati individuati i vantaggi che, grazie alla sua applicazione, si possono ottenere.

Durante il periodo di prove effettuato presso il GPL di Fusina, sono state riscontrate difficoltà di vario aspetto, dal malfunzionamento di qualche strumento, passando per il guasto di qualche macchinario, e terminando con problemi di tipo teorico prima che pratico.

Tra i guasti più importanti va menzionato sicuramente quello riguardante il reattore ad ultrasuoni, fatto che ha causato la sua indisponibilità per circa 10 giorni.

Il problema maggiore in cui ci si è imbattuti è stato però a livello teorico.

Tra le prove che si vogliono effettuare, al fine di verificare il corretto funzionamento dell'impianto pilota Phoenix P2G, ce n'è una che riguarda lo studio dell'aumento della concentrazione della miscela gassosa costituita da idrogeno e anidride carbonica in acqua, grazie all'applicazione degli ultrasuoni.

La complicazione riguarda il metodo di misura della concentrazione di idrogeno in un liquido a valle del reattore ad ultrasuoni.

Sono state fatte numerose ricerche e, attualmente, sembrerebbe si stia andando verso la definizione di una soluzione.

All'interno di questo capitolo si riportano quindi le metodologie per la misura della concentrazione di idrogeno in un liquido ricavate da letteratura, e si cercherà di confrontarle al fine di individuare il criterio che risulta maggiormente vantaggioso nel nostro caso, sia a livello di accuratezza del risultato finale, sia a livello economico.

La maggior parte delle prove ricavabili dalla letteratura è stata effettuata sulla misurazione della concentrazione di idrogeno nelle acque sotterranee, ma i metodi utilizzati possono essere implementati anche per il nostro obiettivo.

## 7.1. Stripping delle bolle e gas-cromatografia

Il metodo dello stripping delle bolle, raccomandato da Wiedemeier et al (1998), è emerso come il metodo prevalentemente utilizzato in assoluto.

L'idrogeno viene estratto dalle acque sotterranee, mediante stripping e come bolla di gas, in un bulbo di campionamento.

A portate comprese tra 400 e 700 mL/min, da una bolla di gas di circa 20 mL, in 20 minuti, vengono rimossi da 3 a 5 mL, e vengono analizzati mediante gascromatografia con rilevamento del gas.

Tra le prove sperimentali più accreditate vi sono quelle condotte da Marcus D. Alter, Martin Steiof, 2005 [21] e U. Dorgerloh et al., 2010 [22].

I primi hanno studiato un metodo a bulbo modificato che consente un campionamento più rapido dell'idrogeno disciolto nelle acque sotterranee, riducendo al minimo possibili interpretazioni errate e la possibilità di sottostimare la concentrazione di idrogeno.

In questo esperimento, una bottiglia di vetro da 10 L è stata riempita con 7,56 L di acqua deionizzata, contenente fosfato trisodico dodecaidrato e 4,45 L di elio. Il volume totale del liquido, comprese le provette ed il bulbo di campionamento, era di circa 8 L.

È stato poi aggiunto una quantità di idrogeno  $H_2$  pari a 491 ppmv (parti per milione in volume) per ottenere una concentrazione gassosa di 2 ppmv o 5 ppmv, corrispondente a 1,6 nM o 3,9 nM a 20°C e 1013 hPa.

Lo scopo di iniettare  $H_2$  nello spazio di testa era di fornire una concentrazione stabile su una serie di esperimenti.

La circolazione del gas era guidata da una pompa peristaltica. Il gas è stato fatto ricircolare per diverse ore prima delle prove di estrazione, al fine di ottenere condizioni di equilibrio.

Lo schema impiantistico appena descritto è riportato in figura 39, in cui si nota il bulbo di campionamento del gas (da 250 mL) appena a valle di una pompa peristaltica.

L'idrogeno è poi stato estratto usando il metodo dello stripping delle bolle alle due concentrazioni sopra riportate.

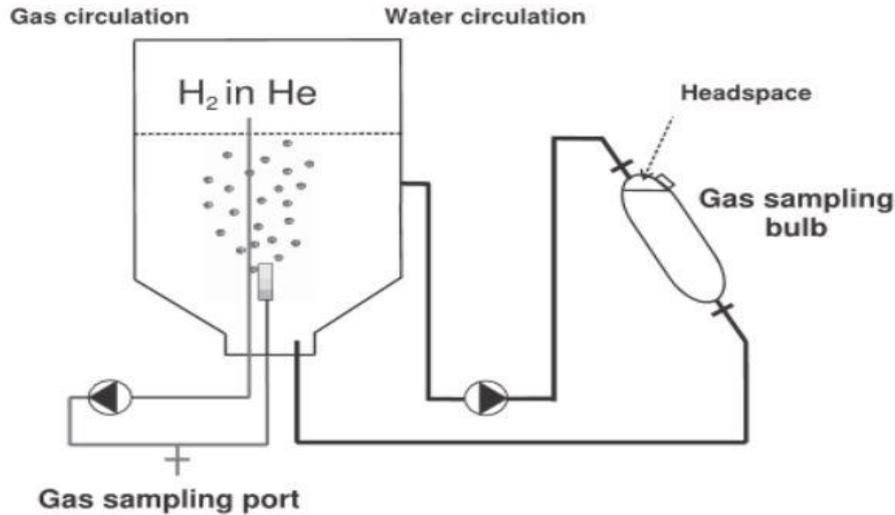


Figura 41: Apparato sperimentale per l'ottimizzazione dell'acquisizione della concentrazione di idrogeno in un liquido [21]

Il metodo in questione offre vantaggi in siti in cui le portate di campionamento sono limitate per ottenere campioni in tempi ragionevoli.

Inoltre, l'uso di aria ambiente invece di speciali gas può semplificare il campionamento, ma dovrebbe essere evitato a basse concentrazioni di idrogeno disciolto a causa della composizione sconosciuta dell'aria ambiente in siti contaminati e anche a causa di possibili interferenze dei gas con l'aria durante il processo di equilibrio.

Differentemente, J.E. Monit, nel 2010, ha utilizzato un bulbo di campionamento del gas da 500 mL con un rubinetto di chiusura in teflon per raccogliere idrogeno e anche metano.

I bulbi sono stati riempiti con acqua proveniente dal sito di campionamento per mezzo di una pompa sommersa (c). Il flusso è stato poi interrotto chiudendo il rubinetto (d) e sono stati iniettati 10 cm di elio attraverso il setto (g).

I bulbi di campionamento del gas sono stati fissati verso il basso in una posizione tale da massimizzare l'area dell'interfaccia tra la bolla di elio e l'acqua.

Aperto i rubinetti, l'acqua è stata pompata con una pompa sommergibile azionata elettricamente (AC) ed alimentata da un generatore per 30 minuti. Il flusso era compreso tra 60 e 80 L/h.

Dopo aver chiuso i rubinetti, vennero prelevati i bulbi e portati in laboratorio, mantenendoli in un ambiente a temperatura di 8°C ed orientati in modo tale che i setti (g) fossero coperti con acqua per prevenire la perdita di diffusione dell'idrogeno.

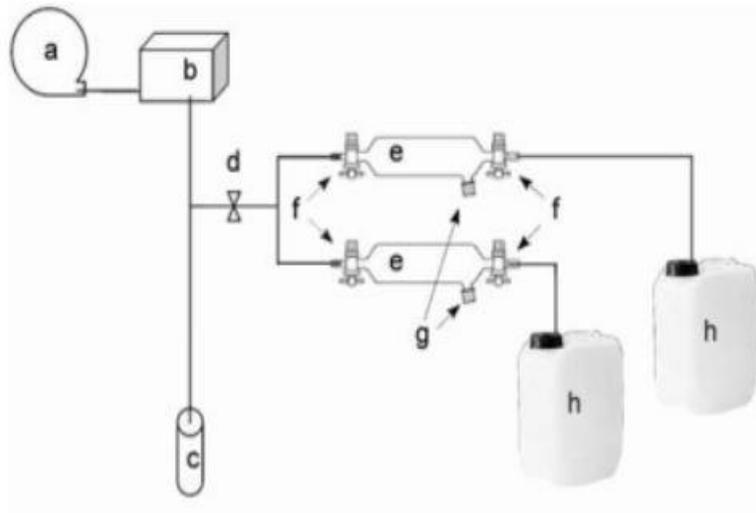


Figura 42: Apparato sperimentale per l'ottimizzazione dell'acquisizione della concentrazione di idrogeno e metano in un'acqua [22]

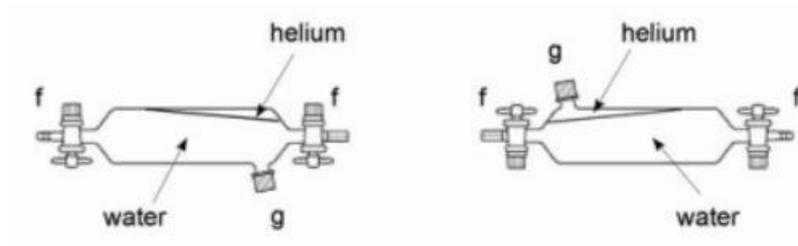


Figura 43: Differenti posizioni del bulbo di campionamento del gas. A sinistra posizione durante il campionamento ed il trasporto. A destra posizione durante il prelievo del gas per l'analisi

L'analisi completa, compresa di gascromatografia, è stata effettuata entro le 8 ore successive. Come risultato si è ottenuto che lo stripping dell'idrogeno e del metano disciolti in un bulbo di campionamento del gas ha prodotto dati riproducibili, a differenza di altri metodi suscettibili ad interferenze, come quello a diffusione.

## 7.2. Misura per via elettrochimica

H. Matsuura et al. (2018, [23]), al meeting internazionale sui sensori chimici nel 2018, hanno presentato un sensore elettrochimico in grado di misurare l'idrogeno disciolto utilizzando un elettrodo particolare, Pt-NtC (Platinum-Nitrogen Carbon), come elettrodo di lavoro.

Con questo metodo si ottiene una buona sensibilità della misura nel caso in cui il platino sia anostrutturato.

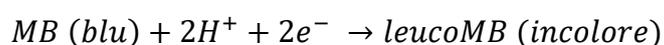
Inoltre la corrente anodica risulta proporzionale alla concentrazione di idrogeno.

### 7.3. Spettroscopia

Si tratta di un semplice metodo di titolazione (ossidimetrico) che prevede una reazione redox dell'ossidante blu di metilene (MB) in presenza di un catalizzatore colloidale di platino (Pt).

Questo metodo è stato ideato (T. Seo et al., 2012, [24]) con l'intento di ottenere risultati di accuratezza almeno simile a quelli ottenuti con il metodo elettrochimico, ma a costi inferiori.

Il suo funzionamento si basa sulla conoscenza del fatto che il blu di metilene, in presenza di platino, reagisce con una quantità equimolare di idrogeno per produrre MB ridotti incolori (blu di leucometilene, leucoMB) grazie alla seguente equazione chimica:



La determinazione elettrochimica della concentrazione di idrogeno è stata eseguita dapprima utilizzando un sensore di gas elettrochimico.

In seguito, la determinazione ossidimetrica della concentrazione di idrogeno è stata eseguita mediante titolazione redox. Il reagente MB-Pt è stato difatti aggiunto goccia a goccia a campioni di acqua ricca di idrogeno di 20 mL ciascuno, fino a quando la soluzione passava da blu a incoloro. Ogni goccia era di volume pari a 0,02 mL.

Come risultato, dal metodo di ossidimetria sono stati ottenuti dei valori di idrogeno disciolto che si sono avvicinati a quelli ottenuti usando il metodo elettrochimico.

### 7.4. Confronto tra i metodi di misura della concentrazione di idrogeno in soluzioni acquose

L'opzione di strippaggio delle bolle associato all'utilizzo della gascromatografia si presenta particolarmente laboriosa per quanto riguarda i nostri obiettivi. Inoltre necessita di un opportuno gascromatografo per effettuare l'analisi dei gas.

Più fattibile sembrerebbe il metodo elettrochimico, almeno per quanto riguarda il punto di vista operativo.

Inoltre esso necessita di un potenziostato e di un elettrodo di platino per consentire l'effettiva acquisizione delle misure.

Lo svantaggio maggiore del metodo elettrochimico riguarda sicuramente il dispendio economico, aspetto che può essere superato adottando il metodo colorimetrico.

La titolazione del blu di metilene infatti, in presenza di un catalizzatore di platino, consente di ottenere risultati molto accurati, almeno quanto quelli ottenibili utilizzando il metodo elettrochimico, ma a costi decisamente inferiori.

Per tale ragione, in assenza di nuovi metodi tra cui poter scegliere, si ha intenzione di provare ad operare prossimamente con il metodo colorimetrico.

## 8. Considerazioni finali

Grazie alle prove effettuate si può confermare ciò che ci si aspettava a livello teorico, ossia che gli ultrasuoni possono essere utilizzati per accelerare alcuni processi.

In particolare, grazie alla prova descritta nel paragrafo 6.3.1., si è visto che l'uso degli ultrasuoni consente di distruggere in brevissimo tempo i tricomi delle cellule algali. Questo fatto può essere sfruttato per accelerare i processi di digestione anaerobica, ed incrementare quindi la produzione di biogas da parte di un impianto.

Inoltre, grazie alla prova descritta nel paragrafo 6.6., è stato confermato che è possibile riutilizzare la CO<sub>2</sub> separata dai reflui gassosi anche per rimuovere altri inquinanti, in questo caso l'ammoniaca. Per quanto riguarda il progetto in fase di sperimentazione, Phoenix P2G, sarà fondamentale riuscire a trovare un metodo che consenta di misurare in modo accurato la concentrazione di idrogeno in soluzione acquosa.

Una volta verificata l'affidabilità di tale criterio, l'obiettivo sarà quello di testare l'effetto degli ultrasuoni sulla concentrazione di gas in una miscela costituita da CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O.

Ci si aspetta che le onde sonore, provocando cavitazione, agiscano aumentando in modo sostanziale la concentrazione dei gas in soluzione.

E proprio attraverso il metodo individuato per la misura della concentrazione di idrogeno si andrà a verificare se effettivamente la concentrazione di idrogeno a valle del reattore ad ultrasuoni risulti maggiore rispetto a quella entrante nel reattore.

Una volta verificato quanto accade nella miscela, si procederà col riempire il letto UASB con gli opportuni fanghi o componenti vegetali come FORSU.

In questo modo si potrà verificare se il processo di biometanazione ipotizzato avverrà con successo.



## Bibliografia

- [1] QualEnergia. Tratto da [qualenergia.it](http://www.qualenergia.it):  
<https://www.qualenergia.it/articoli/piano-energia-e-clima-e-target-2030-da-dove-partiamo/>
- [2] Agi-Openpolis. Tratto da [agi.it](http://www.agi.it):  
[https://www.agi.it/economia/energia/emissioni\\_gas\\_serra\\_rinnovabili\\_rapporto-5772887/news/2019-07-04/](https://www.agi.it/economia/energia/emissioni_gas_serra_rinnovabili_rapporto-5772887/news/2019-07-04/)
- [3] *Quadro 2030 per il clima e l'energia*. Tratto da [europa.eu](http://europa.eu):  
[https://ec.europa.eu/clima/policies/strategies/2030\\_it](https://ec.europa.eu/clima/policies/strategies/2030_it)
- [4] J.K. Kim, B.R. Oh, Y.N. Chun, S.W. Kim. *Effects of temperature and hydraulic retention time on anaerobic digestion of food waste*, Journal of Bioscience and Bioengineering, 2006.
- [5] R. Riffat. *Fundamentals of wastewater treatment and engineering*, Boca Raton, London, CRC Press, 2012.
- [6] R.H. Kadlec, The effects of wetland vegetation and morphology on nitrogen processing, Ecological Engineering, 2008.
- [7] Earth System Science Data, *Global Carbon Budget 2018*:  
<https://www.earth-syst-sci-data.net/10/2141/2018/essd-10-2141-2018>
- [8] Regione Abruzzo. Tratto da [regione.abruzzo.it](http://www.regione.abruzzo.it):  
[http://www.regione.abruzzo.it/xAraen/docs/bioMethaneProgramma/D\\_3\\_1\\_1\\_Tecnologie-di-upgrading-del-biogas.pdf](http://www.regione.abruzzo.it/xAraen/docs/bioMethaneProgramma/D_3_1_1_Tecnologie-di-upgrading-del-biogas.pdf)
- [9] G. Ondrey, I. Kim, G. Parkinson. *Reactors for the 21st Century*, Chem. Eng., 1996.
- [10] J.I. Thornycroft, S.W. Barnaby. *Torpedo boat destroyers*, Journal of the American Society for Naval Engineers, 1895.
- [11] Lord Rayleigh. *VIII. On the pressure developed in a liquid during the collapse of a spherical cavity*, 1917.
- [12] B.E. Noltingk, E.A. Neppiras. *Cavitation Produced by Ultrasonics*. Proceedings of the Physical Society, 1950.
- [13] E.A. Neppiras, B.E. Noltingk. *Cavitation Produced by Ultrasonics. Theoretical Conditions for the Onset of Cavitation*. Proceedings of the Physical Society, 1951.
- [14] W.T. Richards, A.L. Loomis. *The chemical effects of high frequency sound waves I. A preliminary survey*, 1927.

- [15] B. David, P. Boldo. *A statistical thermodynamic approach to sonochemical reactions*, 2008.
- [16] T.J. Mason, J.P. Lorimer. *Applied sonochemistry: the uses of power ultrasound in chemistry and processing*, 2002.
- [17] A.G. Pandit, V.S. Moholkar. *Harness cavitation to improve processing*, 1996.
- [18] M. Chiha, S. Merouani, O. Hamdaoui, S. Baup, N. Gondrexon, C. Pétrier. *Modeling of ultrasonic degradation of non-volatile organic compounds by Langmuir-type Kinetics*, 2010.
- [19] K.S. Suslick. *Ultrasound, its chemical, physical and biological effects*, VHC, Berlin, 1988
- [20] J. Berlan, T.J. Mason. *Sonochemistry: from research laboratories to industrial plants*, Ultrasonics, 1992.
- [21] M.D. Alter, M. Steiof. *Optimized method for dissolved hydrogen sampling in groundwater*, Journal of Contaminant Hydrology, 2005.
- [22] U. Dorgerloh, R. Becker, H. Theißen, I. Nehls. *The quantification of hydrogen and methane in contaminated groundwater: validation of robust procedures for sampling and quantification*, Journal of Environmental Monitoring, 2010.
- [23] H. Matsuura, H. Kimura, T. Hosoda, M. Kuwabara. *Electrochemical Dissolved Hydrogen Sensor Using Securely Adsorbed Platinum Particles on Nitrogen-containing Carbon Electrodes Prepared by Stepwise Electrolysis*, 17<sup>th</sup> International Meeting on Chemical Sensors, 2018.
- [24] T. Seo, R. Kurokawa, B. Sato. *A convenient method for determining the concentration of hydrogen in water: use of methylene blue with colloidal platinum*, Medical Gas Research, 2012.

## Ringraziamenti

Voglio ringraziare la Docente Anna Stoppato per aver accolto la mia proposta di tesi e per la disponibilità nel farmi da relatrice. Desidero ringraziarla per il tempo che mi ha dedicato, sia durante i ricevimenti, sia nel rispondere in breve tempo alle numerose mail.

Ringrazio il Dott. Graziano Tassinato per avermi dato la possibilità di mettermi in gioco presso il GPL Lab. Lo ringrazio per la disponibilità e la passione avuta in questi mesi nel spiegarmi il funzionamento di alcuni processi, ma soprattutto per le esperienze che mi ha fatto vivere e che mi hanno permesso di vedere in prima persona determinati impianti.

Voglio precisare che eventuali errori concettuali sono da attribuire solo a me stesso.

In modo particolare ringrazio i miei genitori, Giuseppina e Livio, per avermi permesso di affrontare questo percorso e per non aver mai dubitato sulle mie capacità. Li ringrazio per il sostegno datomi in questi anni, soprattutto nei momenti di maggiore difficoltà.

Allo stesso modo ringrazio mia sorella Vania, sempre disponibile nonostante il poco tempo a sua disposizione e sempre pronta a supportarmi.

Ringrazio mio cognato Gianmario, oltre che per i consigli, soprattutto per la pazienza nell'aiutarmi a risolvere gli infiniti problemi che colpivano il mio computer.

Assieme a loro ringrazio mio nipote Alvisè, perché con la semplicità e la solarità di un bambino riuscivo sempre a trovare nuove energie e motivazioni.

Ringrazio la mia fidanzata Aurora, perché in questi anni con lei ho condiviso me stesso e mi conosce più di chiunque altro.

Ti ringrazio per starmi vicino in ogni circostanza, per credere sempre in me sotto ogni punto di vista, per supportarmi e soprattutto sopportarmi ogni giorno.

Ringrazio mia nonna Ines, per voler essere sempre aggiornata sul mio percorso universitario.

Un altro ringraziamento va a mia nonna Renata, zii e cugini che almeno col pensiero si interessavano minimamente a me.

Ci tengo a ringraziare Chiara, Stefano ed Enrico, perché sempre disponibili in ogni circostanza. Assieme a loro ringrazio Wally, sempre sorridente e piena di energie, e Cristian.

Un grazie lo devo ai miei compagni universitari, con i quali ho condiviso questo percorso, in ogni sua sfumatura.

Ringrazio gli amici, compagni di risate e serate fantastiche. Con il vostro apporto i pensieri fissi nella mia testa scomparivano anche solo per qualche ora.

Voglio ringraziare anche chi non c'è più fisicamente, ma che da lassù continua a guidarmi come quando faceva quando ero piccolo.

Ed infine ringrazio Te, per avermi dato la forza di non mollare mai nei momenti di maggior difficoltà, e per non farmi perdere mai di vista gli obiettivi più importanti della vita. Non so quale sarà il mio domani e nemmeno so che cosa aspettarmi. Ma sono certo che qualunque ostacolo si presenterà sul mio cammino, lo affronterò sempre con una forza in più.