

POLITECNICO DI TORINO

Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali

**Corso di Laurea Magistrale
in Ingegneria Chimica e dei Processi Sostenibili**

Tesi di Laurea Magistrale

Processo di desolforizzazione biologica del biogas da
trattamento anaerobico di acque reflue di cartiera: effetti
dell'upgrade del sistema presso Sonoco Alcore Demolli



Relatore

prof. Nunzio Russo

Candidato

Sara Crosetto

Marzo 2022

INTRODUZIONE	6
OBIETTIVO DELLA TESI	8
L'ECONOMIA CIRCOLARE DEL RICICLO DI CARTA E CARTONE	9
TIPICO LOOP IDRICO.....	14
<i>Composizione delle acque in ingresso al trattamento acque</i>	15
IMPIANTI DI TRATTAMENTO DEGLI EFFLUENTI	16
<i>Produzione di biogas da impianti di digestione anaerobica (AD)</i>	19
<i>Tecniche per la riduzione dell'H₂S dal biogas prodotto da AD</i>	22
<i>Bioscrubber per la rimozione dell'H₂S</i>	24
<i>Possibili applicazioni dello zolfo biologico</i>	27
CASE STUDY: UP-GRADE DELL'IMPIANTO DI DESOLFORIZZAZIONE PRESSO LA CARTIERA SONOCO ALCORE DEMOLLI.....	29
<i>Descrizione del processo produttivo</i>	31
<i>Fabbisogno elettrico e termico dello stabilimento</i>	37
<i>Descrizione dell'impianto di trattamento acque</i>	38
<i>Up-grade dell'impianto di desolforizzazione</i>	43
<i>Bilancio dello zolfo sui reattori anaerobici</i>	48
MECCANISMI DI ASSORBIMENTO DELL'H₂S E OSSIDAZIONE A ZOLFO	54
CONTROLLO DELLA CONDIZIONE OSSIGENO-LIMITANTE SULLA BASE DEL POTENZIALE REDOX (ORP).....	56
RUOLO DEI POLISOLFURI NEL PROCESSO DI ASSORBIMENTO.....	59
MATERIALI E METODI.....	63
<i>Solfuri</i>	63
<i>Solfati</i>	63
RISULTATI.....	63
<i>Relazione tra potenziale redox e concentrazione di solfuri</i>	63
<i>Equilibrio tra polisolfuri e solfuri</i>	71
PROPRIETÀ DELLO ZOLFO PRODOTTO BIOLOGICAMENTE.....	73
SULFUR COMPOUND OXIDIZING BACTERIA (SOB)	74
PROPRIETÀ DELLO ZOLFO BIOLOGICO.....	75
STABILITÀ DI UNA DISPERSIONE COLLOIDALE	76

<i>Forze di Van der Waals</i>	77
<i>Forze elettrostatiche</i>	79
<i>Double layer elettrico</i>	80
<i>Teoria DLVO</i>	82
<i>La carica superficiale</i>	86
<i>Stabilizzazione sterica</i>	89
MECCANISMI DI AGGREGAZIONE	91
<i>Carico dei solfuri e conduttività</i>	93
<i>Carico di zolfo</i>	95
<i>Presenza di macromolecole polimeriche</i>	96
<i>Concentrazione di polisolfuri</i>	97
FORMAZIONE DI SCHIUME.....	98
<i>La stabilità delle schiume</i>	99
<i>Drenaggio</i>	101
<i>Diffusione del gas o disproporzionamento</i>	102
<i>Parametri operativi per lo studio della formazione di schiume</i>	103
<i>Effetto della composizione della soluzione di background</i>	104
<i>Effetto della concentrazione di zolfo</i>	105
MATERIALI E METODI.....	106
<i>Conduttività</i>	106
<i>Alcalinità</i>	106
<i>Volume sedimentato</i>	107
<i>TSS</i>	107
<i>SVI</i>	107
<i>Solfuri</i>	107
RISULTATI.....	108
<i>Effetto dell'alcalinità e della conduttività sulla sedimentazione</i>	108
<i>Effetto del pH sulla sedimentazione</i>	114
<i>Effetto dei solfuri sulla sedimentazione</i>	116

<i>Effetto della concentrazione di polisolfuri sulla formazione di schiume</i>	<i>118</i>
<i>Effetto della conduttività sulla formazione di schiume</i>	<i>119</i>
<i>Sedimentazione su vecchio impianto</i>	<i>120</i>
CONCLUSIONI	122
RINGRAZIAMENTI	126
INDICE DELLE FIGURE	129
INDICE DELLE TABELLE	131
RIFERIMENTI.....	132

Introduzione

La ricorrenza dell'Earth Overshoot Day, ovvero del giorno che sancisce il confine tra bilancio a credito e a debito dell'umanità nei confronti delle risorse naturali, ha da anni canalizzato l'attenzione verso la ricerca di modelli di sviluppo più sostenibili nei confronti del nostro pianeta. Tra questi, si è affermato con maggiore autorità il modello dell'Economia Circolare, che prevede il superamento del flusso lineare estrazione-produzione-uso-smaltimento tramite l'adozione di un approccio ciclico per materiali ed energia¹. Il prodotto finale, dopo il suo utilizzo, conserva potenzialmente un valore residuo che può essere valorizzato tramite un'opportuna campagna di raccolta e di riciclo.

Tra i vari settori produttivi che necessitano di essere reinventati tramite questi modelli, il processo di produzione della carta si inquadra sicuramente nell'ottica dello sviluppo di approcci più eco-sostenibili. Si tratta infatti di un settore particolarmente energivoro e impattante dal punto di vista delle emissioni in termini di CO₂ equivalente legate, per esempio, al conferimento dei rifiuti cartacei in discarica e al consumo di energia.

Il consumo energetico legato alla produzione di carta, vergine o riciclata, è associato principalmente alla fase di preparazione delle materie prime e alla produzione di vapore, utilizzato per l'essiccazione della carta, a cui seguono anche eventuali lavorazioni sul prodotto finito. Gli sviluppi in politiche green degli ultimi decenni hanno reso più che mai improrogabile la necessità di svincolarsi, anche solo parzialmente, dall'asservimento alle fonti fossili. La ricerca di fonti alternative deve però andare al pari passo con la sostenibilità economica nell'implementazione e mantenimento di nuove tecnologie, oltre che rispondere a diverse esigenze legate al processo produttivo, come di continuità e di disponibilità. Le ormai tradizionali energie eolica e solare non rispondono a tali necessità; un'interessante opportunità è invece rappresentata dall'utilizzo di green gas, come il biogas, che presenta anche il vantaggio di essere potenzialmente immagazzinato o trasportato, previo trattamento.

Il biogas è una miscela di vari tipi di gas derivante principalmente dalla fermentazione batterica in anaerobiosi. In assenza di ossigeno, il frutto di questa degradazione è un gas composto principalmente da metano (CH₄) ed anidride carbonica (CO₂), a cui si aggiungono altre sostanze, presenti in tracce, quali ossido di carbonio, azoto, idrogeno, idrogeno solforato e ammoniaca.

Composizione	Unità di misura	Range
Metano (CH ₄)	%v/v	50 - 80
Anidride carbonica (CO ₂)	%v/v	20 - 40
Azoto (N ₂)	%v/v	0 - 5
Idrogeno (H ₂)	%v/v	0 - 1
Idrogeno solforato (H ₂ S)	ppmv	500 - 10000
Ammoniaca (NH ₃)	ppmv	0,02 – 0,5
Ossigeno (O ₂)	%v/v	0 - 0,5

Tabella 1. Composizione media del biogas.

Qualità e quantità dei diversi componenti sono strettamente dipendenti dalla natura delle sostanze sottoposte a digestione anaerobica.

Dall'inizio del XX secolo la digestione anaerobica è stata utilizzata diffusamente in molte parti del mondo e negli ultimi due decenni la sua adozione negli impianti di trattamento acque reflue da cartiera ha suscitato grande interesse, soprattutto grazie al valore aggiunto del biogas come sottoprodotto. Il suo utilizzo, infatti, rappresenta un'importante opportunità per la riduzione del consumo specifico di metano utilizzato per ogni tonnellata di carta prodotta e permette inoltre un'ottimizzazione degli scarti, inevitabilmente prodotti dal processo produttivo.

Il biogas può essere utilizzato per la produzione di energia elettrica e termica, se combusto in un motore a combustione interna o nel bruciatore di una caldaia; in entrambi i

casi, il biogas deve essere inevitabilmente trattato per la rimozione dell'H₂S a causa della sua azione corrosiva. A questo proposito, sono stati sviluppati dei sistemi di desolforizzazione, dapprima di natura chimico-fisica e poi anche biologica. Tra questi, il sistema Thiopaq di bio-desolforizzazione sviluppato da Paques permette di ridurre la concentrazione dell'H₂S nel biogas al di sotto di 100 ppm, ossidandolo a zolfo grazie alla presenza dei *Thiobacilli*. L'ottimizzazione e l'approfondimento dei meccanismi alla base di questo processo sono utili a garantire la continuità nell'alimentazione di biogas, a facilitarne il controllo e a semplificare la gestione dei fanghi di zolfo di scarto.

Obiettivo della tesi

L'utilizzo di biogas permette di contribuire alla riduzione di combustibili fossili, ma sono presenti nella miscela di biogas alcuni componenti secondari che, seppure in concentrazioni molto ridotte, devono essere monitorati perché potenzialmente dannosi nel caso in cui il biogas venisse impiegato per la cogenerazione. I composti a base di zolfo, come ossidi di zolfo ed H₂S, al di sopra di certe concentrazioni diventano infatti corrosivi quando usati in un motore a combustione interna o in un bruciatore, andando ad intaccare soprattutto i componenti a base di rame. Anche la presenza di vapor acqueo è da considerarsi indesiderata perché, in caso di fermo impianto, raffreddandosi può dare origine a condense aggressive. È chiaro quindi che, per evitare anomalie indesiderate agli impianti di cogenerazione, è necessario predisporre opportuni trattamenti volti alla purificazione del biogas prima del suo utilizzo in caldaia.

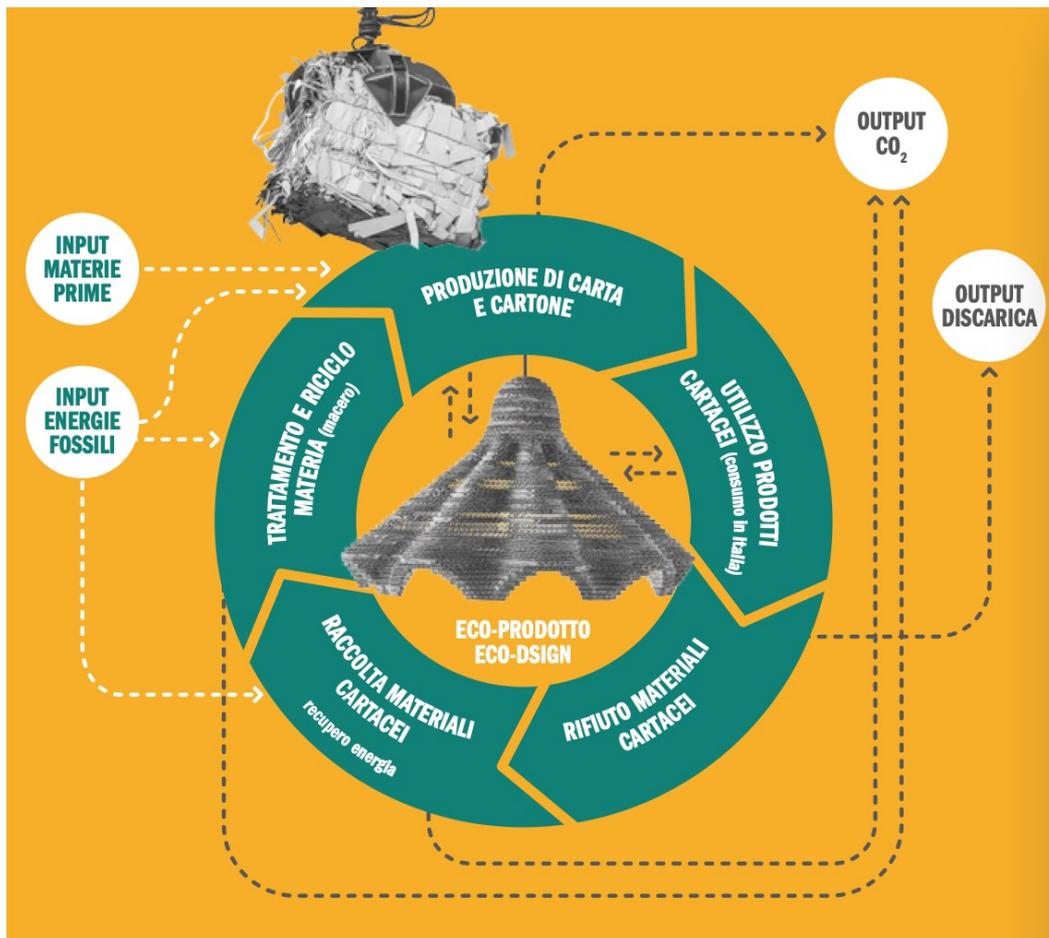
A questo proposito, nel 2011 è stato installato in cartiera un bio-scrubber Thiopaq, prodotto dalla azienda olandese Paques, capace di trattare fino a 100 m³/h di biogas ad una concentrazione di 100 ppm. Il sistema era inizialmente in grado di rimuovere fino al 99% dell'H₂S presente nel biogas, ma diverse modifiche operative e l'implementazione di un secondo reattore anaerobico di tipo ICx (Paques) lo avevano reso obsoleto ed inadatto al lavoro. La scelta sull'impianto a sostituzione è caduta sull'up-grade e scale-up del bio-scrubber Thiopaq ad uno di taglia maggiore e dotato di loop di regolazione più affinati.

Il nuovo impianto, installato nel luglio 2021, è in grado di trattare fino a 250 m³/h di biogas con una concentrazione di 10000 ppm, assicurando un residuo in uscita inferiore alle 10 ppm.

L'obiettivo di questa tesi mira alla valutazione dell'up-grade del sistema di desolforizzazione Thiopaq, frutto del confronto delle performance operative tra vecchio e nuovo impianto, e all'individuazione dei parametri operativi chiave alla base del processo. I risultati attesi prevedono l'acquisizione della padronanza di controllo nel nuovo Thiopaq al fine di ottimizzarne le performance e di poter in questo modo incrementare il consumo di biogas a parziale sostituzione del gas metano.

L'economia circolare del riciclo di carta e cartone

Gli imballaggi cellulosici danno vita a un perfetto esempio di Economia Circolare, dal momento in cui entrano nelle case dei cittadini al momento in cui vi fanno ritorno dopo essere stati separati, selezionati, riciclati, lavorati e rimessi in circolazione tramite la distribuzione.



1. Economia circolare del riciclo della carta e del cartone. Fonte: Comieco.

La carta, in tutte le sue declinazioni, ha una natura organica e biodegradabile, in quanto principalmente costituita da fibre cellulosiche derivanti dal legno, e la sua valorizzazione rappresenta un'importante opportunità per la riduzione dei problemi ambientali legati allo smaltimento in discarica. Mediamente, infatti, la fibra di cellulosa può essere sottoposta a 7 cicli di produzione prima che questa diventi solubile in acquaⁱⁱ a causa del progressivo accorciamento ed indebolimento della fibra: ad oggi la maggior parte delle fibre riciclate presenti nella carta sono fibre di terza o quarta generazione con un grande potenziale residuo non ancora sfruttato, sebbene sia tecnicamente possibile. In Italia, la filiera di raccolta, di differenziazione e di riciclo della carta ha storia decennale e, ad oggi, la carta riciclata costituisce il 53% della materia prima utilizzata per la produzione di cartaⁱⁱⁱ. Il riciclo contribuisce in misura significativa a ridurre le emissioni di CO₂ nell'atmosfera con un

risparmio di circa 210 kg CO₂ equivalenti per ogni tonnellata di carta e di cartone. Questa stima è la risultanza della differenza tra le emissioni generate dalla produzione di carta e cartone con l'utilizzo come materia prima di carta da macero, e quelle che sarebbero state generate utilizzando fibre vergini. Anche il mancato smaltimento in discarica produce un sensibile risparmio delle emissioni di anidride carbonica nell'atmosfera, pari a ben 1098 kg CO₂ equivalenti. Ciò significa che per ogni tonnellata di prodotti celluloseici avviati a riciclo si realizza un taglio di 1308 kg di CO₂ equivalenti^{iv}.

Sebbene bilanci ecologici di natura puramente tecnica siano giunti al risultato che nella carta prodotta da fibra primaria il valore di CO₂ sia solo di poco peggiore rispetto alla carta riciclata, quest'affermazione però non tiene conto del fatto che:

- La trasformazione delle foreste primarie in foreste economiche rimboschite non solo produce CO₂ ma a lungo termine ne riduce la capacità di accumulare CO₂;
- La foresta è uno dei principali accumulatori di CO₂ a lungo termine;
- Il rimboschimento comporta un naturale ritardo nella capacità di assorbimento di CO₂ e quindi nella possibilità di costituire un effettivo back-up delle foreste primarie. La conseguenza che ne deriva è un accumulo della CO₂, a parità di quantità di emissioni nel tempo.

La produzione di carta richiede anche un'ingente quantità di acqua utilizzata nelle varie fasi di produzione ed è possibile affermare che lo status economico di una cartiera convenzionale risieda nella disponibilità e nell'utilizzo di acqua^v. Le questioni etiche ed ambientali degli scorsi anni hanno reso necessaria l'implementazione di accorgimenti dal punto di vista del processo volte a ridurre il consumo. Se nel 1970 in Italia occorrevoano circa 100 m³ di acqua per ogni tonnellata di carta prodotta, ad oggi ne vengono utilizzati 24 e a questa riduzione ha contribuito in maniera significativa il maggiore utilizzo di carta riciclata come materia prima. Infatti, è stato provato che quando all'utilizzo di fibra vergine viene sostituito l'uso di carta riciclata si consuma il 5-25% in meno di acqua^{vi}. A ciò è necessario aggiungere che il minore consumo di acqua è stato anche accompagnato da un progressivo

miglioramento dell'efficienza degli impianti di trattamento acque che ha permesso la parziale, e in alcuni casi totale, chiusura del ciclo dell'acqua grazie al riutilizzo di acqua trattata^{vii}, con un grado di chiusura che varia in base al prodotto cartaceo finale. L'ottimizzazione di risorse ha permesso in Italia un risparmio di 40 milioni di m³ di tonnellate di acqua negli ultimi dal 2011 al 2020^{viii}.

Come già detto, la carta necessita di acqua in diverse fasi della sua produzione che, nel caso della carta riciclata, vanno dalla fase di preparazione della materia prima, di raffinazione, di diluizione, di trasporto, di lavaggio, di raffreddamento, di preparazione dei bulk dei prodotti chimici, di produzione di vapore e infine di lubrificazione. Con un funzionale impianto di trattamento acque asservito alla cartiera è possibile ricircolare direttamente buona parte dell'acqua con acqua trattata, anche se la chiusura del ciclo porta con sé delle conseguenze negative legate principalmente all'accumulo nel loop idrico di sostanze dannose, come ioni metallici, amido, acidi volatili acidi provenienti da batteri presenti sulla carta riciclata, sali (come carbonato di calcio derivanti dalla "carica" conferita alla carta), alluminio (proveniente principalmente da sostanze coagulanti) e solfati (utilizzati direttamente nelle fasi iniziali di preparazione del legno per la produzione di cellulosa)^{ix}. L'accumulo di queste sostanze nel ciclo delle acque può comportare danni al processo produttivo stesso per variazioni nella capacità di drenaggio, nella formazione, nell'efficacia dei prodotti chimici aggiunti al processo e la portata di acqua di make-up viene valutata proprio sulla base dei bilanci di materia propri ad ogni processo produttivo.

Quindi, nonostante comporti un ridotto impatto ambientale, l'utilizzo di carta riciclata porta con sé numerosi inquinanti a causa dell'origine estremamente varia della carta utilizzata di cui una buona parte si riversa inevitabilmente nelle acque destinate al trattamento acque. Oltre ad inquinanti, le acque in ingresso al trattamento acque presentano uno spettro ampio di prodotti chimici come dispersivi, coagulanti, biocidi, correttori di pH, dosati nella fase di preparazione impasti con un certo eccesso, e generalmente sono caratterizzate da una quantità non trascurabile di solidi disciolti e sospesi. Di seguito, in

Tabella 2, viene riportata la caratterizzazione tipica delle acque in ingresso al trattamento acque provenienti da cartiere da carta riciclata.

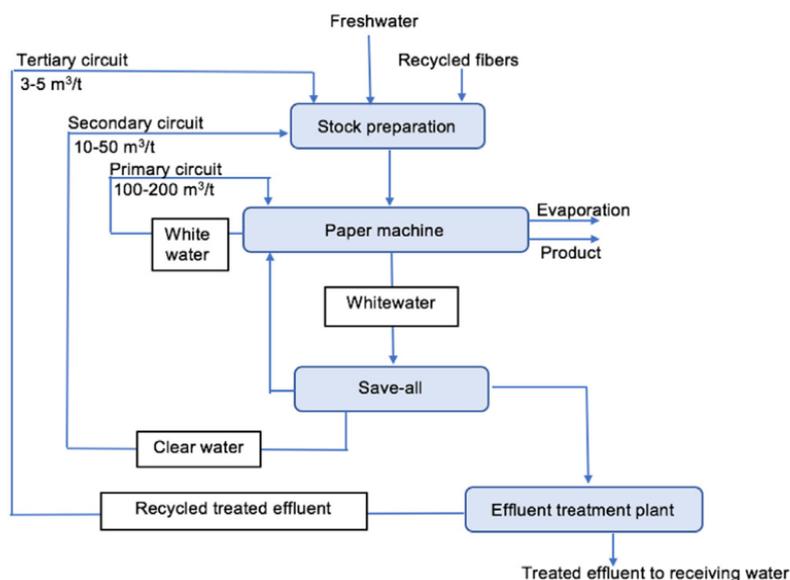
Parametri	Unità di misura	Range
pH		6.2-7.7
COD	mg/L	3380 - 9330
BOD	mg/L	816 - 2565
Azoto come NH₄	mg/L	0.488 – 0,52
TDS (Total Dissolved Solids)	mg/L	200 -892
TSS (Total Suspended Solids)	mg/L	603 - 3138

Tabella 2. Tipica composizione dell'acqua in ingresso ad impianto trattamento acque proveniente da cartiera di carta riciclata. Adattato da Zwain e Dahlan^x.

Per ottenere un certo grado di chiusura del loop idrico è quindi necessaria la presenza di un impianto di trattamento acque in grado di ridurre la concentrazione di TS (Total Solids), di rimuovere le impurità derivanti dalle operazioni di screening della materia prima, abbattere il COD e gli inquinanti. La stretta connessione tra trattamento acque e produzione richiede un impianto di trattamento acque capace di rispondere in maniera versatile e repentina alle variazioni in condizioni operative garantendo continuità alle varie utenze della cartiera e rispondendo allo stesso tempo ai limiti imposti sulle acque di scarico immesse in acque superficiali per la salvaguardia dell'ambiente e della salute pubblica.

Tipico loop idrico

La rete idrica di una cartiera da carta riciclata è caratterizzata da un loop primario, secondario e terziario^{ix}, come rappresentato in figura 2. L'acqua drenata dalla sezione umida della macchina continua, detta "whitewater", ricca in fibre corte e in inerti derivanti dalla carica, può essere ricircolata direttamente alla diluizione della pasta prima della macchina continua in quello che è definito come il **loop primario**.



2. Rappresentazione dei loop idrici tipici di una cartiera da carta riciclata.^{ix}

L'esubero viene trattato per il recupero della fibra presente nell'acqua, ad esempio attraverso operazioni di filtrazione, sedimentazione o flottazione, in modo anche da gravare in maniera ridotta sull'impianto di trattamento acque. L'acqua, dopo essere stata trattata, è caratterizzata da un contenuto ridotto di solidi sospesi e viene ricircolata alla preparazione impasti attraverso il **circuito secondario**, il cui eccesso viene inviato al trattamento acque. Qui viene indirizzata la totalità delle acque non riutilizzabili o in eccesso delle utenze della cartiera in cui è possibile vi sia una quantità residua, non trascurabile, di fibre che possono essere recuperate con lo stesso tipo di unità utilizzata per il trattamento delle acque primarie. Le fibre così flottate o separate possono essere riciclate nuovamente alla preparazione impasti, ma l'acqua presenta un elevato contenuto di sostanze disciolte.

Composizione delle acque in ingresso al trattamento acque

Nonostante la produzione di carta riciclata sia maggiormente sostenibile dal punto di vista ambientale, nell'acqua in arrivo al WWT e poter essere reimpressa nell'ambiente deve essere opportunamente trattata. Diversi studi indicano gli effluenti da cartiere di carta riciclata come potenziale causa di tossicità nell'acqua, principalmente a livello riproduttivo^{xi}, ma un impianto allineato ai principali sviluppi avvenuti in ambito trattamento acque

permette di ridurre notevolmente la tossicità delle acque allo scarico. I contaminanti presenti derivano principalmente da impurità presenti sulla carta, inchiostri e colle, additivi ed eccesso di prodotti chimici utilizzati nella fase di preparazione impasti. La parziale chiusura del ciclo delle acque deriva anche dalla necessità di evitare l'accumulo di contaminanti nei loop idrici propri della preparazione impasti e, allo stesso tempo, deve tenere conto degli equilibri termici, biologici, fisico-chimici che devono essere mantenuti. La natura degli inquinanti dipende poi strettamente dal tipo di carta utilizzata, con una maggiore presenza di organici (derivanti dai leganti) in caso di carta patinata e minore di inorganici (dalla "carica" conferita alla carta) rispetto alla carta da stampa; una concentrazione elevata di residui di resine termoplastiche deriva invece dalle carte stampate a laser^{xii}. A seconda dell'affinità, alcuni di questi contaminanti vengono facilmente adsorbiti sulla superficie delle fibre, ma altri, come il calcio (dal carbonato di calcio utilizzato come carica), i silicati (derivanti da adesivi) e i solfati (utilizzati nel processo Kraft) rimangono disciolti nelle acque. Le sostanze disciolte nelle acque, e non, determinano una certa concentrazione di COD (Chemical Oxygen Demand) per il cui abbattimento si deve ricorrere a dei processi biologici.

Impianti di trattamento degli effluenti

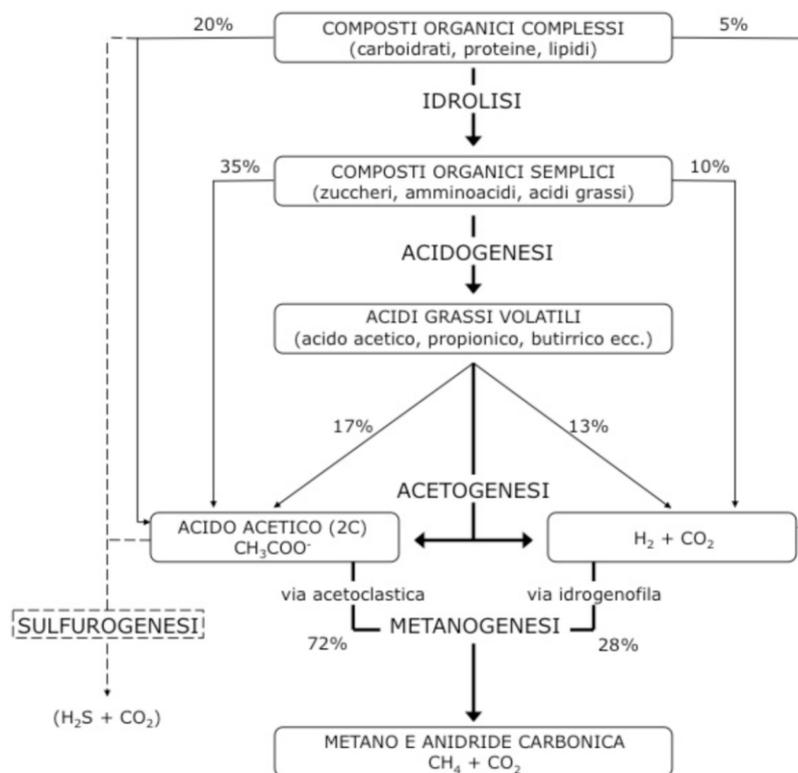
Gli impianti di trattamento acque a valle di una cartiera presentano generalmente una configurazione simile, suddivisa in trattamenti primari, secondari e terziari.

L'acqua viene inizialmente sottoposta ad un **trattamento di tipo chimico-fisico** che mira, come precedentemente accennato, alla riduzione dei solidi totali sospesi tramite processi di sedimentazione e flottazione, con l'utilizzo di prodotti chimici coagulanti e flocculanti e, nel secondo caso, con anche l'introduzione di aria. In questo modo, oltre alla riduzione dei TSS, è possibile ottenere una leggera diminuzione del COD, di quella frazione legata ai solidi non disciolti, poco disponibili ai trattamenti biologici.

Con i trattamenti secondari si mira principalmente a ridurre il contenuto in COD e BOD tramite dei trattamenti biologici. Questi coinvolgono microrganismi anaerobici ed

aerobici e sono utili principalmente alla degradazione e trasformazione di sostanze colloidali e disciolte oltre che dai TSS residui. Rispetto a quelli fisico-chimici, i trattamenti biologici sono considerati più sostenibili dal punto di vista economico, ambientale e adatti alla riduzione del BOD e COD degli effluenti, anche se non sufficienti ad aggiustare il colore e a rimuovere i contaminanti più recalcitranti.

La **digestione anaerobica** (AD) è un processo controllato che avviene in assenza di ossigeno, largamente diffuso nei WWT degli effluenti di cartiera per i vantaggi legati alla semplicità di design ed impiantistica, ai bassi costi d'investimento e operativi e alla versatilità sul range di sostanze presenti nell'effluente da trattare. Le acque, provenienti dai trattamenti primari, sono generalmente sottoposte ad uno step di pre-acidificazione, volto a demolire le molecole più complesse in molecole più semplici e disponibili come substrato ai microrganismi anaerobici, tramite reazioni di idrolisi ed acidogenesi, con conseguente abbassamento del pH e produzione di acidi grassi volatili (VFA).



18. Fasi della digestione anaerobica e i suoi prodotti.

Al giusto grado di preacidificazione, il processo anaerobico è in grado di ridurre anche del 75-80% il COD delle acque, passando per gli step di acetogenesi e metanogenesi, con degradazione di composti organici in diversi prodotti finali, compreso metano (50-75%), CO₂ (25-50%), idrogeno (5-10%) e azoto (1-2%)^{xiii}. Una resa in biogas di 0,4 m³ biogas/kg COD rimosso è ottenibile con un apporto di nutrienti che garantisca un rapporto C:N tra i 20/1 e i 30/1, evitando un eccessivo rilascio di ammoniaca ed un accumulo di VFA ed altre sostanze dannose al processo^{xiv}.

I **trattamenti biologici aerobici**, come i fanghi attivi e i bacini aerati, sono i sistemi maggiormente in uso ad oggi per il trattamento delle acque reflue da cartiera^{xv}. Nelle vasche a fanghi attivi, comunità eterotrofe aerobiche rimuovono in maniera efficiente sostanze organiche e nutrienti come composti tossici e patogeni dalle acque di scarico^{xvi} e a questo riguardo è stato dimostrato che un consorzio di diversi batteri può rivelarsi più efficiente nella riduzione del BOD e del COD dagli effluenti di cartiera. Ci sono due unità principali in un impianto aerobico: un bacino di aereazione e una vasca di sedimentazione. Nella prima sezione, la biomassa viene areata, tramite diversi sistemi per l'introduzione di aria in grado di garantire la massima superficie di scambio e quindi il massimo apporto di ossigeno; in questo modo i microrganismi sono in grado di metabolizzare ed assimilare le sostanze organiche presenti nelle acque. La vasca di sedimentazione è utile a permettere la decantazione e l'inspessimento del fango, ricircolato in buona parte alle vasche di ossidazione e spurgato della quantità utile ad evitarne una concentrazione eccessiva nelle vasche. La maggiore difficoltà nella gestione degli impianti aerobici consiste nel mantenere un'adeguata concentrazione di fanghi: mentre i fanghi primari, prodotti dai trattamenti chimico-fisici primari, sono relativamente semplici da inspessire, i fanghi secondari biologici sono di più difficile sedimentazione a causa dell'elevato contenuto di sostanze polimeriche extracellulari. Il fango, una volta inspessito tramite, generalmente, pressatura meccanica, viene sottoposto a compostaggio o ad incenerimento, con produzione, in entrambi i casi, di rifiuti^{xvii}. La natura del fango primario differisce molto da quello secondario in quanto il primo consiste principalmente in materiale fibroso e scarti provenienti dalla preparazione

impasti, mentre il secondo è costituito da composti non-biodegradabili, perché già sottoposti a degradazione biologica, e biomassa, dalle comunità microbiche e dal materiale biologico derivante dal decadimento cellulare^{xviii}. In alcuni casi, è anche possibile disporre dei fanghi riciccolandoli parzialmente o totalmente alla preparazione impasti a seconda della natura della carta e della materia prima utilizzata.

La gestione e lo smaltimento dei fanghi primari e secondari rappresentano un'importante voce di costo sul bilancio di una cartiera; pertanto, la scelta di reattori per la digestione anaerobica è stata negli ultimi anni preferita ai trattamenti aerobici per la minimizzazione degli scarti solidi e per la produzione di biogas. Spesso, però, è necessaria la combinazione di trattamenti anaerobici ed aerobici, in quanto i primi non sono in grado di rimuovere tutte le sostanze organiche. Con un trattamento aerobico, successivo ai reattori anaerobici, vengono infatti rimossi gli eccessi di VFA, i composti più recalcitranti e i solfuri disciolti contenuti negli effluenti^{xix}.

Produzione di biogas da impianti di digestione anaerobica (AD)

L'abbattimento di COD in un reattore anaerobico è accompagnato dalla produzione di biogas o, in particolare, di bio-metano.

La digestione anaerobica è un processo che coinvolge diverse comunità di microorganismi in una serie di reazioni biochimiche interdipendenti, rappresentate in figura 3. Si può vedere, infatti, che il processo inizia con l'idrolisi di sostanze organiche come carboidrati, proteine e lipidi in molecole più semplici come zuccheri, amminoacidi, ed acidi grassi, rispettivamente, con conseguente conversione di questi prodotti solubili in acidi grassi a catena corta, CO₂, H₂, etanolo e acido lattico, principalmente. L'ossidazione anaerobica di VFA in acido acetico, CO₂ e H₂ avviene durante l'acetogenesi. Infine, acetato e H₂ + CO sono convertiti in CH₄ rispettivamente tramite metanogenesi acetoclastica e idrogenotrofica. Questi step sono interdipendenti tra di loro e per ciascuno c'è una comunità di microorganismi specializzata e che differisce in termini biocinetici e bioenergetici, causando potenzialmente una disproporzione tra substrato e prodotti^{xx}. È facile quindi intuire che è

molto probabile che si verifichi un accumulo di prodotti intermedi, come ad esempio di VFA, la cui degradazione avviene ad opera della sinergia tra batteri sinotropi e metanogeni: variazioni di parametri di processo a valori non adatti a garantire le condizioni ottimali per questi microrganismi comportano un abbassamento del pH e, di conseguenza, della produzione di CH₄. Nonostante la sensibilità del processo biologico alle condizioni operative ed ambientali e alla possibile presenza di componenti tossici nelle acque da trattare, la digestione anaerobica ha richiamato l'attenzione su di sé per la concreta possibilità dell'impiego del biogas come bio-combustibile, che diventa più attraente nel caso delle cartiere, note per essere particolarmente energivore e quindi dipendenti dalle fonti di energia fossile.

Le performance della digestione anaerobica, in termini di ottimizzazione nella resa del biogas e di riduzione della produzione di rifiuti solidi, è influenzata da molti fattori, tra cui anche il processo produttivo e la composizione delle acque.

I digestori anaerobici sono, ad esempio, molto sensibili ai cambiamenti di pH, in particolare per la riduzione significativa nella crescita dei microrganismi metanogeni a pH inferiori a 6,6. L'inibizione dei metanogeni comporta l'accumulo di VFA, con abbassamento del pH ed ulteriore diminuzione dell'attività metanogenica^{xv}.

Quantità relativamente alte di forme solubili di azoto e fosforo sono richieste per assicurare la crescita e l'attività di tutti i microrganismi: il rapporto tra COD:N:P è essenziale per assicurare le condizioni ottimali per la digestione anaerobica, con inibizione della produzione di metano con un alto rapporto C:N attraverso il rapido consumo di azoto da parte dei metanogeni.

Le acque provenienti da cartiera di carta riciclata e destinate al trattamento acque sono inoltre considerate ricche in solfati a causa dell'utilizzo di solfato di alluminio come additivo per la ritenzione, di solfuri e solfiti come prodotti chimici per il pulping, tiosolfati come fissativi per la fotografia e ditionite per lo sbiancamento della pasta^{xxi}. Gli ioni di solfato, in presenza di batteri riduttori dei solfati (SRB), vengono convertiti a solfuri, la cui presenza può interferire con la produzione di metano, dal momento che l'H₂S è considerato

estremamente tossico per i microrganismi responsabili della produzione di metano^{xxii}. Il biogas prodotto dalla digestione anaerobica, in equilibrio con la fase liquida, si arricchisce in questo modo in H₂S che (1) già a basse concentrazioni provoca problemi legati all'odore, (2) ad elevate concentrazioni può essere tossico, (3) può causare la corrosione delle tubazioni dell'effluente liquido e del biogas (Tabella 3).

Concentrazione		Effetto
[ppm]	[%]	
0,02	0,000002	<ul style="list-style-type: none"> • Odore di uova in putrescenza
1,6	0,00016	<ul style="list-style-type: none"> • TWA 8 ore
100	0,01	<ul style="list-style-type: none"> • Paralisi dei nervi olfattivi entro 3/5 minuti • Lieve irritazione degli occhi e della gola
200	0,02	<ul style="list-style-type: none"> • Paralisi immediata dei nervi olfattivi • Lieve irritazione degli occhi e della gola
500	0,05	<ul style="list-style-type: none"> • Perdita della cognizione e dell'equilibrio • Paralisi della respirazione entro 30/45 minuti • Morte dopo 30/60 minuti
700	0,07	<ul style="list-style-type: none"> • Incoscienza entro 15 minuti • Blocco della respirazione • Morte dopo 12/15 minuti
1000	0,1	<ul style="list-style-type: none"> • Incoscienza immediata • Blocco immediato della respirazione • Morte entro 3 minuti

Tabella 3. Effetto dovuto all'esposizione ad idrogeno solforato alle sue diverse concentrazioni.

A seconda del carico di solfati e del pH, la concentrazione di H₂S nel biogas può andare da poche centinaia di ppm fino al 2-3% (v/v). A concentrazioni superiori a 500 ppm la combustione di biogas porta alla corrosione della maggior parte dei motori a combustione interna e dei bruciatori con formazione di diossido di zolfo (SO₂), responsabile anche della formazione di piogge acide^{xxiii}. Ne viene che, la fattibilità dell'utilizzo di biogas

come fonte di energia viene fortemente condizionata dalla possibilità di rimuovere o prevenire la produzione di idrogeno solforato prima che il biogas venga bruciato.

La possibilità di utilizzo di metano rappresenta una potenziale riduzione dell'utilizzo di fonti fossili utilizzate per la produzione di energia, contribuendo a rendere la carta un prodotto più eco-sostenibile. Il biogas può infatti essere utilizzato per la produzione di elettricità, può essere ottimizzato per il trasporto tramite la compressione o liquefazione, può essere direttamente utilizzato come combustibile in stazioni di rifornimento interni alla cartiera. L'implementazione di AD e l'utilizzo di biogas rappresentano un importante contributo utile ad incrementare la produzione di energie rinnovabili e ad allineare il settore cartario agli obiettivi internazionali climatici per la riduzione delle emissioni di gas serra.

È utile, quindi, analizzare quali siano le condizioni operative ottimali alla riduzione nella conversione dei solfati presenti nelle acque trattate nei digestori anaerobici e riportare lo stato dell'arte delle tecnologie utilizzate per la rimozione dell' H_2S dal biogas.

Tecniche per la riduzione dell' H_2S dal biogas prodotto da AD

Il contenuto in H_2S nel biogas prodotto da digestione anaerobica può andare da qualche centinaio di ppm fino ad arrivare anche al 2-2,5%, a fronte del limite di circa 60-100 ppm consentite per la combustione del biogas. La presenza di H_2S nel biogas può essere prevenuta, agendo direttamente sul processo di AD, o ridotta tramite il sequestro ed eventualmente la conversione dell'idrogeno solforato in altre forme non volatili.

Nei digestori anaerobici è infatti possibile aggiungere composti chimici come specifici inibitori per i SRB o degli scavenger, principalmente metalli ionici, per causare la precipitazione dei solfuri^{xxiv}. La maggior parte delle volte, però, viene percorsa la strada della rimozione dell' H_2S dal biogas attraverso metodi fisico-chimici e biologici.

La rimozione di H_2S dalle correnti gassose è infatti condotta in due step: l' H_2S viene inizialmente separato dal biogas in una seconda fase fluida, liquida o gassosa, e successivamente viene convertito a zolfo elementare. Di questi step, la conversione può non

essere presente e, quando parte integrante del processo, può avvenire chimicamente o biologicamente.

Uno dei metodi chimico-fisici più diffusi si basa sull'assorbimento di H_2S in una soluzione amminica a successivo stripping dell' H_2S disciolto in un gas concentrato (gas Claus), poi convertito a zolfo elementare nel processo Claus. Qui, un terzo dell' H_2S assorbito viene prima ossidato a SO_2 tramite combustione e il rimanente reagisce con l' SO_2 formando zolfo elementare. In altri casi, l'assorbimento dell' H_2S avviene tramite una soluzione dove viene convertito, senza alcuno stripping; sostanzialmente, i diversi processi si differenziano sul tipo di soluzione assorbente utilizzato e sulla scelta del catalizzatore utilizzato per l'ossidazione^{xxv}.

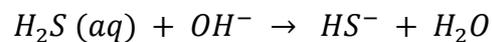
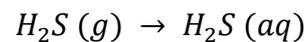
L'assorbimento in colonne di lavaggio tramite soda caustica viene comunemente utilizzato per desolforare il biogas, anche se si tratta di un trattamento caratterizzato da elevati costi operativi a causa dell'inevitabile assorbimento di CO_2 dalla soda caustica. Il biogas trattato, inoltre, viene prodotto in quantità e composizione variabile a seconda delle acque trattate e l'assorbimento con soda caustica presenta una scarsa flessibilità alle mutevoli condizioni operative.

Per ovviare ai problemi legati ai metodi fisico-chimici, sono stati studiati sistemi di assorbimento e conversione dell' H_2S che ricorrono a microorganismi in grado di ossidare l' H_2S a zolfo a temperatura e pressione ambientali. Microorganismi chemotrofi e fototropi sono stati testati, tra i quali i primi meglio si adattano alle esigenze di applicazioni industriali perché non necessitano di luce come fonte di energia. Batteri chemotrofi, soprattutto *Thiobacilli*, sono quindi stati principalmente utilizzati per il processo di rimozione dell' H_2S . Le tre tecnologie basate su questo approccio ad oggi consistono in (1) bioscrubber, (2) biotrickling filter e (3) biofiltri. Di questi processi, gli ultimi due portano alla formazione di solfati, mentre il primo ha come prodotto finale lo zolfo, di natura biologica. La produzione di zolfo è preferita a quella di solfati e pertanto viene approfondito il funzionamento del bioscrubber.

Bioscrubber per la rimozione dell'H₂S

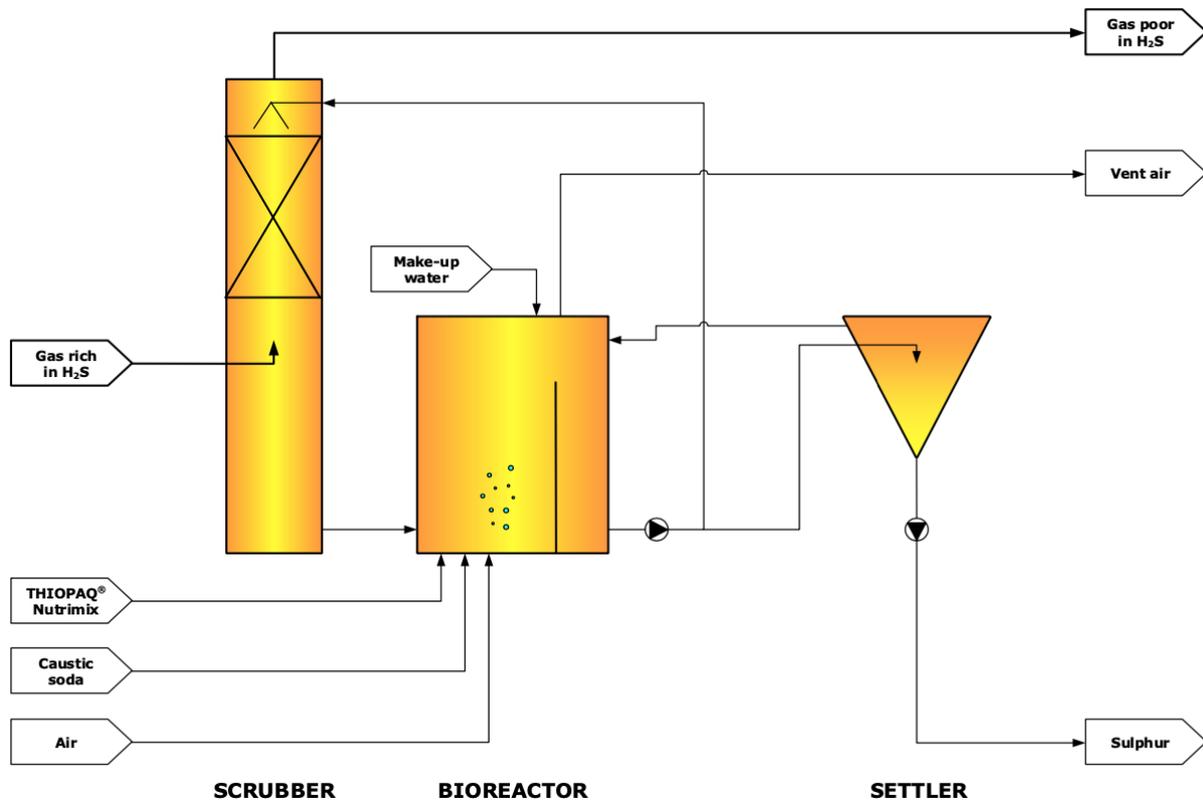
Il funzionamento del bioscrubber si basa sulla rappresentazione schematizzata in figura 3 ed è composto da uno scrubber, un reattore e un settler.

Il biogas è introdotto nello scrubber dove viene lavato da una soluzione alcalina, ricircolata dal reattore. L'intimo contatto tra le fasi è permesso dal materiale di riempimento a riempimento della colonna e il biogas, povero di H₂S, lascia lo scrubber dall'alto.

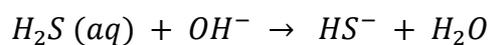
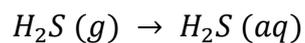


La soluzione, ricca in HS⁻, viene scaricata dal basso dove, per gravità passa nel bioreattore. Qui viene introdotta dell'aria tramite delle linee di distribuzione provviste di caps che permettono la formazione di micro-bolle, ottimizzando la superficie di scambio liquido-gas.

L'HS⁻ disciolto viene così ossidato a zolfo elementare ad opera dei *Thiobacilli*, con ripristino dell'alcalinità della soluzione tramite la formazione di OH⁻.

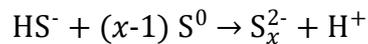


19. Schema del sistema di bioscrubber Thiopaq.



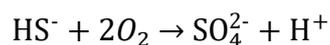
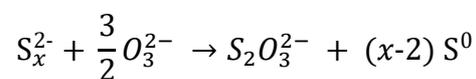
Lo zolfo formatosi viene separato all'interno del settler dove la soluzione è in quiete e in questo modo lo zolfo può formare aggregati di dimensione maggiore e più facilmente sedimentabili. La soluzione surnatante stramazza nel bioreattore dove viene ricircolata nuovamente in testa alla colonna di assorbimento. Nel settler si forma un fango, inspessito del 10-20% rispetto alla soluzione in ingresso dal bioreattore, che viene spurgato; ovviamente, lo spurgo comporta la rimozione della soluzione "povera", e la soda caustica deve essere reintegrata per mantenere i giusti valori di pH ed alcalinità necessari per l'equilibrio delle reazioni e per una buona crescita batterica.

Oltre a queste reazioni principali, le condizioni operative favoriscono anche l'avanzamento di altre reazioni, come la formazione di ioni polisolfuro dalla reazione tra solfuro di idrogeno e zolfo nella colonna di assorbimento:



Qui lo zolfo è presente in quanto è in parte ricircolato per un'incompleta separazione nel settler.

Oltre allo zolfo, è possibile che si formino composti dello zolfo a più alto stato di ossidazione, come solfati e tiosolfati:



La formazione di solfati e tiosolfati è indesiderata in quanto sono di più difficile rimozione rispetto allo zolfo, solido, e consumano l'alcalinità della soluzione. È necessario quindi limitare l'apporto di ossigeno al minimo stechiometrico al fine di favorire la selettività verso l'ossidazione a zolfo e ridurre i solfati^{xxvi}; il controllo sulla conversione a ioni polisolfuro tramite la portata di ossigeno introdotta è invece più difficile in quanto il tasso di ossidazione dei polisolfuri è inferiore rispetto a quello dei solfuri.

Per la buona riuscita del processo, è necessario individuare le condizioni operative, in termini di pH ed alcalinità, ottimali per il benessere e la crescita dei *Thiobacilli*, oltre che l'individuazione del setpoint di potenziale redox che rappresenti la quantità stechiometrica di ossigeno necessaria per l'ossidazione a zolfo. Dal momento che, oltre all'ossigeno, è necessario alimentare NaOH al reattore per il mantenimento dei giusti livelli di alcalinità e di pH, è opportuno migliorare l'efficienza nella sedimentazione dello zolfo, riducendo così la quantità di soda caustica di make-up.

Possibili applicazioni dello zolfo biologico

L'ossidazione a zolfo piuttosto che a solfati è da preferire per diversi motivi:

- lo zolfo è considerato meno nocivo rispetto ai solfati;
- la separazione dello zolfo solido da una soluzione acquosa è più semplice rispetto a quella dei solfati disciolti;
- L'ossidazione a zolfo comporta il consumo di una minore quantità di ossigeno con conseguente riduzione dei costi di compressione;
- La formazione di zolfo permette la rigenerazione degli ioni OH^- con riduzione del consumo di NaOH .

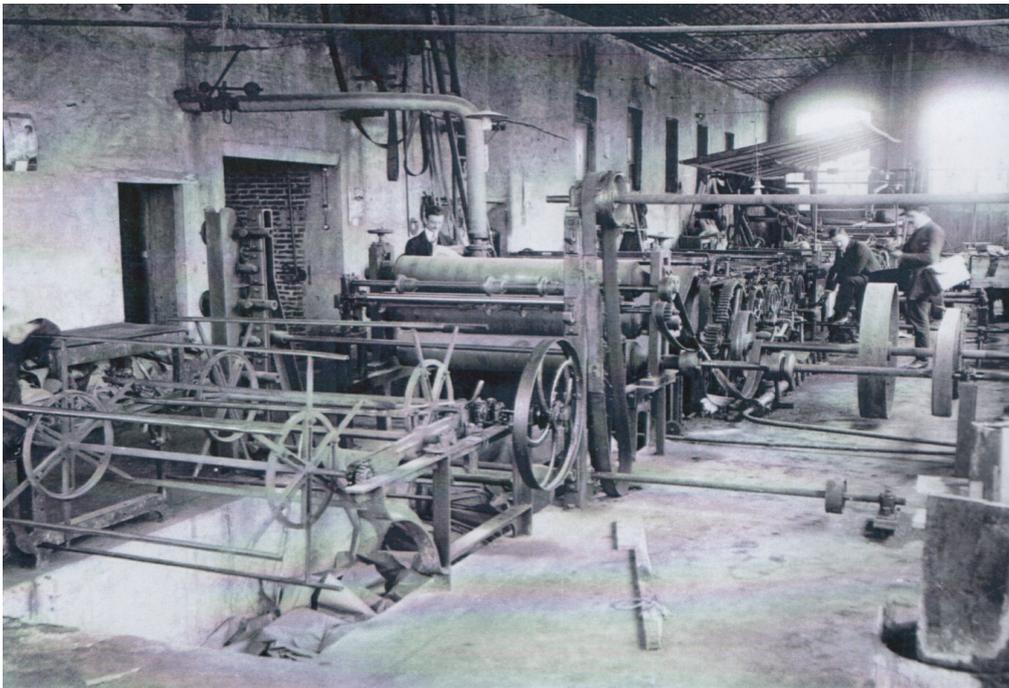
Lo zolfo spurgato, definito bio-zolfo, ha delle proprietà ben diverse rispetto allo zolfo chimico e cristallino. In particolare, presenta un comportamento idrofilico, a differenza dello zolfo chimico, e può quindi essere disperso in acqua. Lo zolfo biologico, definito "bagnabile" per le sue proprietà, può essere riutilizzato come fertilizzante; anche se la legislazione spesso non ne consente l'uso diretto per migliorare il terreno, può essere utilizzato per arricchire altri materiali o fertilizzanti. L'importanza e la domanda dello zolfo in agricoltura sono crescenti, contrariamente alla sua disponibilità ed è fonte di preoccupazione per una buona parte dei terreni coltivati in diverse regioni del mondo^{xxvii}. Lo zolfo presente nel suolo dovrebbe rimanere sempre ad un livello costante grazie alla continuità garantita dal ciclo dello zolfo; tuttavia, a partire dalla fine del XX secolo si è verificata una diminuzione progressiva della quantità di zolfo restituita al terreno per effetto delle precipitazioni atmosferiche. A causa di questa situazione, la concimazione con zolfo è di crescente importanza e un'alternativa promettente allo zolfo minerale è rappresentata dai materiali di scarto ricchi in zolfo, come, appunto, i fanghi prodotti dalla desolforizzazione. La possibilità di riutilizzo dello zolfo comporterebbe inoltre un importante risparmio dal punto di vista economico dovuto al mancato smaltimento del fango, una delle principali voci di costo di un impianto di trattamento acque tradizionale.

La biodisponibilità dello zolfo è ad oggi argomento di studio e rappresenta un'importante opportunità nello sviluppo di sistemi produttivi eco-sostenibili e in accordo

con il concetto di economia circolare. È pertanto necessario approfondire i meccanismi alla base dell'aggregazione e della sedimentazione per ottimizzare la produzione di fanghi di zolfo di natura biologica.

Case study: up-grade dell'impianto di desolforizzazione presso la cartiera Sonoco Alcore Demolli

La cartiera Sonoco Alcore Demolli, sita in Ciriè, provincia di Torino, produce cartoncino destinato alla formazione di tubi a partire da carta riciclata. La località Olivetti-Pich, dove è sita la cartiera, deve il suo nome alla "Olivetti Cartiere", fondata probabilmente attorno al 1864, adiacente alla "CVL – Cartiera Valli di Lanzo", di diversa proprietà. La cartiera fondata dalla famiglia Olivetti, infatti, era specializzata nella produzione di carta per alimenti (come carta velina per l'incarto degli agrumi), mentre nella seconda venivano prodotti cartoncini da tubi.



20. Fotografia storica della macchina continua presso la cartiera Olivetti.

Il fallimento della cartiera Olivetti, avvenuto nel 1975, è stato seguito dalla sua acquisizione da parte della CVL, acquistata nel 1987 dalla DEMOLLI S.p.A., gruppo cartario affermato a livello nazionale e specializzato nella produzione di anime di cartone. Il rinnovamento dello stabilimento è stato accompagnato dall'installazione di una nuova

macchina continua, unione di più parti dismesse di macchine continue da altri stabilimenti, che è ad oggi in esercizio nello stabilimento.

Nel 2006 il gruppo DEMOLLI S.p.A. è stato assorbito dalla multinazionale SONOCO, con sede negli Stati Uniti, leader mondiale nel packaging, e ha avuto modo di innovarsi continuamente negli anni. Gli investimenti messi in campo sono stati un incentivo al miglioramento da parte del gruppo SONOCO e ciò ha permesso alla cartiera di Ciriè di ambire e poi realizzare un aumento di produzione del 50% nell'arco di pochi anni.

La produzione media è ad oggi pari a circa 120000 tonnellate. Il prodotto finale è un cartoncino con grammatura compresa tra 300 e 500 g/m², realizzato a partire da rifiuti cartacei selezionati da piattaforme dove viene conferita la carta della raccolta differenziata. La diversificazione dei rifiuti cartacei permette di introdurre nel processo produttivo tipologie e quantità di carta sulla base della "ricetta" ottimizzata per ogni tipo di prodotto. Il cartoncino prodotto dalla macchina continua ha un formato di circa 2,54 m e viene tagliato da due ribobine secondo le specifiche del cliente finale.

Gli obiettivi produttivi devono però necessariamente andare a pari passo con quelli di sostenibilità e di sicurezza, le altre due macro-aree su cui si sono incentrate le risorse economiche messe in campo dal gruppo SONOCO. Il settore cartario, dalla produzione della carta alla formazione del prodotto finito, ha potenzialmente un forte impatto sul consumo di risorse energetiche ed è essenziale mirare alla riduzione dell'impronta ambientale. La Sonoco Alcore Demolli provvede al suo fabbisogno energetico tramite una turbina a gas per la cogenerazione di energia elettrica e termica e una caldaia a tubi fumo ausiliaria alimentata a metano e a biogas, inviato direttamente dalla digestione anaerobica. La necessità di ridurre il consumo energetico specifico per tonnellata di carta prodotta si allinea con la strategia della Corporate nella lotta al cambiamento climatico e ha richiesto la messa in campo di azioni mirate di ottimizzazione e riduzione dei consumi elettrici e termici.

La consapevolezza della necessità di dotarsi di strumenti gestionali ed organizzativi solidi, per ottenere un sistematico contenimento dei consumi energetici, è stata una

fondamentale spinta per l'ottenimento della certificazione ISO 50001:2011 nel dicembre 2014, mantenuta tramite ri-certificazione ISO 50001:2018 in dicembre 2021.

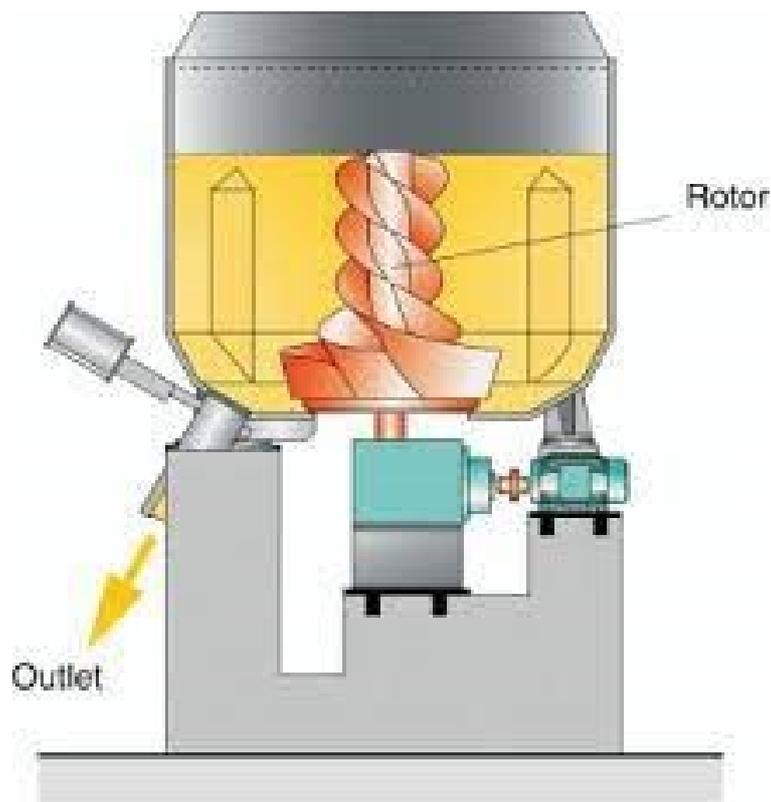
Gli interventi implementati nel corso degli anni si inseriscono quindi all'interno del piano di miglioramento continuo delle performance energetiche dello stabilimento e sono fondati sul continuo monitoraggio ed analisi dei vettori energetici di sito ed il confronto con le BAT del settore.

Descrizione del processo produttivo

Il percorso della carta da balla pressata a rotoli di cartoncino ha inizio nella preparazione impasti, dove viene la carta viene trasformata in pasta. La preparazione impasti può essere riassunta in tre steps:

- spappolamento;
- screening;
- regolazione di consistenza.

Le balle di carta vengono introdotte tramite i nastri trasportatori in pulper ad alta densità, dove avviene il processo di **spappolamento**. Quest'operazione consiste nell'idratazione e nella separazione di fibre ad opera di una girante e di acqua introdotta nella quantità necessaria a raggiungere una consistenza circa del 16%. La frizione fibra-fibra permette l'apertura delle fibre e viene favorita dai vortici creati dalla girante e anche dalla presenza di baffles all'interno della vasca. Al contempo, si ottiene la separazione di una parte dei contaminanti più leggeri che vengono sospinti verso la regione più periferica dove la ridotta velocità di rotazione ne evita la rottura e ne agevola la successiva separazione. Vengono prodotti gli "scarti di pulper" ossia scarti derivanti dallo spappolamento della carta da macero costituiti da una miscela di materiali plastici, legno, residui di carta, frammenti di vetro, materiale ghiaioso e metallico.



21. Rappresentazione di un pulper ad alta densità.

Il contenuto dei pulper viene riversato nella pera, un dispositivo di pulizia, dove avviene la prima fase di **screening**, previa diluizione fino ad una consistenza del 4%. Ad ogni ciclo batch di lavoro, una girante forza il passaggio della pasta attraverso un piatto forato con fori da 10 mm che impedisce il passaggio dei contaminanti. Le fibre, così separate sono convogliate in tine di accumulo, mentre lo scarto viene scaricato in tamburi rotanti filtranti che svolgono anche la funzione di movimentazione verso il compattatore.

La Sonoco Alcore Demolli è dotata di 3 linee, ciascuna costituita da un nastro trasportatore, un pulper e una pera, asservite da 2 linee di movimentazione dello scarto, di cui una condivisa.

La pasta prosegue nel suo percorso di screening attraverso steps di filtrazione via via più fini volti alla rimozione dei diversi tipi di contaminanti presenti nella pasta. Analogamente, gli scarti più leggeri, dove è più probabile vi sia un contenuto residuo in fibre

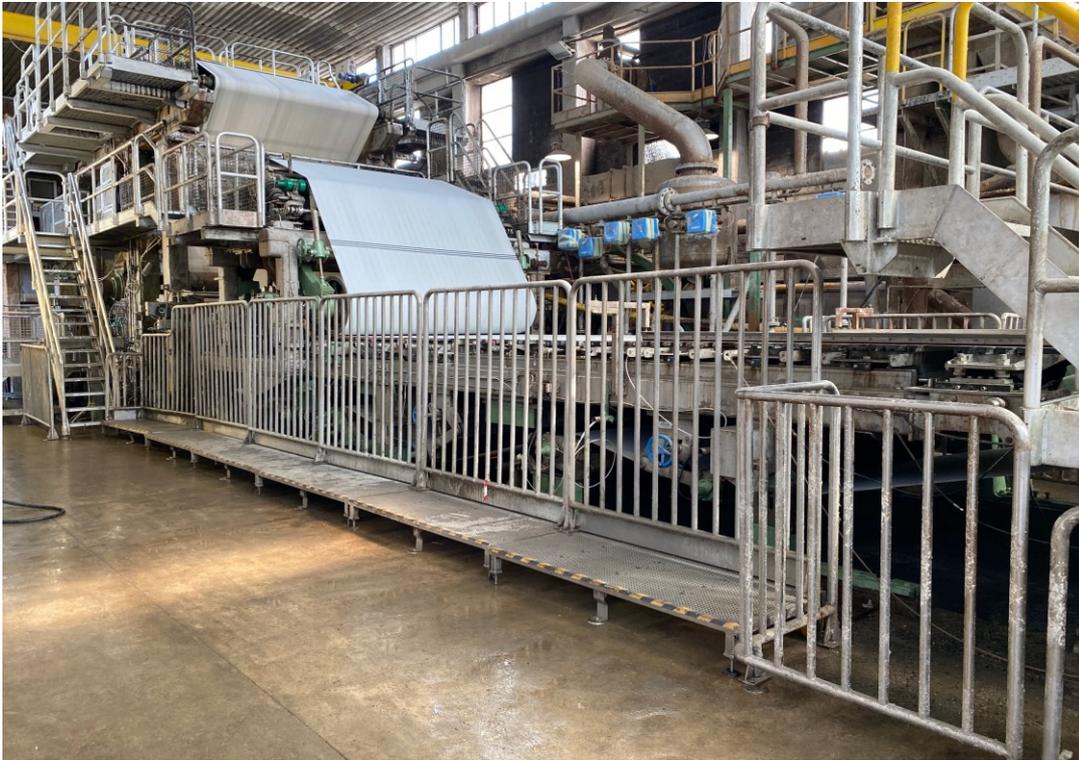
elevato, sono sottoposti ad analoghi step di filtrazione ed eventualmente ricircolati agli step precedenti di filtrazione.

Nella fase di preparazione vengono inoltre aggiunti al processo additivi come dispersivi e biocidi, leganti come amido e carbonato di calcio, in quantità variabili sulla base delle condizioni di processo e sulle caratteristiche del prodotto finale.

Rimosse tutte le impurità, la pasta viene portata alla giusta **consistenza** da una valvola di regolazione dove il contenuto solido viene portato circa al 2%, correggendo la portata di acqua sulla base di quanto misurato da un misuratore di consistenza posto in linea; è la fan pump a provvedere al perfetto mixing tra pasta ed acqua, garantendo una perfetta omogeneità nella cassa d'afflusso dove la pasta viene mandata passando per un ultimo screener, posto a protezione della tavola piana.

L'impasto accede alla macchina continua tramite la cassa d'afflusso dove deve essere distribuito in maniera uniforme e continua sulla tavola piana. L'ingresso nella cassa d'afflusso avviene attraverso una piastra forata, dove l'impasto passa prima per fori a diametro minore e poi a diametro maggiore: la caduta di pressione favorisce lo sviluppo di micro-turbolenza e quindi il collasso di eventuali fiocchi di fibra formatisi. La turbolenza è essenziale per garantire un'omogeneità dell'impasto, e quindi della carta, e viene mantenuta dalla presenza di rulli forati, rotanti in direzione opposta.

L'impasto viene distribuito sulla tavola piana grazie ad un labbro, con apertura variabile e regolata dalla presenza di attuatori, agenti in retroazione sulla base del profilo misurato da un ponte scanner, posto al fondo della macchina continua.



22. Tavola piana e sezione umida.

Sulla tavola piana, la percentuale in solido passa dal 2% al 25% grazie al drenaggio di acqua, possibile inizialmente per gravità e poi per la presenza di cassette aspiranti poste al di sotto della tela, funzionanti a tenori di basso e poi alto vuoto. La tavola costituisce la **sezione umida** della macchina continua, così chiamata perché al suo termine la carta presenta un contenuto in solido circa del 25%.

Segue la **sezione delle presse**, dove il drenaggio avviene dapprima attraverso delle un cilindro aspirante, accoppiato ad un cilindro rompinodi e poi tramite una pressa. La carta avanza alla sezione delle presse tramite un feltro capace di assorbire l'acqua a livello del nip, formatosi nelle presse, e successivamente di rilasciarla per aspirazione. L'ultimo step di pressatura è reso possibile da una pressa ENP (Extended Nip Press) in cui, al di sotto del

rivestimento di un cilindro, è presente una scarpa concava che permette di aumentare il nip, con incremento dell'estrazione di acqua.



38. Sezione delle presse.

Le acque di impregnazione e quelle provenienti dal lavaggio della tela sono raccolte ed utilizzate per diluizioni e lavaggi.

La carta prosegue poi nella sezione della **seccheria** dove l'acqua residua viene evaporata grazie al contatto con dei cilindri essiccatori riscaldati mediante vapore. La temperatura negli essiccatori e alla superficie viene aumentata progressivamente lungo la seccheria, i cui 54 cilindri essiccatori garantiscono una lunghezza del giro carta utile ad arrivare ad un secco del 95%.



39. Bobina di cartoncino in uscita dalla zona dal pope, al termine della seccheria.

La carta così prodotta viene infine sottoposta alla lisciatura e poi arrotolata attorno ad un'anima al pope, formando una bobina di formato 2,54 m, come quello della macchina.

Per arrivare al prodotto finale dal formato idoneo, la bobina viene svolta, tagliata e riavvolta in 2 ribobinatrici a formare diversi rotoli più piccoli a partire dalla stessa bobina e in fette di altezza variabile in base alle richieste del cliente.



40. Fette tagliate dalla ribobina a partire dalla bobina iniziale.

Fabbisogno elettrico e termico dello stabilimento

I consumi termici dell'impianto sono relativi alla produzione di vapore, utilizzato anche nella sezione di preparazione impasti, ma principalmente destinati all'essiccazione della carta nella seccheria. La gestione del vapore è condotta sul principio del cascame termico, utile a minimizzare il consumo di vapore a parità di quantità di acqua rimossa dalla carta

Il fabbisogno di vapore dell'impianto è soddisfatto da un impianto di cogenerazione con turbina a gas i cui fumi alimentano una caldaia a recupero con un rendimento termico del 45% con produzione di vapore a 9 bar; la turbina a gas permette inoltre di sopperire al fabbisogno elettrico dello stabilimento.

Sulla base della domanda, il vapore viene inoltre integrato da una caldaia alimentata a metano a tubi fumo che produce vapore a 12 bar, laminato a 8,5 – 9 bar. A parziale

integrazione del metano di rete, viene alimentato alla caldaia del biogas, prodotto nella sezione di digestione anaerobica. L'utilizzo di biogas permette un risparmio significativo dell'utilizzo di metano che incide sul consumo annuo circa del 1,5-2%.

Descrizione dell'impianto di trattamento acque

L'impianto di trattamento acque a servizio della cartiera può essere schematizzato in:

- Sezione chimico-fisica;
- Sezione biologica.

Le acque reflue del processo produttivo vengono convogliate in una vasca di equalizzazione, con funzione di accumulo, con capacità di 10000 m³, da cui ha inizio la sezione chimico-fisica. Qui giungono acque di diversa natura, in parte acque bianche, cioè drenate direttamente dalla sezione umida della macchina continua, in parte acque di lavaggio utilizzate negli step di screening della preparazione impasti, con una portata di circa 200 m³/h. La composizione delle acque è varia ed è strettamente legata alla produzione effettivamente in corso nella macchina continua, con un COD medio di 2500-5000 mg/l, e contenuto variabile in carbonato di calcio (dovuto alla "carica" conferita alla carta prodotta), di amido e di alluminio (utilizzati negli additivi del processo produttivo), oltre ad innumerevoli altri componenti dovuti alle inevitabili contaminazioni presenti nella materia prima utilizzata.

La presenza di un filtro all'ingresso dell'accumulo permette la rimozione dell'impurità più grossolane e che rappresenterebbero un disturbo all'impianto di trattamento, ma vi è un contenuto in solidi sospesi totali (TSS) elevato, costituito prevalentemente da fibre cellulosiche. Il recupero delle fibre, oltre ad essere uno step essenziale per evitare uno spreco in materia prima, aiuta anche a preservare il trattamento acque, in particolare i reattori anaerobici, dalla loro presenza indesiderata. Molte di queste fibre hanno lunghi tempi di sedimentazione che richiederebbero sedimentatori di capacità molto elevata; a questo

scopo, l'acqua viene inviata dalla vasca di equalizzazione ad un **flottatore ad aria disciolta** dove, grazie ad un sistema di pressurizzazione, l'acqua viene saturata di aria ad alta pressione, con formazione di micro-bolle a valle di una valvola riduttrice. Le micro-bolle entrano in contatto con la portata entrante e la loro dimensione infinitesimale aumenta la probabilità di collisione con le particelle solide su cui le micro-bolle si assorbono. In questo modo, la riduzione di densità delle particelle ne favorisce la galleggiabilità e si viene a formare uno strato superficiale di fibre flottate e rimosse tramite un raccogliatore rotante. L'utilizzo di opportuni coagulanti e flocculanti, anche in quantità ridotta, favorisce la formazione di fiocchi più facilmente flottabili.

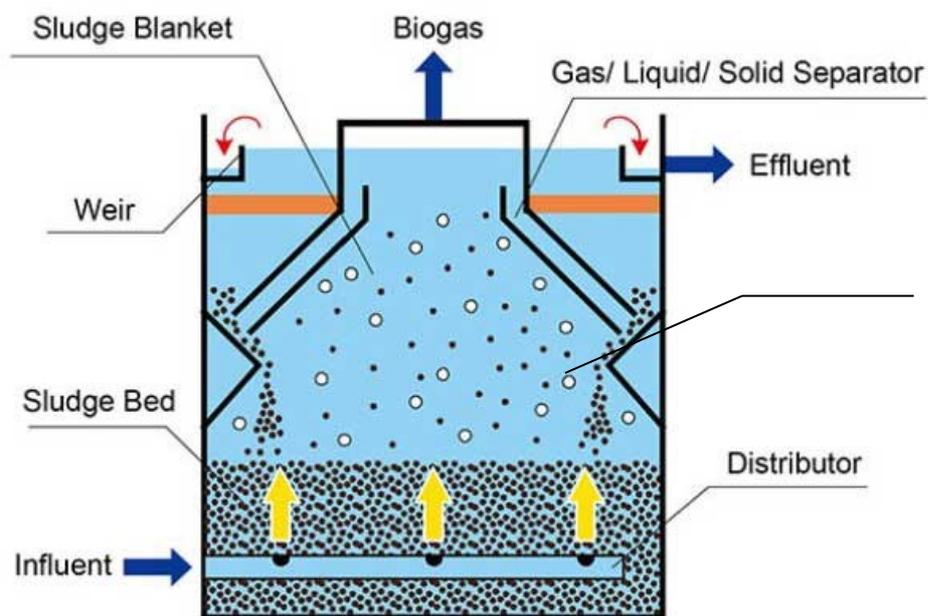
La fibra, così recuperata, viene direttamente riutilizzata in preparazione impasti, mentre le acque proseguono il loro percorso nel **decantatore primario** dove i fanghi sedimentati ed inspessiti vengono rimossi da una raschia agente sul fondo. Le acque sono ulteriormente filtrate in un tamburo rotante di maglia metallica, utile a preservare la sezione biologica dall'eventuale presenza di frammenti in plastica non separati tramite la flottazione.

I trattamenti chimico-fisici sono utili a ridurre il contenuto in TSS presente nelle acque, ma non apportano alcuna sostanziale variazione al COD disciolto, per cui è necessario ricorrere a sistemi di purificazione delle acque di tipo biologico.

Le acque, destinate ai reattori anaerobici, vengono pre-trattate in un **pre-acidificatore** dove l'assenza di ossigeno favorisce gli step di idrolisi ed acidogenesi, con aumento nella concentrazione dei VFA e lieve diminuzione del COD attorno a 3500-2000 mg/l. Il grado di pre-acidificazione, parametro essenziale alla gestione dei reattori anaerobici, viene anche monitorato attraverso il pH, di cui è possibile apprezzarne una riduzione da valori di 6 – 6,5 a 5 - 5,8. La portata di acqua pre-trattata viene così suddivisa nei due reattori anaerobici, di tipo UASB e ICx, entrambi funzionanti a fango granulare, ma basati su principi fluidodinamici diversi.

Il **reattore UASB** (Upflow Anaerobic Sludge Blanket) è di semplice concezione costruttiva perché caratterizzato da una vasca contenente il fango granulare, attraverso cui l'acqua diffonde e risale, grazie anche al trascinamento da parte del biogas prodotto dalla

fermentazione. La separazione tra liquido-gas-solido avviene in un separatore a forma di imbuto capovolto, che impedisce ai granuli di accedere alla zona di stramazzo, con ricaduta nel letto di fango tramite dei baffles, e al gas di risalire verso il duomo del reattore. La portata di acqua lascia il reattore per stramazzo in canaline poste sul tetto del reattore, mentre il biogas, separatosi dall'acqua viene convogliato in una via di uscita separata. In figura 11 è riportato lo schema del reattore UASB con i suoi principali componenti.



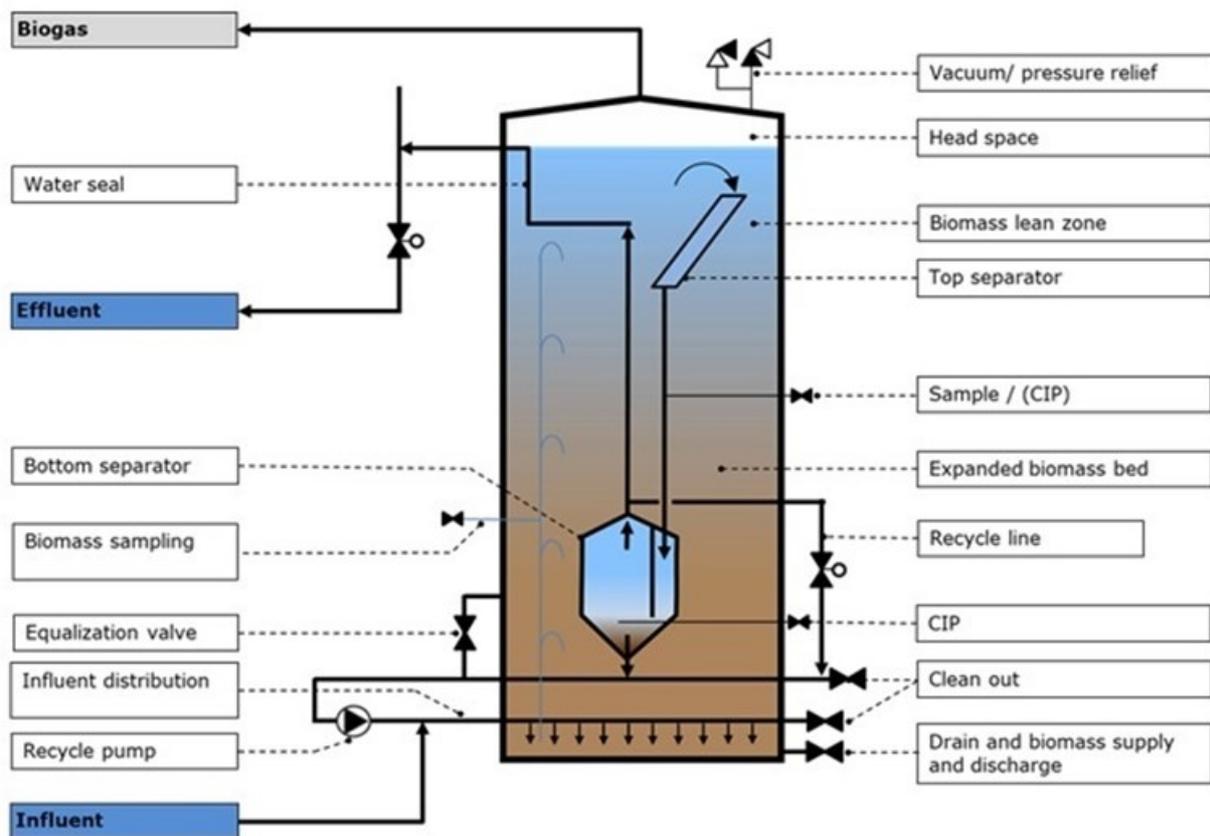
41. Schema di funzionamento del reattore UASB.

La degradazione del COD comincia nello sludge bed, dove si ha il primo contatto tra liquido e fango granulare, e continua progressivamente nello sludge blanket, dove è presente una concentrazione inferiore di fango granulare. Questa suddivisione è dovuta alla buona sedimentabilità del fango granulare e ne permette la specializzazione nei diversi step di digestione anaerobica. Il reattore UASB permette di ottenere un abbattimento del COD del 60 – 65%, con una resa in metano ottimale di $0,35 \text{ Nm}^3/\text{kg}$ di COD rimosso.

Il principale svantaggio legato al suo impiego deriva dai frequenti washouts di fango come conseguenza di un sovraccarico al reattore con inevitabile peggioramento nelle performance del reattore.

Con l'obiettivo di rendere l'impianto anaerobico più flessibile a variazioni di carico in termini di portata e di COD, nel 2017 è stato installato un **reattore anaerobico** di tipo ICx, ideato da Paques. Si tratta di reattore sviluppato in altezza basato sul ricircolo interno di fango ed acqua, con lo scopo di diluire la portata entrante e di garantire una certa capacità buffer rispetto a variazioni di pH. La portata di acqua da trattare e di fango ed acqua riciccolati sono suddivise in più linee di distribuzione disposte sulla base del reattore, favorendo in questo modo il mixing tra le due portate. L'acqua risale il reattore entrando in contatto con la biomassa granulare e progressivamente inizia a convertire i componenti organici in biogas che diffonde dal centro dei granuli fino alla superficie dove lascia il granulo sotto forma di piccole bollicine. L'espansione del letto di biomassa viene mantenuta dalla portata di acqua entrante, con velocità di risalita di 3-6 m/h, e dalla risalita di biogas verso lo spazio di testa, dove lascia il reattore. La separazione trifase tra acqua, biomassa e gas avviene grazie a due dispositivi collegati tra di loro: nella sezione alta è presente un top separator che permette il disimpegno di biogas dall'acqua e dai granuli trascinati in testa al reattore, indirizzati attraverso il "downer" al bottom separator dove avviene la decantazione dell'acqua trattata, indirizzata verso l'uscita del reattore, e la sedimentazione della biomassa, ricircolata all'ingresso del reattore.

L'espansione del letto granulare con ricircolo interno permette un maggiore contatto tra biomassa ed acqua da trattare, permettendo di aumentare il carico, a parità di volume, rispetto a quanto ottenibile con un reattore UASB. L'utilizzo di un reattore ICx permette di raggiungere un abbattimento del COD del 65-70% e una resa in produzione di biogas di poco superiore a quella registrata al reattore UASB.



42. Schema di funzionamento del reattore ICx.

La portata trattata dai reattori anaerobici presenta un contenuto residuo in COD di circa 700-1000 mg/l, quindi inadatto ad essere introdotto nel sistema idrico superficiale. È necessario quindi integrare il trattamento anaerobico con step aerobico a **fanghi attivi**. Qui, i microrganismi contenuti nei fanghi sono in grado di degradare il COD nell'acqua tramite l'ossigeno, introdotto nell'aria diffusa da membrane distribuite sulla base dei comparti delle vasche. L'impianto aerobico è costituito da 2 vasche, ciascuna da 10000 m³, suddivise ciascuna in 4 comparti: tale configurazione permette un flusso a pistone, con un abbattimento del COD medio del 90-93%.

I fanghi in uscita sono caratterizzati da una densità che si aggira attorno ai 5-7 g/l, inviato per gravità ad un **decantatore secondario** dove, grazie anche all'aggiunta di opportuni coagulanti e flocculanti, riesce ad inspessire fino ad una densità di 14-18 g/l. parte dei fanghi di supero, convogliati da una raschia agente sul fondo, sono ricircolati in continuo alle vasche a fanghi attivi, mentre l'acqua chiarificata prosegue nel turbocoagulatore.

Il **turbocoagulatore**, introdotto nell'impianto di depurazione nel 2019, rappresenta l'ultimo presidio a tutela dello scarico finale, utile in caso di eventuali momenti di sovraccarico o di anomalie dell'impianto di depurazione. Di concezione simile ad un decantatore, è dotato di una raschia agente sul fondo e di un agitatore all'interno del deflettore da cui passa la portata di acqua entrante. Questa configurazione favorisce la miscelazione dell'acqua con opportuni coagulanti e flocculanti (avvenuta in parte in vasche di pre-miscelazione proprie all'impianto) con successiva sedimentazione, favorita dalla variazione di sezione dalla zona del deflettore alla vasca di sedimentazione. I fanghi, convogliati al centro del turbocoagulatore dalla raschia agente sul fondo, vengono riuniti ai fanghi di supero del decantatore secondario, utilizzati in produzione.

L'acqua in uscita dal turbocoagulatore è così pronta per essere introdotta a livello delle acque superficiali, in particolare nel Canale del Malanghero, in quanto idonea in contenuto di COD, TSS, ammoniaca e di qualsiasi altro potenziale inquinante contenuto al suo interno.

Up-grade dell'impianto di desolforizzazione

Il biogas prodotto durante la digestione anaerobica nei reattori UASB e ICx presenta un contenuto medio di circa 1000-5000 ppm di idrogeno solforato con la composizione riportata in tabella 4.

Composizione	Unità di misura	Range
Metano (CH₄)	%v/v	65 - 78
Anidride carbonica (CO₂)	%v/v	13 - 30
Ossigeno (O₂)	%v/v	0,05 - 0,2
Idrogeno (H₂)	ppmv	100 - 600
Monossido di carbonio (CO)	ppmv	0 - 5
Idrogeno solforato (H₂S)	ppmv	1000 - 5000

Tabella 4. Range di composizione del biogas prodotto dalla digestione anaerobica dei reattori UASB e ICx.

Per poter essere utilizzato in caldaia, il biogas deve essere desolfurato, in modo da ridurre la concentrazione di idrogeno solforato a valori accettabili alla combustione.



43. Vecchio impianto di desolforizzazione Thiopaq.

A questo scopo, era stato installato nel 2011 un bio-scrubber Thiopaq, sviluppato da Paques, capace di trattare fino a 150 m³/h di biogas e di ridurre la concentrazione al di sotto di 100 ppm.

Diverse modifiche operative e l'implementazione di un secondo reattore anaerobico di tipo ICx (Paques) nel 2017 lo avevano reso obsoleto ed inadatto al lavoro. Con il nuovo reattore anaerobico, infatti, la portata di biogas media da trattare si aggirava intorno a 140-150 m³, con picchi anche maggiori. La scelta sull'impianto a sostituzione è caduta sull'upgrade e scale-up del bio-scrubber Thiopaq ad uno di taglia maggiore e dotato di loop di regolazione più affinati.

Il nuovo impianto è in grado di trattare fino a 250 m³/h di biogas con una concentrazione di 5000 ppm, assicurando un residuo in uscita inferiore a 100 ppm.

L'installazione, avvenuta tra giugno e luglio 2021, ha avuto inizio con la rimozione del precedente Thiopaq, una volta scollegati gli allacciamenti con le varie utenze.



44. Rimozione del vecchio bio-scrubber Thiopaq.

Il nuovo impianto è stato poi posato sulla nuova soletta:



45. Posa del nuovo bio-scrubber Thiopaq.

Alla posa è seguita la realizzazione del nuovo allacciamento alle linee del biogas dai reattori anaerobici, all'alimentazione verso la caldaia e alla torcia, dove viene bruciato il surplus di biogas.

In preparazione della start-up, la colonna di desolforizzazione è stata poi riempita di corpi di riempimento in plastica di tipo anelli raschig, utili ad ottimizzare la superficie di scambio e quindi il contatto tra gas e liquido.

In occasione della start-up, oltre alla verifica del corretto funzionamento degli allacciamenti, è stato necessario procedere con l'inoculo dei *Thiobacilli* liofilizzati per il quale l'impianto è stato portato nelle condizioni favorevoli all'acclimatazione dei batteri. La

temperatura esterna, attorno ai 28-30 °C si è anche rivelata ottimale per la riduzione del tempo di latenza della biomassa. A 3 giorni dall'inoculo, il Thiopaq è stato alimentato dalla portata integrale di biogas prodotto dai reattori anaerobici e il dosaggio di soda caustica e nutriente è stato progressivamente diminuito sulla base del monitoraggio dei parametri operativi utili a valutare la risposta dei Thiobacilli, in particolare di pH e alcalinità. A 7 giorni dall'inoculo, il nuovo Thiopaq poteva considerarsi operativo e pronto alla fase di ottimizzazione dei set-point.

Il nuovo impianto di desolforizzazione è dotato di un sistema di regolazione automatico del pH con correzione di soda caustica sulla base della misura effettuata nel liquido passante per il loop di regolazione. È presente un secondo elettrodo (comune anche al vecchio impianto) per la misura del potenziale redox, indicativo della quantità dei solfuri e dell'ossigeno disciolti nella soluzione liquida presente nel bio-reattore: quando il potenziale redox scende al di sotto del set-point impostato, al bioreattore viene introdotta una quantità di ossigeno agendo sul numero dei giri del compressore tramite inverter.

I range di pH adatti al processo sono selezionati sulla base della concentrazione della CO₂ nel biogas da trattare in quanto il suo assorbimento in acqua contribuisce al sistema buffer Na₂CO₃/NaHCO₃ utile a contrastare cambiamenti nel pH.



All'aumentare della concentrazione della CO₂ nel biogas, diminuiscono i valori di pH, minimo e massimo, in quanto la soluzione presenta maggiori valori di alcalinità.

Sulla base dei valori di pH, viene determinato il set-point redox utile a garantire l'equilibrio tra le reazioni che prendono parte al processo.

L'impianto è inoltre dotato di un sistema di scarico dei fanghi temporizzato: la regolazione manuale di una valvola a diaframma posta tra il bio-reattore e il settler permette di variare il tempo di permanenza della soluzione nel settler, dove la sedimentazione ha luogo. Infatti, regolandone la portata, varia il livello nel settler e quindi la quantità di

soluzione surnatante che stramazza dal settler al bioreattore. La temporizzazione della pompa peristaltica di spurgo in aspirazione dal fondo del settler viene regolata sulla base dei Solidi Sospesi Totali nel bioreattore e nel settler, in modo da realizzare un inspessimento del 5-20%.

Dal momento che la reazione di ossidazione è di natura esotermica, si è inoltre optato, nel nuovo impianto, per un sistema di raffreddamento della soluzione "povera" prelevata dal bioreattore e ricircolata in testa alla colonna di lavaggio.

Bilancio dello zolfo sui reattori anaerobici

La presenza dell'idrogeno solforato nel biogas dipende direttamente dalle reazioni di riduzione dei solfati all'interno dei reattori anaerobici.

Utilizzando i dati derivanti dalle analisi quotidiane in diversi punti dell'impianto di depurazione, è possibile monitorare la concentrazione di solfati nel tempo, in particolare al variare della produzione, i cui effetti, in ultimo, si riscontrano nelle acque in arrivo alla depurazione. Al termine dei trattamenti chimico-fisici lo zolfo è presente nelle acque sotto forma di solfati, in concentrazione quasi costante nel tempo, a differenza del COD che subisce variazioni anche ingenti. Lo zolfo presente nelle acque reflue provenienti dalla produzione e dalla preparazione impasti deriva da processi industriali in cui viene utilizzato acido solforico, da composti ridotti dello zolfo come solfuri e solfiti, utilizzati nel pulping, tiosolfati, come fissanti delle fotografie, e ditionite, per la sbiancatura della carta.

In assenza di ossigeno, in un ambiente riducente i batteri riduttori dello zolfo (SRB) usano i solfati come accettori di elettroni nel processo di ossidazione di un substrato energetico, con produzione di H_2S . La presenza di acque ricche in zolfo e di un ambiente, come appunto quello di un reattore anaerobico, favoriscono la crescita dei SRB ed entrano in competizione con i microrganismi metanogeni nel consumo di idrogeno. Oltre alle implicazioni negative legate alla presenza dell' H_2S nel biogas, un'elevata concentrazione di

solfuri nelle acque risulta tossica per i batteri metanogeni; la tossicità varia in base alla carica dei solfuri con un maggiore effetto in caso di composti neutri in grado di passare attraverso le membrane cellulari. La competizione tra microrganismi SRB e metanogeni dipende dalle condizioni operative, come concentrazione di solfati, carico organico e temperatura. Non sono ancora del tutto chiari i meccanismi alla base dell'interazione tra metanogeni ed SRB, ma è importante tenere conto che è difficile poter disaccoppiare la competizione sullo stesso substrato e la tossicità per la valutazione dell'attività metanogenica^{xxviii}. L'esito di questa competizione determina la concentrazione di H₂S e CH₄ e tra i diversi meccanismi la metanogenesi acetoclastica è la reazione più suscettibile all'inibizione dell'H₂S, come mostrato da Pender et al.^{xxix}.

Gli SRB necessitano per la riduzione dei solfati di un apposito donatore di elettroni, sulla cui scelta influiscono anche i parametri cinetici e termodinamici delle reazioni; viene generalmente utilizzato il materiale organico introdotto nel sistema come substrato esterno. Dal momento che le reazioni di riduzione dei microrganismi solfato-riduttori sono più vantaggiose dal punto di vista termodinamico delle reazioni di altri batteri anaerobici, la presenza di SRB diminuisce il substrato potenzialmente utilizzabile per la produzione di biogas nella fermentazione anaerobica^{xxx}. L'importanza di questa competizione diventa tanto più rilevante al diminuire del rapporto COD/SO₄²⁻.

Il tipico rapporto tra COD e solfati nella portata in ingresso è di 16 e questo implica che solo una minima parte della degradazione del COD organico è accompagnata dalla riduzione dei solfati^{xxxi}; per acque con un rapporto COD:SO₄²⁻, pari a 0,66, la quantità di solfati è teoricamente sufficiente agli SRB per degradare completamente il materiale organico, mentre se inferiore la quantità di solfati presente è insufficiente a garantirne la conversione completa. L'idrogeno è un donatore idoneo di elettroni per cui gli SRB competono con i metanogeni e gli acetogeni; anche gli acidi grassi volatili sono substrati utilizzati dai microrganismi solfato-riduttori. Allo stesso modo, i batteri metanogeni sono in grado di metabolizzare un gran numero di substrati e, quando associati a batteri acetogeni

possono degradare completamente gli acidi grassi volatili presenti nelle acque pre-acidificate; ne sono un esempio l'acido propionico e butirrico, importanti componenti delle acque pre-trattate in ingresso ai reattori anaerobici, la cui assimilazione richiede batteri acetogeni e due tipi di archea metanogeni^{xxxii}. Le principali reazioni coinvolte nell'AD sono elencate in figura 10.

	$\Delta G^{\circ'}$ [kJ/reaction]
Acetogenic conversions	
$\text{Propionate}^- + 3 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Acetate}^- + \text{HCO}_3^- + \text{H}^+ + 3 \text{H}_2$	+76.1
$\text{Butyrate}^- + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{Acetate}^- + \text{H}^+ + 2 \text{H}_2$	+48.3
$2 \text{Propionate}^- \rightarrow \text{Acetate}^- + \text{Butyrate}^-$	0
Methanogenic conversions	
$4 \text{H}_2 + \text{HCO}_3^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{CH}_4 + 3 \text{H}_2\text{O}$	-135.6
$\text{Acetate}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{HCO}_3^-$	-31.0
Sulfate-reducing conversions	
$4 \text{H}_2 + \text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+ \rightarrow \text{HS}^- + 4 \text{H}_2\text{O}$	-151.9
$\text{Acetate}^- + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow 2 \text{HCO}_3^- + \text{HS}^-$	-47.6
$\text{Propionate}^- + 3/4 \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{Acetate}^- + \text{HCO}_3^- + 3/4 \text{HS}^- + 1/4 \text{H}^+$	-37.7
$\text{Butyrate}^- + 1/2 \text{SO}_4^{2-} \rightarrow 2 \text{Acetate}^- + 1/2 \text{HS}^- + 1/2 \text{H}^+$	-27.8

46. Principali reazioni in gioco nella degradazione della materia organica in reattori anaerobici. Tratto da Thauer et al.

È naturale quindi che nasca una certa competizione tra batteri metanogeni e riduttori dei solfati per l'utilizzo di idrogeno ed acido acetico e anche tra batteri acetogeni idrogeno-produttori ed SRB per l'acido propionico e butirrico. La competizione sugli acidi grassi tra diverse comunità di batteri è influenzata da molti altri fattori come il rapporto tra COD e solfati: a concentrazioni $\text{COD}/\text{SO}_4^{2-} < 1,7$ i VFA sono utilizzati in modo più efficace dai batteri SRB, quando $> 2,7$ nasce la competizione.

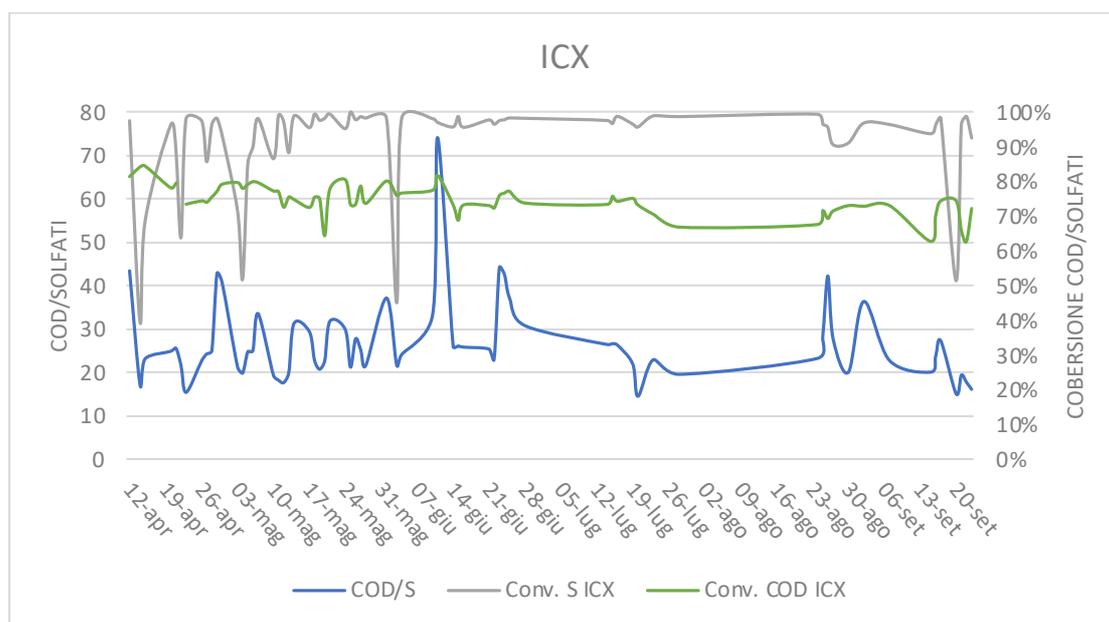
Anche la temperatura gioca un ruolo importante nella competizione per l'idrogeno: i solfato-riduttori sono infatti dominanti in condizioni mesofile, i metanogeni sono preferenzialmente termofili.

In ambienti con una quantità limitante in solfati, sarebbe anche necessario tenere in considerazione dell'eventuale competizione tra i diversi solfato-riduttori, di cui, però, ad oggi poco è noto.

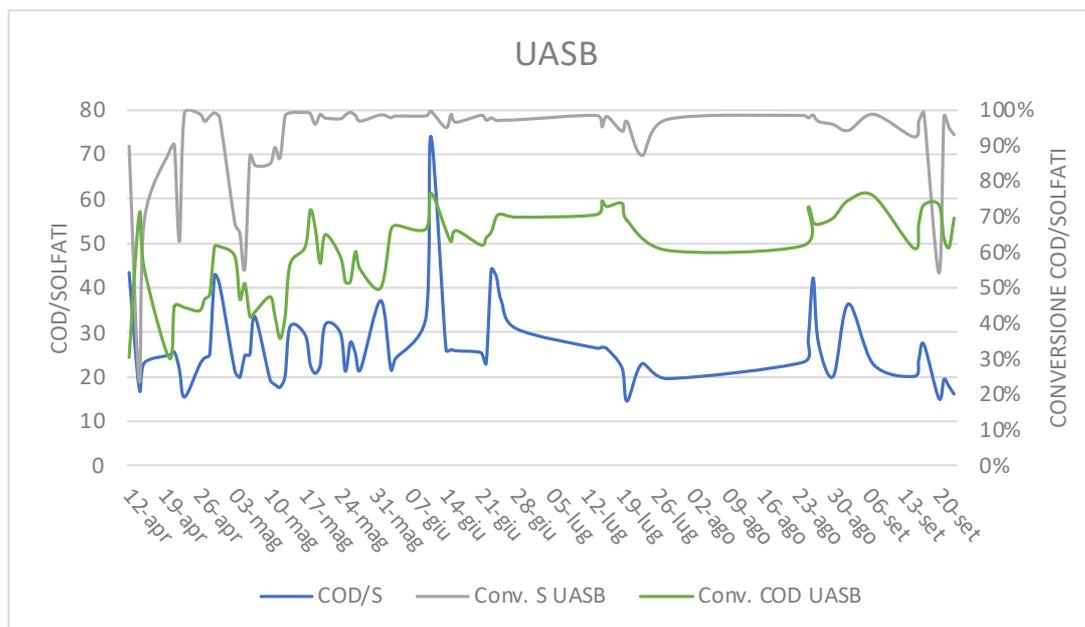
L'analisi della conversione dei solfati a solfuri nei due reattori permette di avere una stima, seppur superficiale, dell'interazione tra microrganismi anaerobici, acetogeni e metanogeni, e gli SRB. In questo modo è inoltre possibile stabilire se i reattori anaerobici siano in una condizione più o meno favorevole alla produzione di metano.

È stato analizzato il contenuto di solfati e di COD di campioni di acqua prelevati all'ingresso del pre-acidificatore, al termine dei trattamenti chimico-fisici, e negli effluenti provenienti da reattori anaerobici UASB e ICx. Per l'analisi del contenuto in solfati è stato utilizzato il kit Hach Lange LCK153, mentre i kit LCK014 e LCK114 sono stati utilizzati per individuare il COD rispettivamente nei campioni da pre-acidificatore e dai reattori.

Di seguito sono rappresentate nel tempo le conversioni di solfati e COD nel tempo in relazione con il rapporto COD/SOLFATI presente nelle acque in ingresso ai reattori anaerobici.



47. Conversione di solfati e COD al variare del rapporto COD/SOLFATI in ingresso al reattore ICx.



48. Conversione di solfati e COD al variare del rapporto COD/SOLFATI in ingresso al reattore UASB.

Da figura 17 e 18 è possibile notare che il rapporto COD/SOLFATI si mantiene sempre al di sopra di 15, con diversi picchi al di sopra di 35-40. In entrambi i reattori è possibile notare che, quando il rapporto COD/SOLFATI scende al di sotto di 20-22, la conversione dei solfati diminuisce, in modo più evidente per il reattore UASB piuttosto che nel reattore ICx, di più recente installazione e più performante. In corrispondenza di questi picchi negativi è però possibile osservare una diminuzione della conversione dei COD: la variazione del rapporto COD/SOLFATI non è infatti legato all'aumentare o al diminuire dei solfati, ma piuttosto al COD, il cui valore dipende strettamente dalle necessità produttive. Il reattore ICx è invece meno sensibile a variazioni del COD e sembra risentire in minore misura delle variazioni del COD e quindi del rapporto COD/SOLFATI. La conversione dei solfati, in entrambi i reattori, per rapporti COD/SOLFATI superiori a 20 si assesta sempre a valori prossimi al 100% e subisce meno l'effetto di repentine variazioni di carico. È importante, inoltre, dire che il carico a cui sono sottoposti i reattori è sottoposto ad inevitabili brusche variazioni dovute, per esempio, alle fermate manutentive durante le quali l'impianto di trattamento acque riceve prevalentemente acque di lavaggio, con una conseguente diluizione delle acque in ingresso.

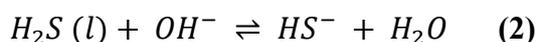
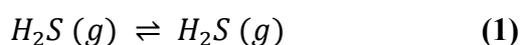
Il contenuto in solfati in ingresso ai reattori è pressoché costante nel tempo attorno ai 100-150 mg/l: con una conversione dei solfati assestata intorno al 98-99%, è possibile affermare quindi che la concentrazione di H₂S del biogas rimane attorno alle 2000-3000 ppm, con qualche picco isolato generalmente non superiore alle 5000 ppm.

Meccanismi di assorbimento dell'H₂S e ossidazione a zolfo

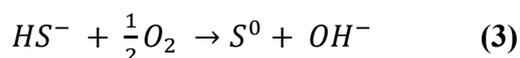
Il processo di desolforizzazione nel bio-scrubber Thiopaq avviene essenzialmente in 3 steps:

1. Assorbimento di H₂S in soluzione alcalina;
2. Ossidazione del solfuro in zolfo, solfati e tiosolfati nel bioreattore tramite aria;
3. Rimozione dello zolfo dalla sospensione

Il gas "acido", ovvero ricco in idrogeno solforato, è introdotto al fondo della colonna di assorbimento dove entra in contatto con la soluzione di lavaggio grazie alla presenza di materiale di riempimento, sostenuto da una griglia. In questo modo, l'H₂S viene assorbito nella soluzione (1) "povera", consumandone l'alcalinità (2). Il gas "addolcito" lascia la colonna dall'alto, mentre la soluzione "ricca" passa per gravità nel bioreattore.

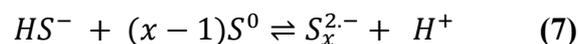
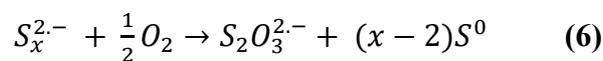
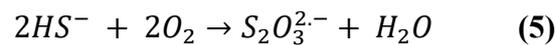


Qui, grazie all'immissione di aria sotto forma di micro-bolle, i *Thiobacilli* possono ossidare il solfuro a zolfo (3); l'ossidazione a solfati è però favorita dal punto di vista energetico perché comporta una variazione dell'energia libera di Gibbs maggiore (4).



La formazione di solfati è inevitabile, ma la conversione può essere limitata mantenendo il sistema in condizioni ossigeno-limitanti poiché la quantità stechiometrica richiesta per questa reazione è superiore a quella necessaria per l'ossidazione a zolfo.

Oltre all'ossidazione biologica, nel bioreattore diverse reazioni di natura chimica possono avere luogo, con formazione di tiosolfati (5-6) e polisolfuri (7).



La formazione di zolfo è preferita rispetto alla formazione di solfati per diverse ragioni. La conversione a solfati comporta innanzitutto la formazione di protoni, con conseguente consumo di alcalinità ed aumento della quantità di NaOH necessaria; lo zolfo elementare è solido e viene separato più facilmente come fango inspessito, limitando la quantità di NaOH ed acqua di make-up; lo zolfo elementare può essere recuperato ed indirizzato ad utilizzi in agricoltura; la conversione in solfati comporta un consumo di ossigeno 4 volte maggiore rispetto all'ossidazione a zolfo e, di conseguenza, si tradurrebbe in un incremento del consumo energetico per l'areazione.

Parte della soluzione passa dal bio-reattore al settler dove lo zolfo è in grado di sedimentare e di inspessire per gravità, in modo da essere rimosso con una concentrazione di circa 15-20 g/l.

Controllo della condizione ossigeno-limitante sulla base del Potenziale Redox (ORP)

Precedenti ricerche hanno mostrato che l'ossidazione dei solfuri a zolfo elementare avviene sia in condizioni ossigeno-limitanti, ovvero a valori di DO (Ossigeno Disciolto) inferiori a 0,1 mg/L, sia ad elevato carico di solfuri^{xxxiii}. In quest'ultimo caso, la biomassa è sottoposta ad un sovraccarico di solfuro e lo zolfo viene formato come prodotto intermedio.

È necessario alimentare una quantità di ossigeno vicina al valore stechiometrico richiesto dalla reazione in quanto l'ossidazione a solfati ha una variazione dell'energia libera di Gibbs pari a $-732,58 \text{ kJ mol}^{-1}$, superiore rispetto ai $-169,35 \text{ kJ mol}^{-1}$ legati alla conversione a zolfo.

Per ottimizzare l'ossidazione a zolfo, è stato necessario l'implementazione di una logica di controllo in grado di permettere una selettività allo zolfo superiore al 97% e prossima al 99%. Poiché, allo stato dell'arte, la sensibilità dei sensori DO è di circa $0,1 \text{ mg L}^{-1}$, la misura dell'ossigeno non è compatibile con un'efficace strategia di controllo. Un'interessante alternativa è rappresentata dalla misura del potenziale redox (ORP) della soluzione, dove redox sta per riduzione-ossidazione: si tratta infatti della tendenza della soluzione di accettare o donare elettroni. Il legame tra il potenziale redox, gli elettroni scambiati e la composizione della soluzione è descritto dall'equazione di Nernst:

$$E_H = E_H^0 + \frac{2,303 \cdot R \cdot T}{n \cdot F} \log \frac{\prod_i\{ox\}}{\prod_i\{red\}}$$

dove n è il numero di elettroni scambiati, F la costante di Faraday e nella produttoria sono comprese le attività delle specie ossidabili e riducibili. Questo significa che il potenziale redox è un parametro sommario, è cioè rappresentativo delle ossidazioni e riduzioni di una varietà di composti. Nel caso del Thiopaq, all'interno del bioreattore principalmente i solfuri sono ossidati a solfati e l'ossigeno subisce una riduzione. Nonostante, però, l'equazione di Nernst permetta di ottenere il potenziale redox, tuttavia è valida nel caso in cui le specie siano in equilibrio termodinamico tra di loro; di fatto, il potenziale redox viene determinato

principalmente dalle specie caratterizzate dalla maggiore densità di corrente di scambio che dipende dalla capacità di scambiare elettroni con la superficie di platino dell'elettrodo^{xxxiv}. La dipendenza lineare tra il potenziale redox e il logaritmo della concentrazione di solfuri individuata da diverse ricerche permette di affermare che i solfuri hanno un'elevata densità di corrente di scambio, maggiore di quella dell'ossigeno e che quindi la misura di potenziale ORP è rappresentativa della concentrazione di HS^- disciolto.

Janssen et al. hanno individuato, in particolare la relazione lineare tra il potenziale ORP e la concentrazione dei solfuri totali:

$$ORP = -42 \cdot \log[HS^-] - 158$$

con $[HS^-]$ in $mg L^{-1}$; sulla base di quest'equazione, è stata individuata la logica di controllo adatta al processo.

Il controllo della quantità di ossigeno, e quindi di aria, da introdurre nel bioreattore può avvenire base dell'errore tra il potenziale redox di setpoint e il potenziale redox misurato:

$$\varepsilon(t) = y_{sp} - y_m(t)$$

in cui y_{sp} rappresenta il potenziale redox di setpoint e y_m il potenziale redox misurato al tempo t .

Poiché l'output dell'ossigeno deve essere proporzionale alla variazione nella concentrazione di $[HS^-]$, è meglio calcolare l'apporto di ossigeno necessario sulla base dell'errore nella concentrazione dei solfuri, esprimendoli come:

$$[HS^-] = 10^{-\left(\frac{ORP+158}{42}\right)}$$

da cui l'errore diventa:

$$\varepsilon(t) = 10^{-\left(\frac{ORP_{sp}+158}{42}\right)} - 10^{-\left(\frac{ORP_m+158}{42}\right)}$$

In cui ORP_{sp} rappresenta il potenziale ORP di setpoint e ORP_m il potenziale ORP misurato.

Sulla base di questo errore, il controllo feedback avviene sulla base di una logica PI in cui il segnale di marcia al compressore è proporzionale all'errore e all'integrale dell'errore:

$$c(t) = K_c \cdot \varepsilon(t) + \frac{K_c}{\tau_i} \int_0^t \varepsilon(t) dt + c_s$$

dove τ_i è la costante di tempo integrale e K_c la costante di guadagno. In questo modo, l'azione integrale fa sì che il segnale di output $c(t)$ rimanga variato fino a quando l'errore permane nella variabile misurata. Questo tipo di controllo permette di mantenere il sistema stabilmente ad uno stazionario e di smorzarne le oscillazioni.

Inoltre, poiché nel bioreattore la quantità di biomassa può variare sulla base della quantità di fanghi spurgati e del carico in solfuri, il guadagno e la costante di tempo possono dover essere modificati sulla base dell'andamento della risposta del sistema nel tempo. Inoltre, dal momento che il potenziale ORP è legato alla concentrazione di solfuri da una relazione logaritmica, l'elettrodo installato all'interno del Thiopaq mostra una sensibilità utile a mantenere buone condizioni operative quando la concentrazione di solfuri è inferiore a 0,1 mg/l; per concentrazioni superiori, attorno a 1-2 mg/l la risposta può risultare molto limitata, mentre, se la concentrazione scende al di sotto di 0,05 mg/l, a piccole variazioni di concentrazione corrisponde una risposta di entità maggiore. È possibile individuare questo tipo di comportamento osservando le variazioni del potenziale redox rispetto al setpoint impostato. In particolare:

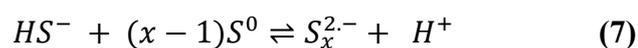
Variazioni	Osservazione
0 – 4 mV	Set-point troppo basso
2 – 20 mV	Set-point corretto
> 30 mV	Set-point troppo alto

Tabella 5. Osservazioni operative sulle variazioni del potenziale ORP misurato rispetto al setpoint impostato.

Nonostante il controllo dell'apporto di ossigeno sulla base del potenziale redox permetta di introdurre una quantità di ossigeno molto vicino allo stechiometrico, inevitabilmente si assiste ad una conversione in solfati attorno al 10%. Questo potrebbe essere dovuto al fatto che è impossibile impedire piccole fluttuazioni del potenziale redox e, a piccole variazioni dell'ossigeno disciolto, i microrganismi potrebbero improvvisamente spostare l'ossidazione verso la conversione a solfati^{xxxiv}.

Ruolo dei polisolfuri nel processo di assorbimento

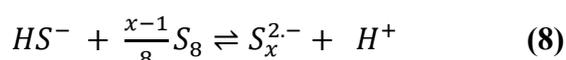
La reazione dello zolfo biologico con il solfuro comporta la formazione di anioni polisolfuro S_x^{2-} Eq. (7). I polisolfuri sono catene ioniche non ramificate di atomi di zolfo. Ad alcalinità intermedie, le forme principali di polisolfuri sono S_6^{2-} , S_5^{2-} e S_4^{2-} , mentre catene più corte sono state osservate solo ad alti valori di alcalinità (pH > 14)^{xxxv}. In condizioni moderatamente alcaline la lunghezza media riportata delle catene di polisolfuri, in presenza di zolfo in eccesso, varia da una lunghezza $x = 4,6$ a $x = 5,5$.



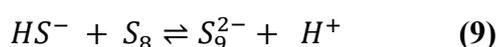
I polisolfuri prendono parte al processo di assorbimento e sono in grado di incrementare il tasso di dissoluzione dello zolfo in una soluzione alcalina contenente solfuri. L'effetto auto-catalitico dei polisolfuri è stato riportato già nel 1949 da Gerischer^{xxxvi}, poi ripreso da Kleinjan et al.^{xxxvii}, deriva dall'assorbimento delle catene di polisolfuri sulla superficie dello zolfo, dove la reazione ha luogo. Per questo motivo, le caratteristiche

superficiali dello zolfo, specialmente per le particelle più piccole, possono influenzare la formazione delle catene di polisolfuro.

La reazione generica tra lo zolfo nella sua forma più generica (8), in cui il solfuro reagisce con la forma più comune dello zolfo elementare, ovvero ad anelli S₈, non permette



di andare a fondo nel meccanismo di formazione dei polisolfuri. Uno dei meccanismi proposti consiste in una serie di reazioni a catena che hanno inizio dall'apertura dell'anello di zolfo elementare S₈ da parte dell'HS⁻, fortemente nucleofilo, in seguito alla quale lo ione polisolfuro a catena lunga si riarrangia, reagendo con un altro ione HS⁻, a ione polisolfuro a catena più corta; l'apertura dell'anello S₈ può avvenire anche da parte di altri ioni polisolfuro della lunghezza generica x^{xxxvii}. L'esito finale, indipendentemente dalla sequenza di reazioni intrapresa dai reagenti, porta a catene di polisolfuri più corte, con una lunghezza media di x=5 atomi di zolfo, passando anche attraverso reazioni con lo zolfo:



A causa della scarsa solubilità dello zolfo S₈, le reazioni (9) e (10) avverranno preferenzialmente sulla superficie delle particelle piuttosto che nella soluzione e, per lo studio della cinetica di queste reazioni, è stata utilizzata la concentrazione di superficie dello zolfo A_G, ovvero l'area superficiale delle particelle di zolfo per unità di volume di solvente. Il modello elaborato per valutare il tasso di formazione dei polisolfuri e il loro effetto catalitico sulla velocità di reazione è stato risolto nel caso di pH pari a 8. La sua risoluzione ha portato alla conclusione che le reazioni che prendono parte al meccanismo di formazione di polisolfuri è limitato dal punto di vista cinetico, in presenza o in assenza di polisolfuri. In

particolare, la reazione tra il solfuro e lo zolfo biologico è caratterizzata dalla stessa energia di attivazione. Nel caso dello zolfo granulare, invece, la reazione catalizzata dalla presenza di polisolfuri è limitata dallo step di diffusione: in presenza di polisolfuri, la reazione del solfuro con lo zolfo è relativamente veloce, per cui la diffusione è controllante sulla reazione^{xxxviii}; diversamente, la diffusione dei reagenti verso lo zolfo biologico, caratterizzato da un'elevata area superficiale e di natura più idrofila, è più veloce e facilmente può verificarsi un accumulo in prossimità della superficie.

L'effetto auto-catalitico determinato dalla presenza di polisolfuri è in grado di favorire la dissoluzione dello zolfo e quindi l'assorbimento del solfuro, dal momento che parte dello zolfo viene inevitabilmente ricircolata nella colonna di assorbimento. Questo effetto porta benefici con lo zolfo biologico, ma anche nel caso dello zolfo granulare, inevitabilmente prodotto dall'ossidazione che ha luogo nel bioreattore. È d'interesse, quindi, valutare come quale sia la concentrazione di polisolfuri in condizioni di equilibrio. All'equilibrio, parte dei solfuri sarà legata allo zolfo elementare in ioni polisolfuro; ad un pH compreso tra 8 e 9, le concentrazioni dell'H₂S e dell'S²⁻ nella soluzione possono essere considerato trascurabile e la concentrazione dell'HS⁻ può essere ottenuta sottraendo la concentrazione dei polisolfuri alla concentrazione totale di solfuri.

$$[HS^-] = [S^{2-}]_{totale} - [S_x^{2-}] \quad (11)$$

In una soluzione all'equilibrio in cui è presente un eccesso di zolfo, il rapporto tra le le concentrazioni dell'HS⁻ e S_x²⁻ è definito dalla costante di equilibrio K_x come:

$$K_x = \frac{[S_x^{2-}] [H^+]}{[HS^-]} \quad (12)$$

in cui le concentrazioni e la costante K_x sono espresse come mol L⁻¹. La concentrazione dei polisolfuri, quindi, dipende dal pH della soluzione all'equilibrio e l'equazione (12) può essere riscritta come:

$$K_x = \frac{[S_x^{2-}] \cdot 10^{-pH}}{[HS^-]} \quad (13)$$

Combinando le equazioni (11) e (13), a partire dalla concentrazione S^{2-}_{totale} , è possibile ricavare la concentrazione dell' S_x^{2-} e dell' HS^- in funzione della concentrazione dei solfuri totali:

$$[S_x^{2-}] = \frac{K_x \cdot [S_{tot}^{2-}]}{10^{-pH} + K_x} \quad (14)$$

$$[HS^-] = \frac{[S_{tot}^{2-}] \cdot 10^{-pH}}{10^{-pH} + K_x} \quad (15)$$

Kleinjan et al.^{xxxix} hanno individuato, a seguito dello studio dell'equilibrio tra il solfuro e lo zolfo, biologico ed inorganico, valori del pK_x rispettivamente pari a $9,17 \pm 0,09$ e $8,82$ (35°C), con una lunghezza media delle catene di polisolfuri pari a $x=4,59$. Questo significa che l'equilibrio tra HS^- e lo zolfo biologico è più spostato verso la formazione di zolfo elementare (inverso dell'Eq. (8)) rispetto allo zolfo inorganico. La spiegazione potrebbe risiedere nella differenza nella struttura e nella superficie dello zolfo: lo zolfo biologico si pensa abbia infatti una struttura più amorfa e meno stabile dello zolfo inorganico e questo lo renderebbe anche più reattivo, nonostante è probabile che entrambi siano formati da anelli S_8 . Un'altra ipotesi è riconducibile alla maggiore presenza di ioni polisolfuri sulla superficie delle particelle di zolfo biologico per un legame con il layer polimerico: l'equilibrio potrebbe risultare quindi spostato verso la produzione di zolfo biologico. Lo studio dell'equilibrio è stato effettuato su una sospensione di zolfo, prodotto per via biologica, da cui sono stati rimossi gli aggregati di dimensione maggiore per poter ottenere una distribuzione della dimensione delle particelle più uniforme: nonostante l'aggregazione comporti anche la cristallizzazione delle particelle di zolfo, gli aggregati mantengono le loro proprietà idrofile superficiali e quindi è probabile che le costanti ottenute possano essere estese anche a sospensioni di zolfo con aggregati di diversa dimensione.

Materiali e metodi

Solfuri

I solfuri sono stati misurati utilizzando il test in cuvette LCK653 e il kit LCW053, entrambi Hach Lange. Il campione, prelevato dal bioreattore, è stato precedentemente filtrato su filtri da 12-15 μm in quanto le particelle di zolfo interferiscono sulla misura effettuata dallo spettrofotometro, basata sulla torbidità della soluzione.

Solfati

I solfati sono stati misurati utilizzando il test in cuvette LCK153 sul campione tal quale prelevato dal bioreattore con opportuna diluizione per rendere la concentrazione compatibile al range di misura del kit.

Risultati

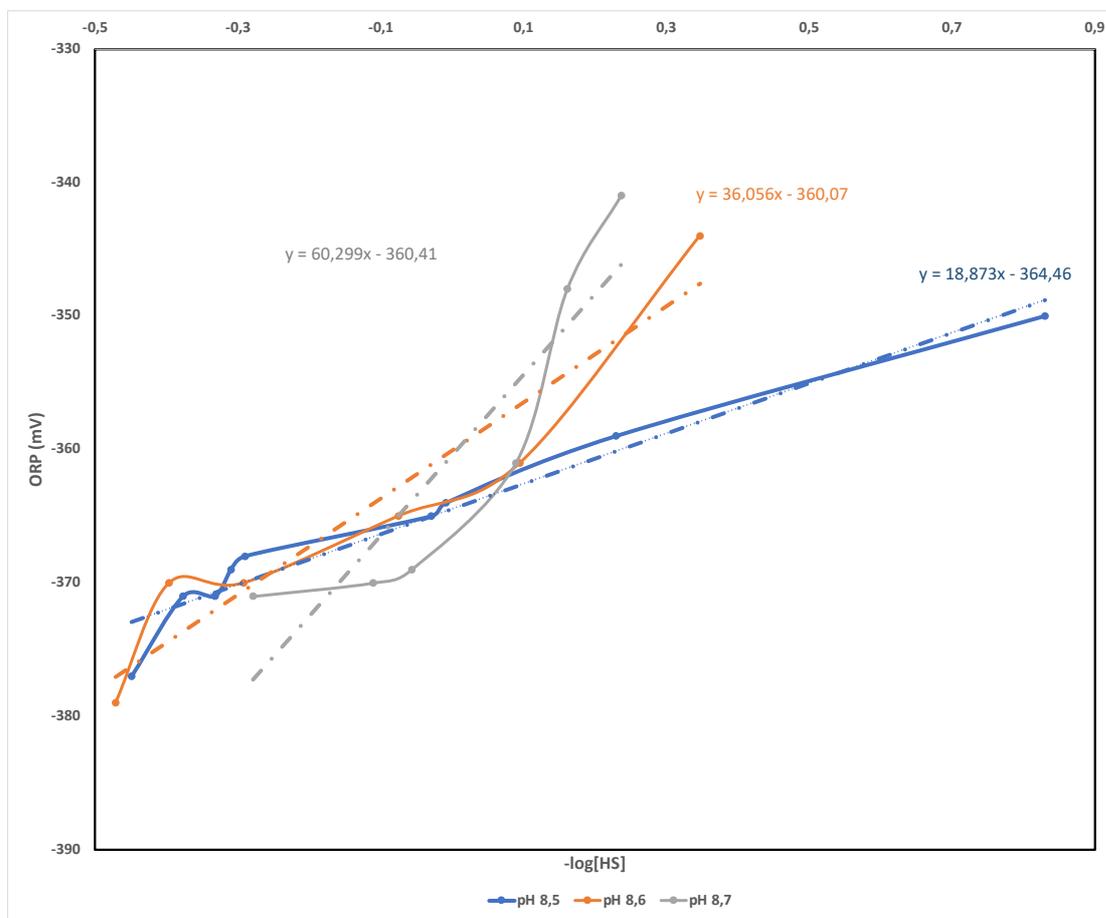
Relazione tra potenziale redox e concentrazione di solfuri

Tramite l'analisi del potenziale ORP sulla base della concentrazione dei solfuri in soluzione è stato possibile fare un confronto con i risultati sperimentali ottenuti da precedenti ricerche e comparare vecchio e nuovo impianto. L'approfondimento dei meccanismi alla base del processo è utile non solo conoscere la logica di controllo, ma anche ad interpretare le risposte del sistema e quindi ad individuare i valori di setpoint ottimali a mantenere condizioni operative stabili.

Nel caso del nuovo impianto, sono stati confrontati tra di loro risultati ottenuti con un carico di solfuro costante, mantenendo i parametri di controllo invariati, con costante di guadagno K_c pari a 0,6 e costante di tempo pari a 30 secondi.

È stato quindi valutato il potenziale redox al variare della concentrazione di solfuri a diversi pH. Sulla base dei risultati ottenuti da Janssen et al., ci si aspetta un andamento lineare del potenziale ORP con il logaritmo della concentrazione dei solfuri, misurata in mg

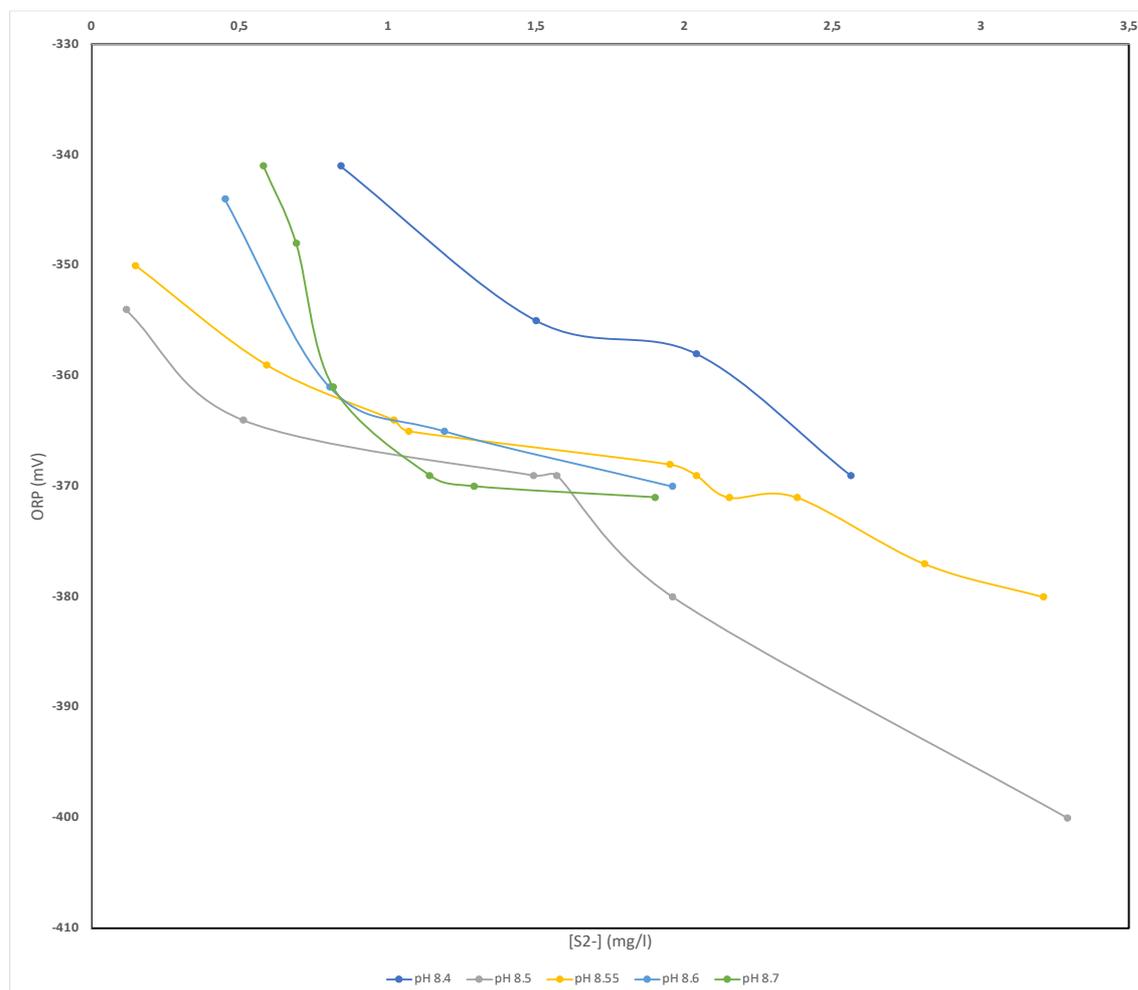
L⁻¹. Per poter effettuare un confronto, è stato utile rappresentare la linea di tendenza e di riportare l'equazione ad essa relativa. Da figura 19, si può osservare l'effettiva relazione lineare sopra citata, con qualche deviazione per pH pari ad 8,7, probabilmente dovuta al margine d'errore insito del kit per la misura dei solfuri e l'errore umano legato all'analisi stessa.



49. Andamento del potenziale ORP rispetto a $-\log[HS^-]$ a pH 8.5, 8.6 e 8.7 nel nuovo impianto. Logaritmo valutato sulla concentrazione dei solfuri in mg/l.

È possibile notare una variazione della pendenza della linea di tendenza con il pH, con un incremento di questa all'aumentare del pH: questo comportamento si traduce in una maggiore sensibilità del potenziale ORP a pari variazione del logaritmo della concentrazione dei solfuri. La relazione tra pH e valore del potenziale ORP dipende essenzialmente dall'equilibrio $H_2S/HS^-/S^{2-}$, con uno spostamento di quest'ultimo verso S^{2-} all'aumentare del

pH. Lo stesso si può osservare dalla rappresentazione del potenziale ORP al variare della concentrazione dei solfuri, misurata in mg L^{-1} .

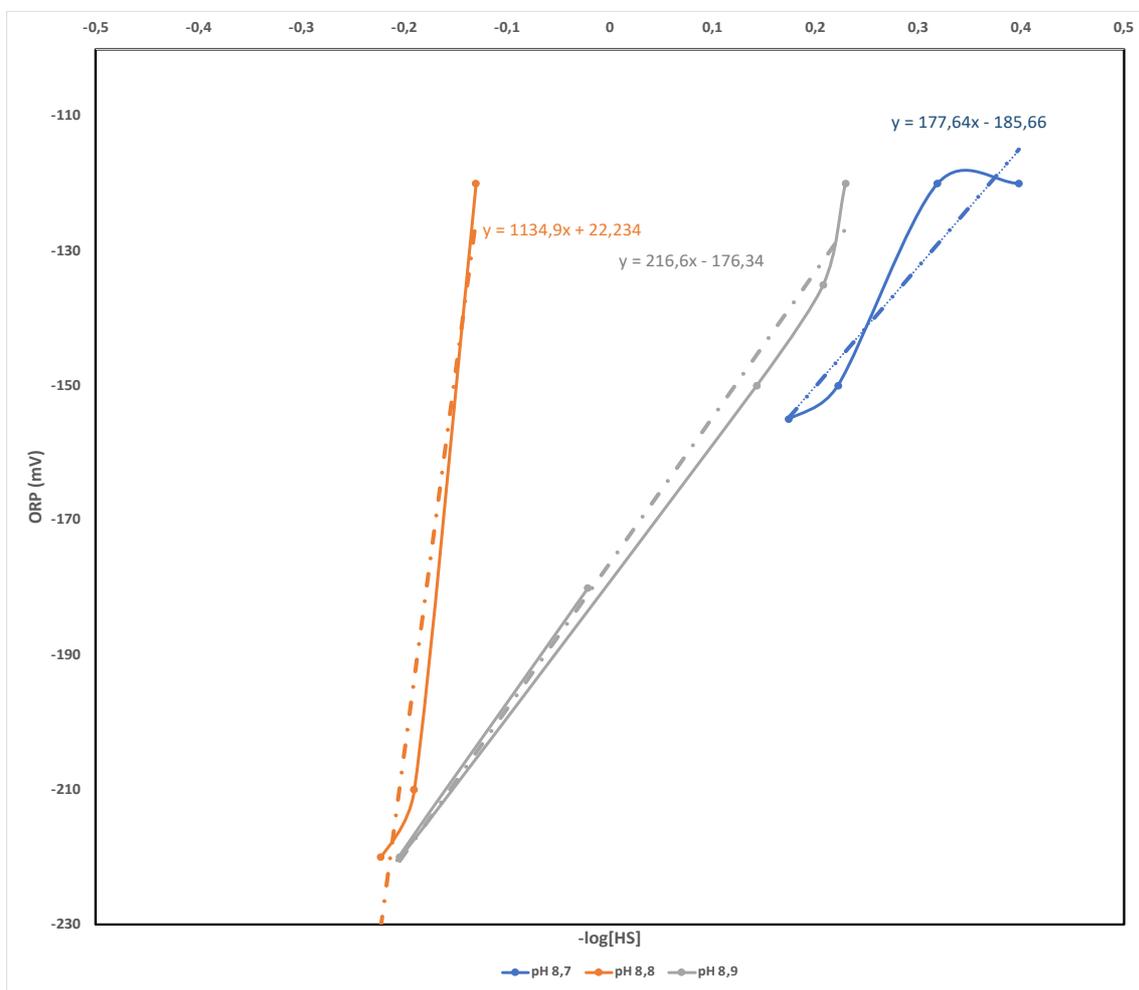


50. Andamento del potenziale redox al variare della concentrazione dei solfuri a pH 8.4, 8.5, 8.55, 8.6 e 8.7 sul nuovo impianto.

Analogamente, si può vedere che all'aumentare del pH aumenta la pendenza della curva e quindi a parità di variazione di concentrazione, è maggiore la variazione del potenziale ORP. L'aumento di pendenza è particolarmente accentuato per valori di concentrazione compresi tra $0,5$ e 1 mg L^{-1} , ovvero appartenenti al range di concentrazione indicato da Paques come ideale per un migliore controllo del pH. Una maggiore sensibilità del potenziale alla variazione della concentrazione dei solfuri potrebbe avere un effetto positivo sulla scelta del potenziale ORP ottimale: se da un lato un range di variazione del potenziale ORP maggiore potrebbe consentire una risposta più veloce da parte del sistema,

dall'altra parte non è consigliabile un frequente cambio di marcia del compressore a fronte di piccole variazioni della concentrazione di solfuri.

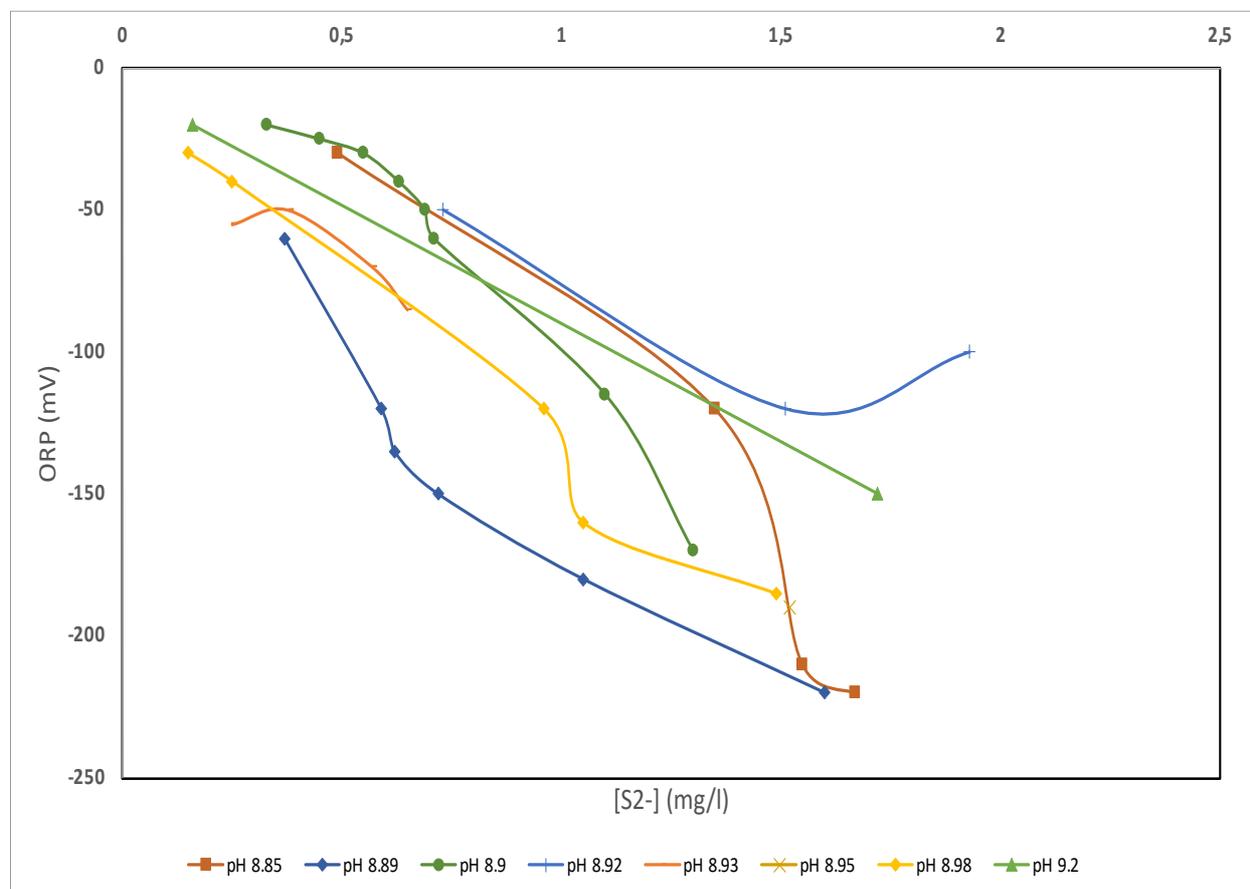
Confrontando i risultati ottenuti sul nuovo impianto su quanto misurato sul precedente impianto è possibile da subito riscontrare una differenza anche sostanziale nel potenziale misurato a parità di concentrazione di zolfo. È molto probabile, infatti, che la funzionalità dell'elettrodo fosse alterata dagli anni di utilizzo e da una non costante pulizia della superficie dell'elettrodo. Ciò nonostante, è possibile riscontrare un andamento analogo per il potenziale redox al variare della concentrazione dei solfuri (figura 22) e quindi del



51. Andamento del potenziale ORP rispetto a $-\log(\text{HS}^-)$ a pH 8,7, 8,8 e 8,9 nel vecchio impianto. Logaritmo valutato sulla concentrazione dei solfuri in mg/l.

logaritmo della concentrazione dei solfuri (figura 21), a diversi valori del pH.

Si nota, nonostante la probabile inesattezza nella misura del potenziale redox, una maggiore pendenza a parità di variazione di solfuri, anche per concentrazioni comprese tra 0,5 e 1,5 mg/l: queste misure di ORP non permettono di mantenere una stabilità delle condizioni operative, forzando, allo stesso tempo il compressore a lavorare alla massima velocità. Indubbiamente, la mancanza di una regolazione fa sì che vi sia un eccessivo apporto di ossigeno nel bioreattore, con corrispondente incremento nella conversione di solfati. Inoltre, si può notare che il pH si mantiene sempre su valori elevati a causa del mancato controllo del pH e quindi del sovradosaggio di NaOH utile a garantire un'adeguata



52. Andamento del potenziale redox al variare della concentrazione dei solfuri a pH 8.85, 8.89, 8.9, 8.93, 8.95, 8.98 e 9.2 sul vecchio impianto.

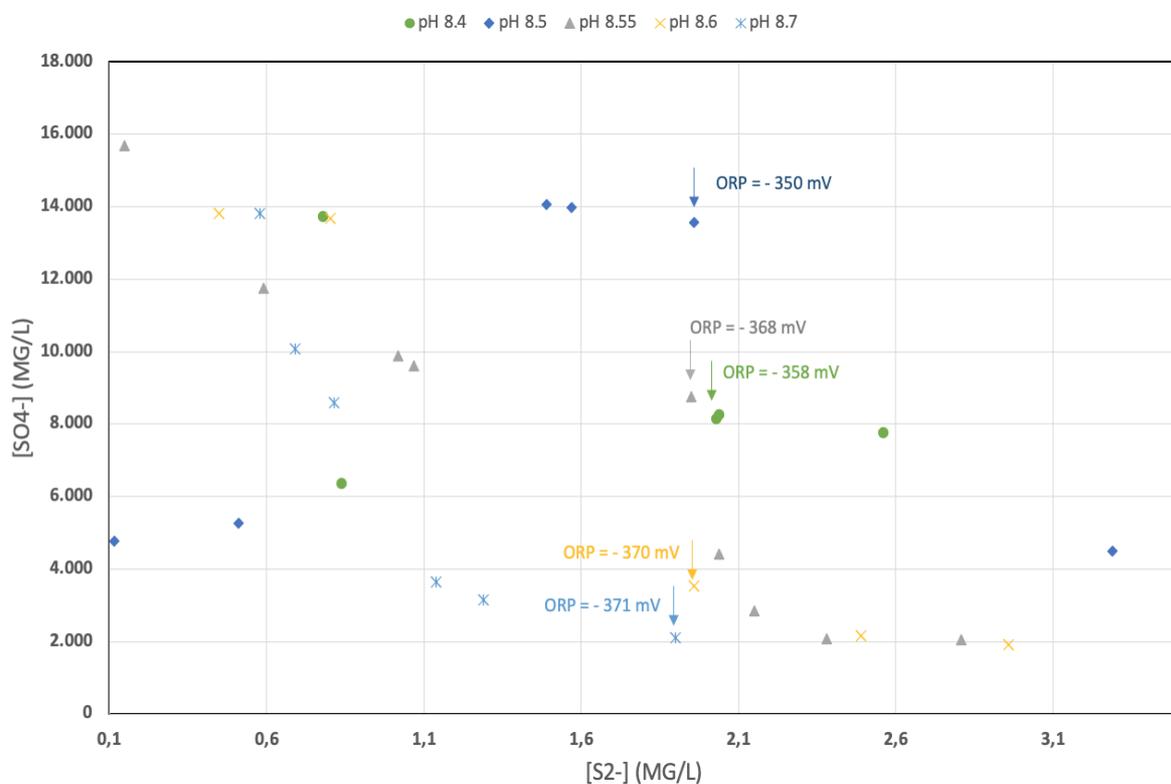
rimozione dell'H₂S dal biogas in ingresso.

È inoltre importante valutare la conversione a solfati a seconda del potenziale ORP ai diversi valori di pH, in modo da individuare le condizioni operative utili a minimizzare l'ossidazione a solfati. L'ossigeno deve essere infatti introdotto nel bioreattore in quantità

stechiometrica, in modo da favorire la reazione (3), convertendo i solfuri a zolfo elementare, più facilmente removibile dal processo.

Dall'analisi sulla concentrazione di solfati e solfuri a partire dallo stesso campione di soluzione prelevata dal bioreattore, è stato possibile confrontare il vecchio e nuovo impianto in particolare sui vantaggi dati dalla presenza di una logica di controllo per l'apporto di ossigeno al bioreattore.

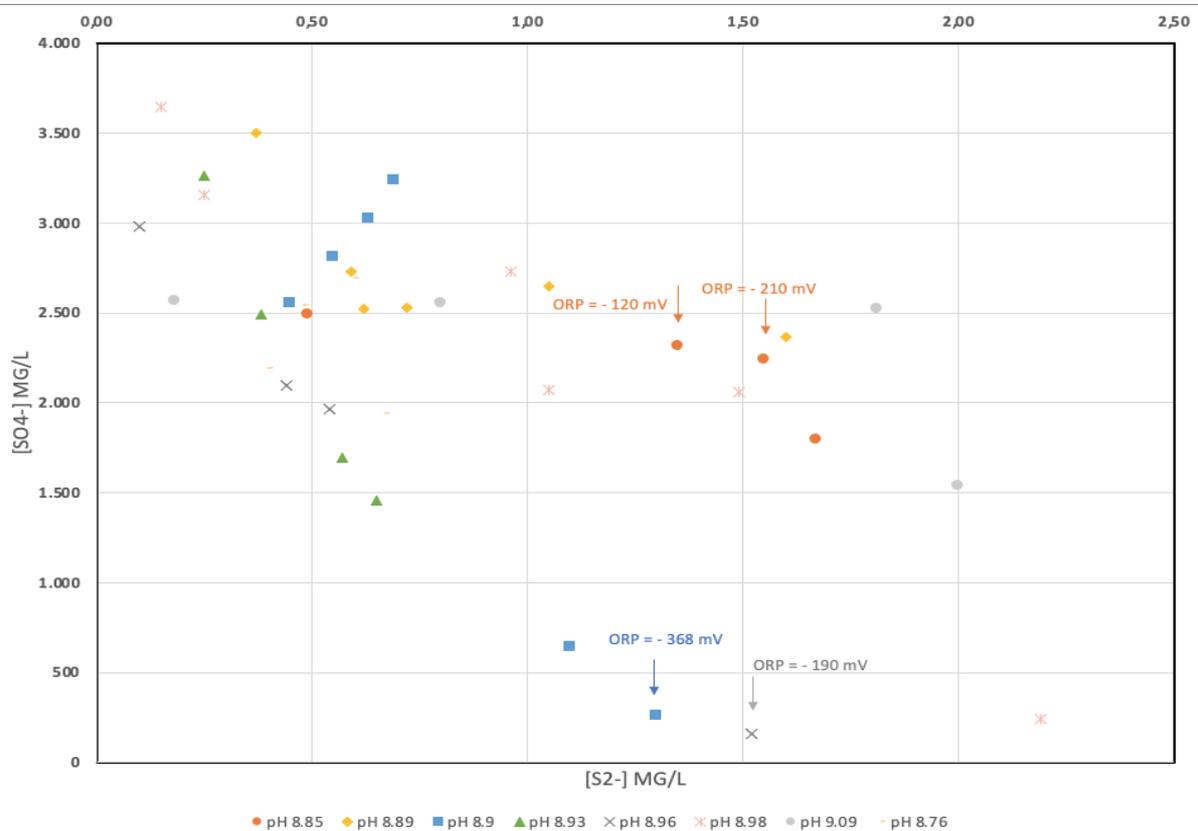
In figura 23 sono rappresentati i risultati ottenuti sul nuovo impianto, da cui si può osservare che, a parità di concentrazione di solfuri, varia la concentrazione di solfati a seconda del valore di potenziale ORP. In particolare, al diminuire del potenziale ORP, la concentrazione dei solfati diminuisce e questo risultato è in accordo con quanto atteso dal momento che l'apporto di ossigeno viene ridotto al diminuire del setpoint del redox. Si nota inoltre che la concentrazione di solfati, a parità di potenziale ORP, è diversa anche sulla base del pH misurato: con una concentrazione di solfuri pari a 1,9 mg/l e un potenziale ORP attorno ai -370 mV, viene misurata una minore concentrazione di solfati con un pH pari a



53. Variazione della concentrazione dei solfati rispetto alla concentrazione di solfuri, ai diversi valori di pH, sul nuovo impianto.

8,7 piuttosto che a pH 8,6. Questo risultato può essere nuovamente attribuito a variazioni attorno all'equilibrio $H_2S/HS^-/S^{2-}$ al variare del pH, con uno spostamento verso una maggiore concentrazione di S^{2-} a pH più alti^{xxxiv}.

Il confronto con il vecchio impianto (figura 24) permette di evidenziare le differenze con il nuovo impianto, anche se la diversità nelle condizioni operative non si limita solo all'inefficienza del sistema di controllo del potenziale redox e dell'apporto di ossigeno, ma anche alla distribuzione dell'aria nel bioreattore.



54. Variazione della concentrazione dei solfati rispetto alla concentrazione di solfuri, ai diversi valori di pH, sul vecchio impianto.

Le modifiche apportate all'impianto, infatti, non garantiscono la diffusione dell'aria in micro-bolle, con conseguente riduzione della quantità di ossigeno disciolto presente in soluzione: in questo modo, l'ossidazione a solfati e a zolfo è stata di molto limitata e di conseguenza anche la capacità di rigenerare l'alcalinità della soluzione. In particolare, ad una

concentrazione di circa $1,5 \text{ mg L}^{-1}$ di solfuri corrisponde una concentrazione di solfati di circa 200 mg L^{-1} e 2250 mg L^{-1} , rispettivamente a -190 e -210 mV , misurata a diversi valori di pH, in contrasto con quanto ci si aspetterebbe. Inoltre, ad una concentrazione di circa 2250 mg/l di solfati, corrispondono un ORP pari a -210 e -120 mV , allo stesso valore di pH e a concentrazione di solfuri rispettivamente pari a $1,55 \text{ mg L}^{-1}$ e $1,35 \text{ mg L}^{-1}$. Quest'ultimo risultato porta a considerazioni circa l'affidabilità dell'elettrodo la cui misura dovrebbe essere rappresentativa della concentrazione di solfuri e non dovrebbe essere influenzata da altri parametri di processo.

L'up-grade dell'impianto, dal punto di vista del controllo dell'introduzione di ossigeno sulla base del potenziale ORP, permette di ridurre i costi d'esercizio legati al consumo di NaOH e al consumo elettrico del compressore: la distribuzione dell'aria sotto forma di micro-bolle, infatti, è in grado di garantire la quantità stechiometrica di ossigeno disciolto necessaria per l'ossidazione dei solfuri a zolfo e di rigenerare così la soluzione. Al tempo stesso, la logica di controllo PI risulta efficace nel controllo della portata di aria introdotta nel sistema, favorendo la conversione a zolfo. In particolare, la gestione dell'impianto è resa operator-friendly dalla presenza di un'interfaccia da cui è possibile monitorare l'andamento del potenziale redox e della percentuale di utilizzo del compressore. La conoscenza dell'impianto e della corretta interpretazione dei trend rende quindi possibile la riduzione dei consumi tramite la scelta dei setpoint ottimali. Sulla base dei risultati ottenuti, si può confermare che la scelta di un setpoint di potenziale ORP minore si traduce in una minore conversione a solfati; a parità di potenziale redox, si misura una concentrazione inferiore di solfati a pH maggiori. Per entrambi gli impianti, inoltre, è importante notare che ad improvvise fluttuazioni dell'ossigeno disciolto può corrispondere un istantaneo spostamento dell'ossidazione verso i solfati e per questo motivo, probabilmente, non è possibile prevenirne del tutto la formazione.

Equilibrio tra polisolfuri e solfuri

Per poter valutare quale possa essere la concentrazione dei polisolfuri una volta raggiunto l'equilibrio, sono state applicate le equazioni (14) e (15) sulla base dei solfuri totali misurati nei diversi campioni prelevati dal nuovo impianto. È bene ricordare, però, che le costanti di equilibrio ottenute da Kleinjan et al. sono state valutate all'effettivo raggiungimento dell'equilibrio (~16 h), mentre la misura dei solfuri totali è stata effettuata sui campioni dopo circa 2 ore rispetto al prelievo del campione. Sono stati utilizzati i campioni con pH pari a 8.5, 8.6 e 8.7, prelevati ad una temperatura di circa 35 °C.

pH	S_x^{2-} (mol l ⁻¹)	HS^- / S_{tot}^{2-}
8,5	4,91E-05	3,45E-10
8,6	5,40E-05	2,74E-10
8,7	3,33E-05	2,18E-10

Tabella 6. Concentrazione teorica dei polisolfuri all'equilibrio a pH pari a 8.5, 8.6 e 8.7.

Dai risultati ottenuti sembra che, all'equilibrio, la quasi totalità dei solfuri totali si trova legata allo zolfo sottoforma di polisolfuri, in maggiore proporzione relativa a minori valori di pH, come ci aspetta dalla definizione della costante di equilibrio. È probabile che, in condizioni di eccesso di zolfo, come nei campioni prelevati dal Thiopaq, i solfuri si trovino facilmente legati alla superficie delle particelle di zolfo sotto forma di polisolfuri. Questa concentrazione potrebbe essere anche sovrastimata dal momento che parte dei solfuri totali potrebbe non essere stata rilevata dai kit misura per analisi effettuate non immediatamente dopo il prelievo dei campioni dal bioreattore. Per poter considerare o scartare a priori quest'ipotesi, è possibile applicare la relazione individuata da Janssen et al., basata su misure dei solfuri e del potenziale ORP effettuate online.

$$[S_{tot}^{2-}] = 10^{-\left(\frac{ORP+158}{42}\right)}$$

pH	S_{tot}^{2-} misurati (mol L ⁻¹)	S_{tot}^{2-} teorici (mol L ⁻¹)
8,5	4,9E-05	3,0E+00
8,6	5,4E-05	3,1E+00
8,7	3,3E-05	2,4E+00

Tabella 7. Confronto tra solfuri totali misurati e solfuri totali teorici sulla base del legame tra potenziale ORP e solfuri individuato da Janssen.

Si nota da subito che tra i solfuri misurati e i solfuri teorici c'è una differenza di circa 5 ordini di grandezza: la differenza sostanziale, anche volendo tener conto della possibilità di un certo errore dovuto al campo di potenziale diverso utilizzato per gli esperimenti condotti dal Janssen et al., potrebbe essere indicativa di un tempo minore per il raggiungimento dell'equilibrio, con una maggiore formazione di polisolfuri. Il repentino riarrangiamento dei solfuri in polisolfuri potrebbe contribuire in maniera significativa all'effetto auto-catalitico descritto nella sezione precedente grazie alla facile adesione dei polisolfuri alla superficie delle particelle di zolfo biologico. Di conseguenza, dal momento che all'interno del bioreattore vi è un regime turbolento e lo step diffusivo non è limitante nel caso dello zolfo biologico, è possibile che la reazione del solfuro con lo zolfo sia particolarmente veloce, grazie all'elevata presenza di polisolfuri.

Proprietà dello zolfo prodotto biologicamente

La soluzione ricca, proveniente dalla colonna di assorbimento, si raccoglie sul fondo dello scrubber e viene diretta al bioreattore dove, grazie all'introduzione di aria dal fondo, i solfuri disciolti possono essere ossidati a zolfo elementare, grazie anche alla presenza di *Thiobacilli*.

Dal momento che si assume che la soluzione nel bioreattore abbia una composizione uguale a quella della soluzione ricircolata in testa alla colonna di assorbimento, vi è un continuo trasferimento di parte di questa soluzione nel settler. In questa sezione, non vi è introduzione di aria dal fondo e, pertanto, lo zolfo elementare può sedimentare, accumulandosi sul fondo ed inspessendosi a formare un fango che viene spurgato con una concentrazione in solidi pari al 5-20%. È importante che lo zolfo formatosi dall'ossidazione sia in grado di sedimentare facilmente, soprattutto nel caso in cui la rimozione dello zolfo avvenga in assenza di altri step di concentrazione (e.g. decanter centrifugo) e solo tramite l'inspessimento nel settler. Inoltre, la frazione liquida che viene spurgata deve essere necessariamente reintegrata per poter mantenere costanti il volume e i livelli di alcalinità e conduttività del processo. Una buona sedimentazione, quindi, permette anche di limitare il consumo di NaOH e di acqua di make-up alimentati al processo.

La frazione liquida surnatante viene ricircolata tramite uno stramazzo nel bioreattore, quindi una cattiva sedimentazione delle particelle di zolfo ne aumenta la concentrazione nel liquido ricircolato e può comportare dei problemi dal punto di vista impiantistico dovuti al rapido intasamento delle linee. Si assume che le particelle più piccole siano responsabili di una scarsa sedimentazione e se, ricircolate in grandi quantità, possono favorire reazioni (e.g. ossidazione a SO_4^{2-}) e la formazione di schiume grazie al maggiore rapporto superficie/volume^{xl}.

Lo zolfo formatosi per via biologica presenta delle caratteristiche ben specifiche che lo differenziano dallo zolfo derivante dall'ossidazione chimica o dallo zolfo elementare, caratteristiche che hanno un peso non trascurabile sulla buona riuscita del processo. In particolare, si vogliono studiare le condizioni che favoriscono l'aggregazione, quindi la formazione di particelle più grandi e facilmente sedimentabili nel settler, e quelle che

sfavoriscono la formazione di schiume nel bioreattore, indotta dall'introduzione di aria sotto forma di microbolle.

Sulfur compound oxidizing bacteria (SOB)

I sulfur oxidizing bacteria, anche detti "sulfur bacteria", sono responsabili dell'ossidazione dei solfuri in zolfo o S^0 , in condizioni di eccesso di ossigeno, in tiosolfati e solfati.

Questi batteri possono essere differenziati sulla base della principale fonte di carbonio, di energia, di idrogeno e sulla modalità di secrezione dello zolfo.

Riguardo alla fonte di carbonio, i batteri autotrofi utilizzano la CO_2 come principale fonte di carbonio per la produzione di molecole organiche, a differenza dei batteri eterotrofi che utilizzano materiale organico. Ne esistono anche di mixotrofi, ovvero autotrofi non obbligati che possono anche crescere in maniera eterotrofa.

Sono detti fototrofi (viola o verdi) i batteri che utilizzano la luce come principale fonte di energia per ridurre la CO_2 a carboidrati, mentre i batteri chemotrofi (incolori) ottengono energia direttamente da l'ossidazione aerobica dei composti ridotti dello zolfo.

Come già detto, i SOB possono essere anche differenziati sulla base della fonte di idrogeno in batteri litotrofi, che fanno cioè uso di substrati inorganici, e organotrofi, che necessitano molecole organiche.

Infine, lo zolfo elementare prodotto dall'ossidazione può essere immagazzinato in globuli all'interno o all'esterno della membrana cellulare.

I microrganismi selezionati utilizzati per il processo Thiopaq di desolforizzazione sono i Thiobacilli sp. W5, ovvero microrganismi chemotrofi, autotrofi obbligati e litotrofi, capaci di seccernere lo zolfo all'esterno della loro membrana cellulare.

I batteri Thiobacilli seccernono esternamente delle particelle di zolfo sotto forma di sfere, come osservato tramite microscopia SEM^{xi}, con un diametro minimo di circa 100 nm. Le particelle di zolfo rimangono attaccate alla superficie della biomassa e il conglomerato

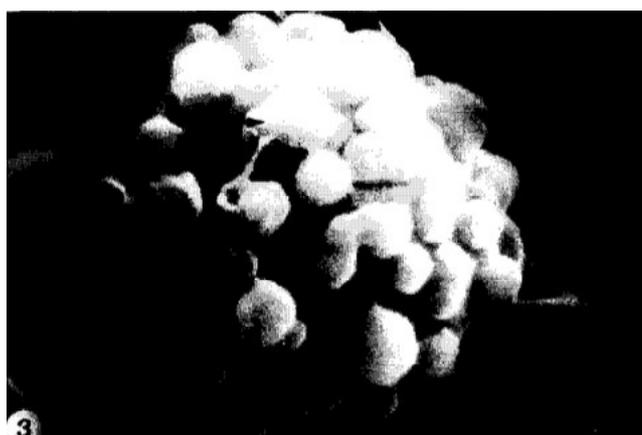
che ne risulta rappresenta il punto di partenza per la formazione di aggregati di dimensione maggiore.

Ricerche condotte recentemente da Vetter^{xlii} sullo zolfo secreto esternamente suggeriscono che lo zolfo sia immagazzinato come riserva di energia: fintantoché dei solfuri sono disponibili, lo zolfo viene immagazzinato in globuli; quando viene a mancare, lo zolfo immagazzinato viene ossidato.

Proprietà dello zolfo biologico

Lo zolfo formatosi per via biologica presenta delle caratteristiche ben specifiche che lo differenziano dallo zolfo derivante dall'ossidazione chimica o dallo zolfo elementare. Lo zolfo biologico viene secreto dai microrganismi in globuli in uno stato amorfo e poi si converte in zolfo ortorombico cristallino con l'essiccazione o la maturazione.

Janssen et al. tramite diffrazione a raggi X hanno potuto osservare la presenza di cristalli ortorombici di zolfo secreto da Thiobacilli. La maggior parte delle particelle di zolfo ha una dimensione tra 1 e 20 nm^{xliii}, quindi appartenenti al range caratteristico delle dispersioni colloidali.



55. SEM sulla superficie di Thiobacilli a -180°C in condizione idratata

La solubilità di dei cristalli ortorombici in acqua è nota essere di soli 5 mg L⁻¹: lo zolfo prodotto per via biologica può essere però disperso in acqua, ma non in esadecano, al contrario dello zolfo chimico che è solubile in esadecano, ma insolubile in acqua. La solubilità dello zolfo biologico in acqua può essere ricondotta alle proprietà idrofiliche superficiali: la

stabilità relativamente alta dello zolfo prodotto per via biologica anche ad alte concentrazioni di sali ha portato alla conclusione che la stabilità della dispersione colloidale non può essere basata unicamente sulla repulsione elettrostatica, ma altri meccanismi intervengono, tra i quali il più probabile è la presenza di un layer superficiale polimerico.

Le particelle di zolfo sarebbero quindi stabilizzate da lunghe catene polimeriche adsorbite, probabilmente proteine, ipotesi che può essere confermata dagli esperimenti di mobilità elettroforetica condotti sempre da Janssen et al. Non è noto, però, se le proteine associate allo zolfo secreto siano proteine sintetizzate direttamente dai batteri o se siano originarie da composti già presenti nel liquido del reattore.

Lo studio dei meccanismi in grado di destabilizzare una sospensione colloidale permette di comprendere, quindi, quali siano i parametri che favoriscono la formazione di aggregati di dimensione maggiore e, quindi, più facilmente sedimentabili.

Stabilità di una dispersione colloidale

Il meccanismo che porta alla formazione di particelle di dimensione maggiore è l'aggregazione, risultato di più meccanismi contemporanei che intervengono all'interno della soluzione nel bioreattore e in particolare nel settler, in cui non vi è introduzione di aria utile all'ossidazione e dove quindi agiscono sforzi di taglio minimi sugli aggregati.

L'aggregazione è risultato del bilancio tra forze attrattive e repulsive, capaci di stabilizzare o destabilizzare la dispersione colloidale. Le principali forze in gioco sono le forze di Van der Waals a lungo raggio (che dipendono dalla dimensione delle particelle e dalla distanza reciproca) e le forze elettrostatiche (effetto della carica superficiale e delle specie cariche presenti in soluzione).

A queste forze si aggiunge anche l'effetto dato dall'adsorbimento sulla superficie delle macromolecole che possono influenzare la stabilità sterica della dispersione. Su questo bilancio è basata la teoria DLVO.

Forze di Van der Waals

Le forze di Van der Waals sono delle interazioni di natura debole tra molecole e atomi a stretto contatto tra di loro. A differenza di legami covalenti e ionici, si tratta di un'attrazione che avviene tra molecole o atomi non carichi in cui la densità elettronica si localizza istantaneamente in una regione. Si viene a formare così un dipolo istantaneo che, a sua volta, induce un orientamento delle cariche nelle molecole immediatamente adiacenti. Le forze che scaturiscono da questo meccanismo, definito *dispersione*, sono le più diffuse e vengono dette forze di London. In presenza di atomi o molecole polari, inoltre, hanno luogo anche i meccanismi di *induzione*, quando una molecola polare induce una distribuzione di carica in molecole adiacenti, e di *orientazione*, che si verifica nel caso due molecole polari si orientino in base alla carica dei loro poli. Le forze che si generano vengono dette, rispettivamente, di Debye e di Keesom. Queste forze possono variare di entità a seconda della loro natura, ma hanno in comune il fatto di essere effettive solo quando gli atomi o le molecole coinvolte sono a piccola distanza. Sono infatti forze deboli che svaniscono a distanze superiori a 6 o 7 Å e diventano massime a distanze intorno ai 4 Å: se la distanza tra i due atomi viene ridotta ulteriormente, la forza attrattiva diventa repulsiva a causa dell'interazione tra le nubi elettroniche che ne impediscono il contatto. Le forze di Van der Waals tra due molecole poste a distanza r è descritto dalla generica espressione per il potenziale:

$$u(r) = -\frac{C}{r^6} = -\frac{C^{disp} + C^{or} + C^{ind}}{r^6}$$

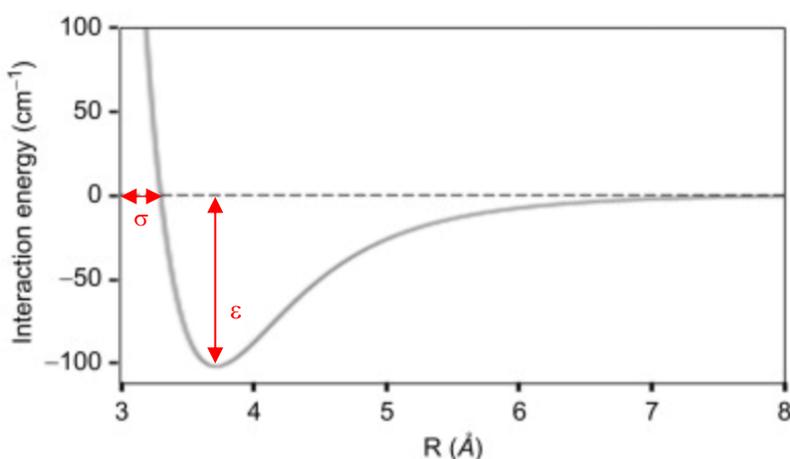
dove la costante C è la somma dei contributi di dispersione, orientazione ed induzione. Il contributo di induzione dipende, oltre che dal momento di dipolo μ , dalla temperatura; per il termine di orientazione compare anche la polarizzabilità α , ovvero la facilità con cui gli elettroni di una molecola vengono influenzati dalla presenza di un campo elettrico; nel meccanismo di dispersione non intervengono molecole polari, per cui vi è solo una dipendenza dalla polarizzabilità.

Le forze di Van der Waals sono descritte spesso attraverso il potenziale che rappresenta il lavoro necessario per portare due atomi o molecole da distanza infinita ad

una certa distanza r . Esistono diversi modelli in grado di descrivere il potenziale di interazione tra due molecole, tra cui uno dei più utilizzati è quello di Lennard-Jones:

$$u(r) = 4\varepsilon \left(\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right)$$

dove σ è la distanza a cui il potenziale intermolecolare si annulla e ε è la buca di potenziale, rappresentativa della forza di interazione. Il potenziale di interazione è rappresentato in figura 26.



56. Potenziale di interazione tra due molecole di argon poste a distanza R .

Se le forze di Van der Waals, prese singolarmente, possono essere considerate deboli, lo stesso non può dirsi dell'effetto d'insieme che si crea quando due molecole di grosse dimensioni entrano in contatto. In questo caso, infatti, la polarizzazione dei dipoli si propaga e determina una forza attrattiva netta non trascurabile ed in grado di agire anche a lungo raggio. Mentre le forze intermolecolari sono indipendenti dalla dimensione e dalla forma degli atomi o molecole, le forze di interazione macroscopiche tra particelle e superfici derivano dall'integrazione delle forze di Van der Waals tra singole molecole tenendo conto della loro forma e della geometria del sistema considerato.

Le forze macroscopiche di Van der Waals sono state valutate per sistemi con diverse geometrie, nel vuoto e in presenza di un mezzo, come un liquido. In particolare,

considerando due particelle sferiche identiche di raggio pari ad a , poste ad una distanza h , l'energia attrattiva di Van der Waals può essere scritta come:

$$V_A(h) = -\frac{A_{121}a}{12(h)}$$

dove A_{121} è la costante di Hamaker (dipendente dalla composizione chimica della particella e del liquido), e a è il raggio della particella.

Forze elettrostatiche

Diversi processi contribuiscono alla presenza di carica elettrica sulle particelle di una sospensione colloidale. I più importanti sono:

- Ionizzazione di un gruppo superficiale: se un gruppo acido presente sulla superficie si dissocia, la superficie diventerà carica negativamente; viceversa, la dissociazione di un gruppo basico rende la superficie positiva. La carica della superficie può essere modulata controllando il pH della soluzione e addirittura azzerata. Gruppi superficiali ionizzabili sono presenti su ossidi, polimeri e materiale biologico.
- Diversa dissoluzione/inclusione di ioni alla superficie di un cristallo ionico: in un cristallo ionico sono presenti diversi ioni il cui tasso di dissoluzione in acqua è diverso. L'aggiunta di sali delle stesse specie ioniche in acqua può ridurre la dissoluzione preferenziale di una specie ionica e variare la carica della superficie.
- Accumulo/perdita di elettroni: è il modo in cui viene caricata la superficie degli elettrodi nelle celle elettrolitiche. Sulle particelle colloidali la carica si genera spontaneamente per un processo di corrosione o con un metallo in contatto con i suoi ioni in soluzione.
- Inclusione fisica di una carica nella fase solida: questo fenomeno è la conseguenza di uno scambio ionico sulla superficie solida tra ioni con un diverso numero di valenza.

La presenza di uno ione sulla superficie con un numero di valenza inferiore rispetto alle altre specie ioniche determina una vacanza: contrariamente agli altri fenomeni, questo tipo di carica non può essere variato cambiando la composizione della soluzione perché è generato dalla struttura dei solidi stessa e non dalla ripartizione spontanea delle specie determinanti la carica tra la superficie solida e il liquido.

- Adsorbimento di specie ioniche: diverse specie ioniche possono essere adsorbite sulla superficie delle particelle a seconda della loro natura e della loro affinità reciproca.

Ovviamente, sono possibili e, anzi, assai comuni combinazioni di meccanismi o meccanismi interagenti in grado di generare carica superficiale.

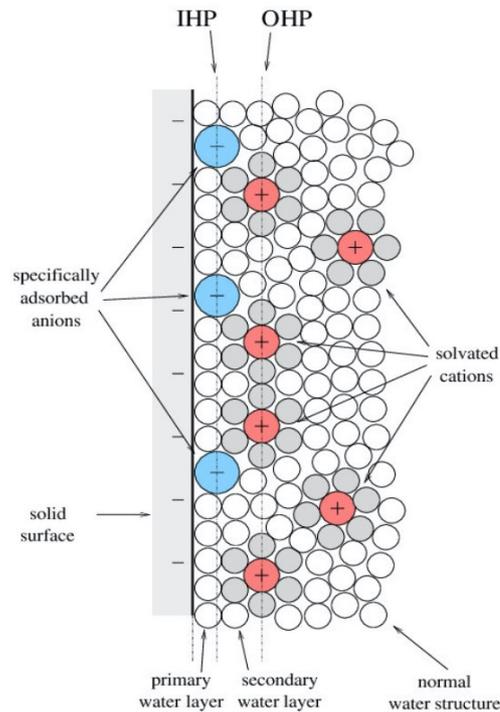
Double layer elettrico

Dal momento che una sospensione solido-liquida è neutra dal punto di vista elettrostatico, la carica della superficie delle particelle deve essere controbilanciata da una carica opposta nella soluzione liquida.

Una superficie carica può attirare specie di carica opposta e repellere specie di pari carica e queste forze repulsive ed attrattive comportano la formazione del double layer, risultato della combinazione di due layers, uno di carica sulla superficie delle particelle e uno di contro-carica nella soluzione liquida.

Gli ioni appartenenti al double layer sono comunemente classificati in: (a) charge-determining ions che generano la carica superficiale, (b) ioni adsorbiti, legati alla superficie per fisi-sorbimento, (c) ioni indifferenti, che non hanno particolare affinità con la superficie, ma che si accumulano alla superficie per effetto dell'interazione elettrostatica. Le proprietà del layer di contro-carica variano molto con la distanza dall'interfaccia solido-liquido, quindi, è conveniente distinguere tra due regioni.

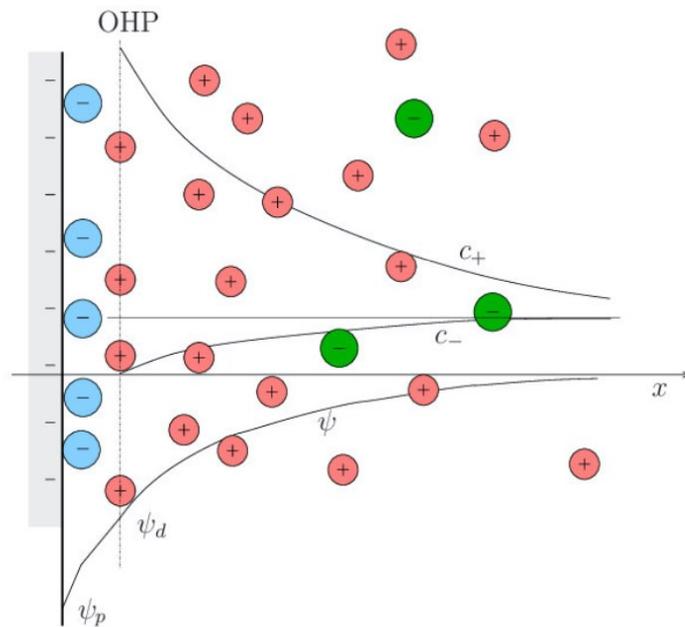
Il primo strato in contatto con la superficie, detto **compact layer** o **Stern layer**, rappresenta la porzione di liquido con mobilità ridotta poiché le molecole di solvente mostrano un orientamento preferenziale. In presenza di specie ioniche adsorbite sulla superficie, questa regione può essere ulteriormente suddivisa in Inner Helmholtz Plane (IHP), superficie dove si trova il centro degli ioni adsorbiti, e Outer Helmholtz Plane (OHP), che rappresenta la distanza minima di avvicinamento dei contro-ioni solvatati.



57. Distribuzione di ioni in prossimità di una superficie solida in acqua. Le molecole di acqua libere sono rappresentate in bianco.

Al suo limitare, ha inizio il **diffuse layer** con un accumulo di contro-ioni, con profilo decrescente all'aumentare della distanza dalla superficie, per effetto di forze elettrostatiche e diffusive. Le specie di pari carica, i co-ioni, avranno invece un profilo opposto, con concentrazione maggiore nel bulk del liquido e nulla all'inizio del diffuse layer. In prossimità della superficie si misura in questa la massima densità di ioni che sono liberi di muoversi sotto l'effetto delle forze elettrostatiche e dell'agitazione termica, che tende invece ad uniformare la composizione della soluzione liquida.

I profili delle concentrazioni delle specie ioniche nel diffuse layer sono ottenuti a partire dall'equazione di Poisson-Boltzmann che, con opportune condizioni al contorno, permette di valutare il potenziale elettrico ψ in ogni punto del sistema.



58. Distribuzione degli ioni nel double layer. Blu: ioni adsorbiti all'IHP; rosso: contro-ioni indifferenti nel diffuse layer; verde: co-ioni indifferenti.

I contro-ioni presenti nella soluzione liquida possono derivare, oltre che dall'acqua, direttamente dalle specie che generano la carica superficiale; tuttavia, è molto più frequente che provengano da un elettrolita di supporto aggiunto alla soluzione con lo scopo di modulare la carica della superficie e che costituisce la maggior parte del contenuto di elettroliti del sistema.

Teoria DLVO

Le superfici di particelle colloidali acquisiscono secondo diversi meccanismi, come detto, una carica superficiale. Quando due particelle colloidali entrano in contatto tra di loro, i rispettivi double layers si sovrappongono con un esito generalmente repulsivo: la forza repulsiva che ne deriva è utile a controbilanciare l'attrazione dovuta alle forze di van der Waals. L'equilibrio che nasce tra queste due forze opposte è descritto dalla teoria DLVO^{xliv}, approccio alla base

dello studio per la stabilità di una sospensione colloidale all'aggregazione. La teoria della stabilità si concentra sull'efficacia della collisione tra particelle colloidali, cioè sulle condizioni favorevoli a formare le particelle primarie alla base dell'aggregazione.

La teoria DLVO si basa sull'assunzione che le particelle liquide siano disperse in un liquido stagnante e che vengano mantenute in sospensione da moto Browniano, responsabile delle collisioni interparticellari.

Considerando due particelle sferiche identiche, poste ad una distanza $h + d$ tra le superfici (con d pari al doppio dello spessore del compact layer), l'energia attrattiva di Van der Waals può essere scritta come:

$$V_A(h) = -\frac{A_{121}a}{12(h + \delta)}$$

dove A_{121} è la costante di Hamaker (dipendente dalla composizione chimica della particella e del liquido), e a è il raggio della particella.

La repulsione elettrostatica può essere calcolata dalla soluzione dell'equazione di Poisson-Boltzmann a partire dall'approssimazione di Derjaguin per particelle sferiche:

$$V_R(h) = +\frac{64\pi a n^\infty k_b T}{k^2} \tanh^2\left(\frac{ze\psi_d}{4k_b T}\right) e^{-kh}$$

dove si considera che sia presente un singolo elettrolita simmetrico con concentrazione nel bulk n^∞ e k è l'inverso della lunghezza di Debye.

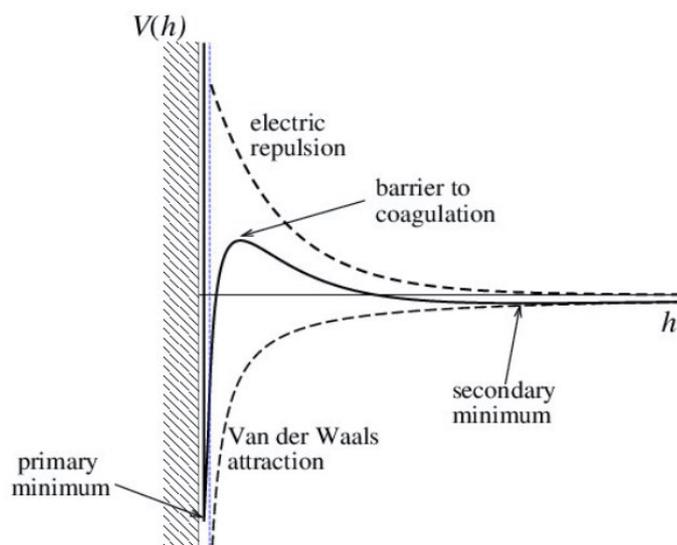
Quindi, l'interazione netta tra le due sfere separate da una distanza h tra i rispettivi OHP si ottiene dalla somma delle due forze:

$$V_T(h) = -\frac{A_{121}a}{12(h + \delta)} + \frac{64\pi a n^\infty k_b T}{k^2} \tanh^2\left(\frac{ze\psi_d}{4k_b T}\right) e^{-kh}$$

Quest'espressione può essere estesa anche a soluzioni con elettroliti non simmetrici considerando un elettrolita simmetrico fittizio e modificando opportunamente la concentrazione. Il termine \tanh^2 , inoltre, tende a 1 in caso di alto potenziale di superficie e in questo caso la repulsione elettrostatica diventa quasi indipendente dal potenziale di superficie.

Quest'espressione, inoltre, tiene in considerazione solo di ciò che accade oltre alla distanza d , pari al doppio dello spessore dell'OHP, distanza spesso sufficiente a garantire informazioni rilevanti sulla stabilità della sospensione.

Il potenziale ψ_d , inoltre, può essere approssimato ragionevolmente con il potenziale ζ , misurabile sperimentalmente e può essere rappresentata schematicamente:



59. Andamento schematico dei potenziali di interazione tra due particelle come funzione della distanza di separazione h .

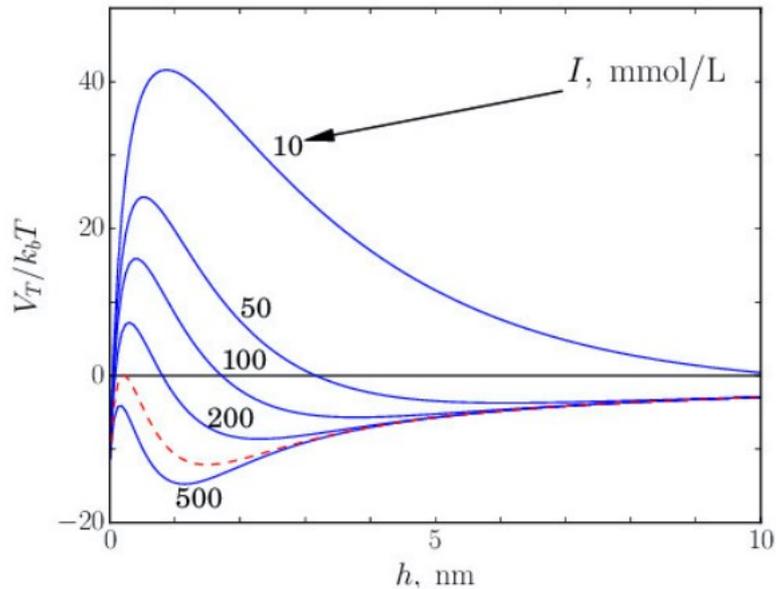
da cui si può vedere che a distanza infinita, entrambe le forze si annullano; per piccole distanze, le forze Van der Waals attrattive prevalgono perché, anche al contatto, l'energia V_A tende a $-\infty$ e lo stesso si può dire a distanze maggiori dove il termine repulsivo ha un decadimento esponenziale e quindi più rapido rispetto al termine attrattivo; a distanze intermedie la curva può presentare un massimo se le forze repulsive sono sufficientemente forti da prevalere sulle forze attrattive. Questo massimo rappresenta la barriera di energia

potenziale che deve essere superata per l'aggregazione: se le particelle hanno energia sufficiente riusciranno ad avvicinarsi oltre alla distanza corrispondente il massimo e potranno formare aggregati primari. Quest'energia può derivare direttamente dall'energia cinetica del moto Browniano, pari mediamente a $\frac{3}{2}k_bT$: quando la barriera energetica è superiore a $20k_bT$ la probabilità che la collisione risulti in un contatto permanente è molto bassa e la sospensione può essere considerata stabile.

Il termine attrattivo è il potenziale su cui si ha meno controllo perché il suo valore è determinato dalla costante di Hamaker A_{121} che dipende a sua volta dalla natura chimica della fase dispersa e continua. Per poter modificare questa costante è possibile, ad esempio, modificare la superficie delle particelle solide con un rivestimento caratterizzato da una diversa costante di Hamaker, come un polimero o un surfattante. Quando la distanza di separazione tra particelle è ampia se confrontata con lo spessore del rivestimento, la presenza di uno strato sulla superficie ha un piccolo effetto sull'interazione; al contrario, su piccole distanze le proprietà dello strato superficiale hanno un ruolo primario sulle forze attrattive.

A differenza del termine attrattivo, l'energia repulsiva può essere facilmente controllata agendo sulla composizione della fase continua liquida, ad esempio sulle specie disciolte, in modo da variare il potenziale dello Stern layer e lo spessore del diffuse layer. In generale, il potenziale dello Stern layer ψ_d è determinato dalla concentrazione dei potential determining ions (pdi) e degli elettroliti indifferenti, oltre che dalle specie ioniche adsorbite, quando presenti.

La variazione della concentrazione degli elettroliti indifferenti comporta una variazione della forza ionica della soluzione e quindi del potere schermante: quando la concentrazione di elettroliti è elevata, l'effetto schermante è in grado di diminuire le forze repulsive con riduzione della barriera energetica del potenziale V_T . A concentrazioni medie e basse di elettroliti il diffuse layer risulta meno compresso e la barriera energetica impedisce alle particelle di aggregarsi.



60. Effetto della forza ionica della soluzione sulla curva d'interazione DLVO per particelle con raggio $a=100$ nm disperse in una soluzione acquosa di un elettrolita monovalente. La linea tratteggiata in rosso rappresenta la CCC.

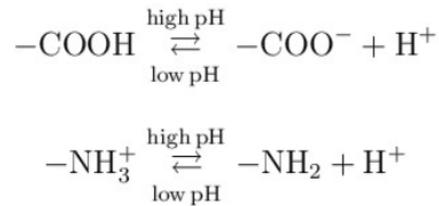
Esiste una concentrazione per cui la barriera energetica si annulla ed è probabile che le particelle si aggregino spontaneamente: questa concentrazione è detta concentrazione critica di coagulazione (CCC). Di fatto, questa concentrazione non rappresenta un limite di stabilità, quanto il confine tra coagulazione lenta e coagulazione veloce, ovvero la situazione in cui se due particelle entrano in contatto tra loro e collidono, la collisione porta alla formazione di aggregati durevoli nel tempo.

Per destabilizzare una dispersione colloidale agendo sul potenziale repulsivo è possibile variare anche la concentrazione dei pdi in modo da avvicinare la soluzione al point of zero charge (pzc).

La carica superficiale

Come detto precedentemente, la carica superficiale può essere determinata da uno o più meccanismi diversi. In particolare, per ossidi, polimeri e proteine la ionizzazione dei gruppi superficiali è il meccanismo più rilevante di formazione della carica superficiale che dipende strettamente dal pH.

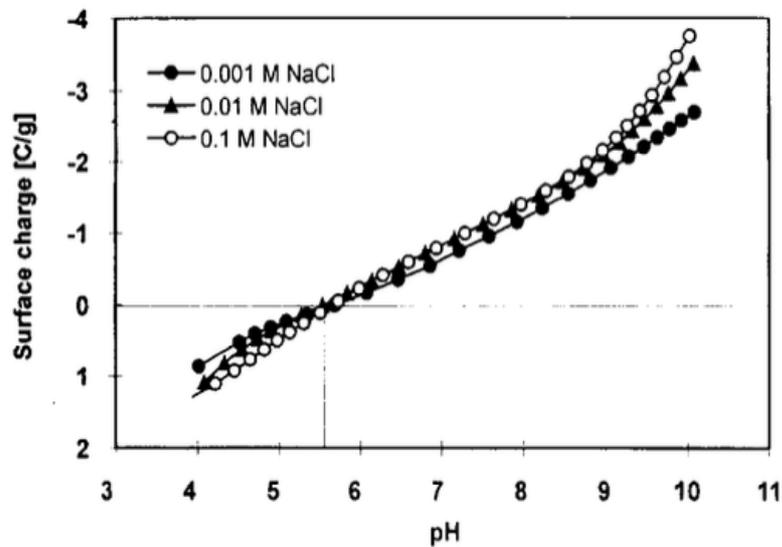
In presenza di gruppi superficiali deboli come gruppi carbossilici (acidici) o amminici (basici) si ha una dissociazione del tipo:



Talvolta i due tipi di gruppi superficiali sono presenti sulla stessa superficie: a basso pH, la carica netta è positiva perché i gruppi amminici acquistano un protone diventando $-\text{NH}_3^+$, mentre la superficie diventa carica negativamente ad alto pH perché i gruppi carbossilici dissociano e assumono carica negativa. In questi sistemi si può osservare un punto a carica nulla, detto anche *point of zero charge* (pzc), situato al pH a cui la superficie è neutra.

L'effetto del pH sulla carica superficiale sullo zolfo prodotto per via biologica è stato studiato a diverse concentrazioni di NaCl, quindi di carica ionica.

Si osserva che a valori bassi di pH, la superficie presenta carica positiva, decrescente all'aumentare del pH della soluzione, frutto probabilmente della presenza di gruppi multifunzionali con costanti di dissociazione diverse, come gruppi carbossilici e amminici. Dal momento che le particelle di zolfo sono secrete direttamente da microorganismi, è possibile che questi gruppi funzionali derivino da lipidi o proteine e che dissocino come $-\text{COO}^-$ e $-\text{NH}_2$ ad alti pH della soluzione, come $-\text{COOH}$ e $-\text{NH}_3^+$ a bassi pH. Quest'ipotesi è stata anche giustificata da un'analisi elementare di una polvere di zolfo derivante da crio-essiccazione da cui risultano concentrazioni di C, N e H in rapporti molari simili a quelli tipici della biomassa (C/N, C/H e H/N a 5.88, 0.65 e 8.96 rispettivamente).



61. Densità di carica superficiale in funzione del pH per zolfo prodotto biologicamente. Janssen et al.

Si può vedere inoltre come, all'aumentare della forza ionica, aumenti la carica superficiale, in valore assoluto. La forza ionica è definita come:

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n C_i z_i^2$$

dove C_i è la concentrazione della specie i -esima, z_i è la sua carica e la sommatoria viene fatta su tutte le specie cariche in soluzione.

Ne viene che, all'aumentare della conduttività della soluzione, aumenta la forza ionica della soluzione e la lunghezza di Debye diminuisce: il diffuse layer è più compresso e quindi è più probabile che i gruppi superficiali riescano a dissociare per effetto del pH, cioè della concentrazione di pH .

L'effetto della forza ionica è tuttavia minore di quello atteso per effetto di un puro diffuse double layer alla superficie di un ossido.

Il pH a cui la carica superficiale si annulla viene detto point of zero charge; in assenza di specie adsorbite, corrisponde al punto isoelettrico, ovvero al confine tra instabilità e stabilità di una dispersione colloidale.

Tramite esperimenti di elettroforesi è possibile individuare il punto isoelettrico: esperimenti su soluzioni da un reattore di ossidazione da parte di Janssen et al., hanno individuato come punto isoelettrico un pH minore di 3.8 e un pzc di 5.8. Il fatto che i due risultati non coincidano suggerisce la presenza di specie adsorbite sulla superficie delle particelle di zolfo e la variazione di mobilità elettroforetica è riconducibile principalmente alla dissociazione di gruppi COOH.

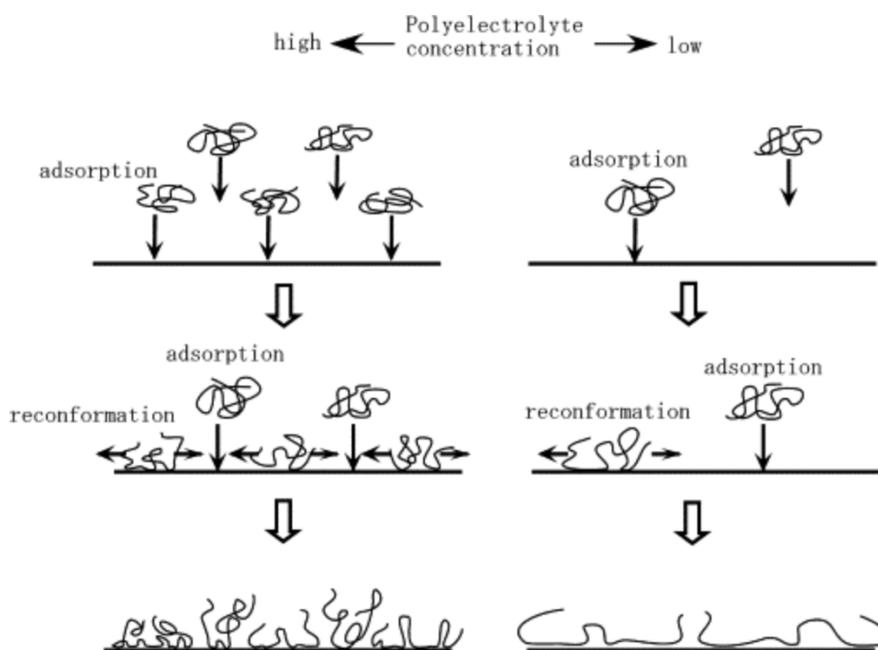
La mobilità elettroforetica, inoltre, non si annulla al point of zero charge e si è concluso quindi che lo Stern layer non può essere considerato libero da specie cariche. Una spiegazione potrebbe essere dovuta al fatto che la superficie dello zolfo presenta un'elevata densità di elettroni: è probabile che più gruppi cationici, come $-NH_2^+$, siano presenti nelle vicinanze della superficie piuttosto che all'esterno del layer polimerico, mentre si assume che vi sia una distribuzione opposta per le specie anioniche.

Stabilizzazione sterica

Quando delle catene polimeriche sono adsorbite sulla superficie di particelle colloidali, l'effetto repulsivo che ne deriva può favorire la stabilizzazione della dispersione. I due principali contributi che determinano una maggiore stabilità sono causati da un effetto di riduzione del volume, dovuto alla perdita di entropia configurazionale se le catene polimeriche vengono compresse, e da un effetto osmotico, legato invece ad un aumento di pressione osmotica tra due particelle se gli strati polimerici tra le due particelle sono sovrapposti, probabile quando la concentrazione delle specie elettrolitiche è bassa e i double layer sono più estesi^{xlv}. Quest'ultimo effetto dipende soprattutto dalla qualità del solvente: in un buon solvente viene favorito il contatto tra catene polimeriche e solvente e ciò comporta repulsione tra le catene, a scapito dell'aggregazione, per sovrapposizione dei layers o per compressione tra le catene adsorbite; in un cattivo solvente, il contatto tra

catene è favorito rispetto al contatto tra catena polimerica e solvente e la dispersione è destabilizzata, favorendo l'aggregazione.

L'adsorbimento di materiale polimerico sulla superficie avviene in modo tale che le catene possano estendersi dalla superficie nella soluzione e possano riarrangiarsi nella posizione e nell'orientazione^{xlvi}. L'adsorbimento di catene polimeriche può avere un esito repulsivo o attrattivo, ma nella maggior parte dei casi risulta repulsivo. L'adsorbimento può inoltre interessare molecole prive di carica, ma anche macromolecole cariche, come, appunto, le proteine. In questo caso, la disposizione delle catene polimeriche è strettamente legata alla concentrazione di sali in soluzione: a basse concentrazioni di sali, l'effetto repulsivo elettrostatico tra le catene prevale e la formazione di anelli e code è inibita, al contrario di quanto avviene per soluzioni altamente alcaline dove l'effetto schermante riduce la repulsione elettrostatica e le catene polimeriche sono più libere di allungarsi dalla superficie.



62. Effetto della concentrazione di polielettroliti sul riarrangiamento di catene polimeriche adsorbite su una superficie

Nel caso in cui la superficie delle particelle non sia completamente ricoperta da catene polimeriche adsorbite, la formazione di aggregati può avvenire per la formazione di ponti tra i segmenti di particelle diverse. In questo caso, gli aggregati che derivano da questo tipo di interazione sono considerevolmente più stabili di quelli formati per stabilizzazione sterica^{xlvi}.

Meccanismi di aggregazione

Il processo di aggregazione di particelle colloidali consiste in due step. Inizialmente, le particelle devono essere portate in prossimità tramite un meccanismo di trasporto di materia; è possibile che si formi un aggregato solo se la forza interparticellare netta è in grado di vincere le resistenze a corto raggio che impediscono il contatto, in modo da rendere la collisione irreversibile.

Se una quantità significativa di biomassa rimane adesa allo zolfo biologico secreto, è probabile che gli aggregati di zolfo cresceranno preferenzialmente per intrappolamento di zolfo appena formato negli aggregati già esistenti. Questo è possibile grazie alla formazione di ponti polimerici tra particelle di zolfo e/o particelle di zolfo e batteri. È generalmente condiviso che l'adesione della biomassa sulle superfici sia il risultato tra (i) interazioni basate sulla teoria DLVO della stabilità colloidale ed (ii) interazioni steriche tra le macromolecole sulla superficie delle particelle e il substrato.

È molto probabile, quindi, che l'aggregazione sia una combinazione di questi meccanismi a cui si aggiunge la cristallizzazione dei nuclei di zolfo presenti in soluzione. La presenza di nuclei è altamente probabile in quanto la solubilità dello zolfo in acqua è molto bassa: per lo zolfo ortorombico S₈, forma di cui è stata rilevata la presenza tramite diffrazione a raggi X^{xlvi}, è di soli 5 mg L⁻¹ in acqua. Parametro cruciale per la cristallizzazione è il grado di supersaturazione che si misura quando la concentrazione è superiore alla concentrazione all'equilibrio, ovvero la solubilità. Quando la concentrazione supera quella di solubilità, si entra nella regione di **labilità**, regione in cui è possibile solo la crescita, in presenza di nuclei

già esistenti. Se la concentrazione aumenta ulteriormente, la soluzione entra nella regione di **metastabilità**, dove invece sono possibili nucleazione e crescita.

Dal momento che la solubilità dello zolfo ortorombico è molto bassa, ci si aspetta che la nucleazione avvenga a concentrazioni molto basse^{xlix}. Urakev et al. hanno derivato un modello per la formazione di nuclei amorfi di zolfo e hanno predetto che la dimensione più probabile per i nuclei di zolfo è di 2,6 nm^{xli}, molto più piccoli di quanto osservato dai campioni raccolti da Annemerel et al.

Secondo Annemerel et al. la cristallizzazione dello zolfo può essere descritta come una "precipitazione" o "cristallizzazione reattiva". Questo processo rapido porta alla formazione di cristalli estremamente piccoli che possono poi formare aggregati grazie a ponti cristallini e generalmente questo effetto può prevalere anche sul livello di supersaturazione.

A quanto detto, si deve anche aggiungere l'effetto delle forze di taglio che, nel processo in esame, possono essere indotte dall'ingresso della soluzione liquida dal bioreattore al settler e che interferiscono con i meccanismi di aggregazione.

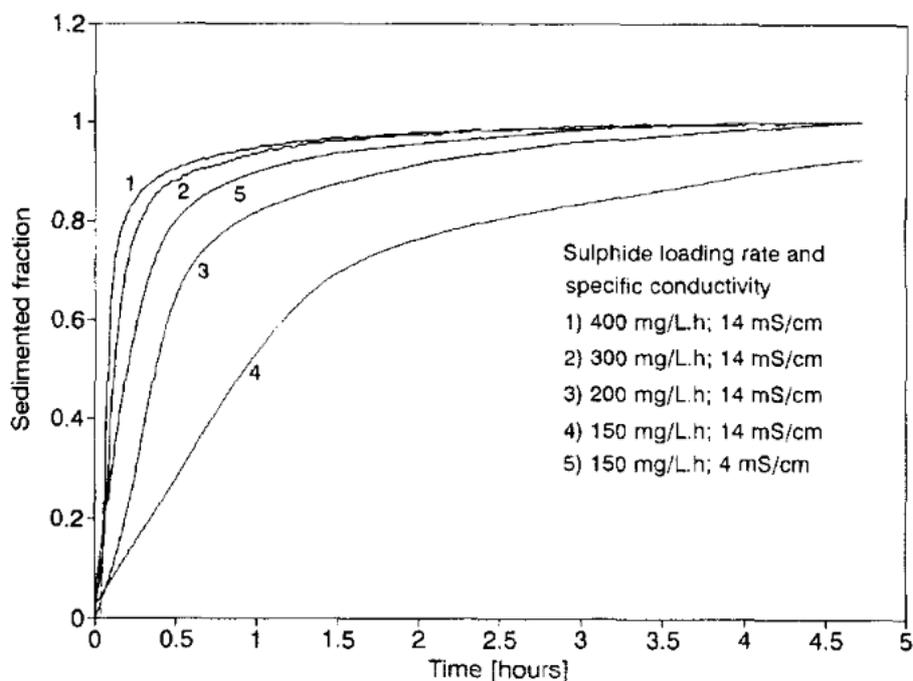
Per comprendere meglio quali fattori siano in grado di influenzare positivamente l'aggregazione, è utile analizzare l'effetto legato ad una variazione di:

- Carico dei solfuri
- Carico di zolfo
- Conduttività
- Presenza di macromolecole polimeriche
- pH

- Concentrazione di polisolfuri

Carico dei solfuri e conduttività

Ci si aspetta che, all'aumentare della conduttività, la dimensione degli aggregati sia maggiore in quanto un aumento dei sali disciolti in soluzione si traduce in una maggiore forza ionica: l'effetto schermante della soluzione riduce la repulsione elettrostatica, favorendo invece le forze attrattive di tipo Van der Waals.



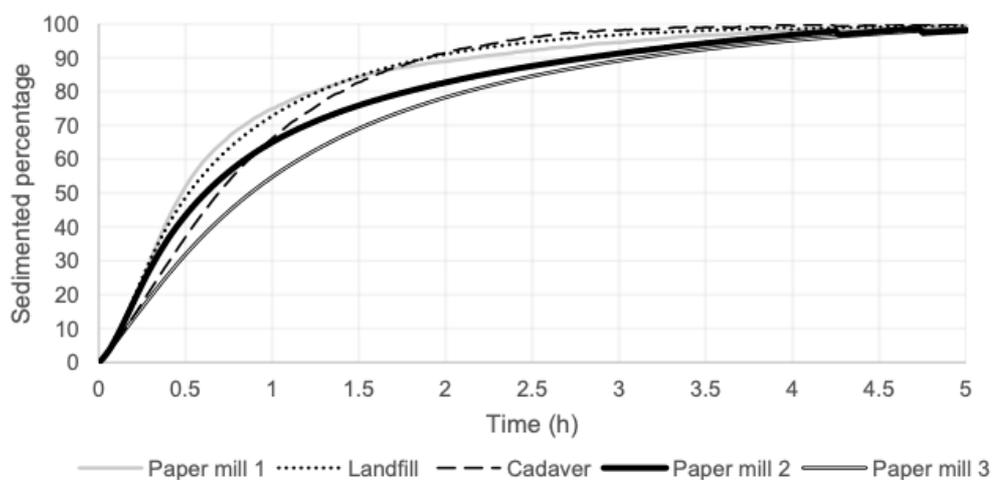
63. Analisi della capacità di sedimentazione di zolfo biologico prodotto a quattro diversi carichi di solfuri e due diverse forze ioniche

Tramite degli esperimenti di sedimentazione, Janssen et al., è stata riscontrata, invece, una diminuzione della dimensione degli aggregati all'aumentare della conduttività della soluzione: è chiaro, quindi, che altri meccanismi competono al processo di aggregazione. È probabile che sia riconducibile alla formazione di ponti polimerici tra le particelle di zolfo.

Quest'ipotesi può essere confermata anche dalle prove di sedimentazione effettuate da Annemerel et al. su campioni prelevati direttamente da bioreattori di 5 impianti di desolforazione industriali con le seguenti caratteristiche:

Parametri	Paper Mill 1	Landfill	Cadaver	Paper Mill 2	Paper Mill 3
Conduttività (mS/cm ⁻¹)	61	39,2	81,5	45,9	64,2
Concentrazione della biomassa (mg N L ⁻¹)	51	39,2	39	10	-
Concentrazione di zolfo (mg L ⁻¹)	1,5	11,1	14,5	16,9	29,4

Tabella 8. Conduttività, concentrazione di biomassa e concentrazione di zolfo dei campioni utilizzati per prove di sedimentazione da Annemerel et al.



64. Capacità di sedimentazione delle particelle di zolfo misurata con una colonna di sedimentazione.

Trascorsa un'ora dall'inizio della prova di sedimentazione, la frazione di zolfo sedimentata per ciascun campione è risultata pari a:

	Paper Mill 1	Landfill	Cadaver	Paper Mill 2	Paper Mill 3
Frazione sedimentata (%)	74,9	72,8	66,2	65	54,8

Tabella 9. Risultati delle prove di sedimentazione effettuate da Annemerel et al. sulla frazione sedimentata in un'ora di diversi campioni con proprietà illustrate in Tabella 1.

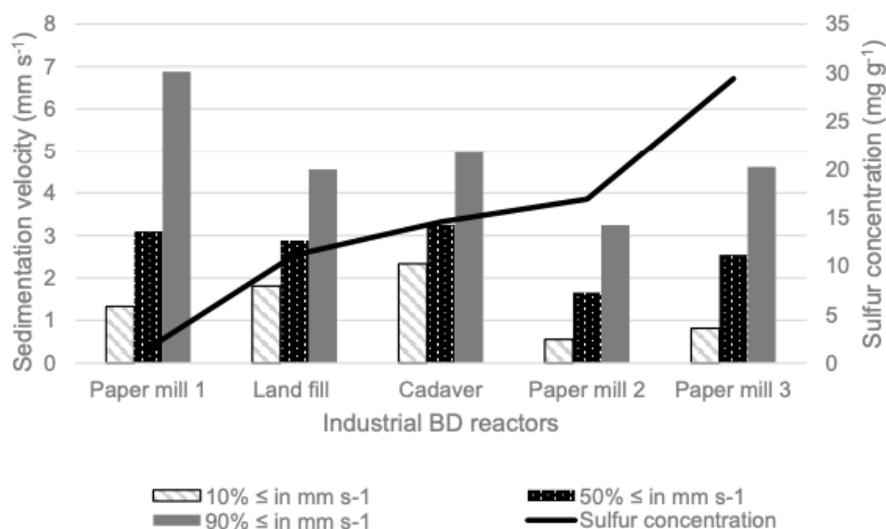
Si può osservare che la frazione sedimentata non sembra avere un nesso con la variazione di conduttività e questo appare evidente dal confronto tra i campioni provenienti da Paper Mill 1 e Paper Mill 3 caratterizzati da conduttività simili e per cui i risultati di sedimentazione sono ben diversi.

L'effetto di un aumento del carico dei solfuri, invece, si traduce in aumento della frazione di particelle sedimentabili (figura 34), ed è un risultato in linea con quanto atteso.

Inoltre, si nota che la frazione sedimentata aumenta all'aumentare della concentrazione di biomassa: questo andamento potrebbe essere ricondotto al fatto che l'aggregazione deriva in buona parte dall'adesione delle particelle di zolfo secrete alla biomassa presente e ciò favorisce una maggiore crescita degli aggregati.

Carico di zolfo

È possibile osservare che il carico di zolfo influisce sulle capacità di sedimentazione e si può individuare un trend da figura 35. In particolare, all'aumentare della concentrazione di zolfo, la frazione sedimentata è minore. Le soluzioni con una maggiore concentrazione di zolfo sarebbero quindi quelle per cui la sedimentazione è più lenta e, per convalidare questa deduzione, Annemerel et al. hanno confrontato i diversi campioni sulla base della velocità di sedimentazione e della concentrazione di zolfo tramite un'ultracentrifugazione a 725x g.



65. Velocità di sedimentazione a 725x g confrontata con la concentrazione di zolfo.

Per i campioni caratterizzati da una minore velocità di sedimentazione è come se ci sia un accumulo dello zolfo non in grado di sedimentare che comporta un aumento della concentrazione di zolfo.

I campioni caratterizzati dalla minore velocità di sedimentazione sono però anche quelli le cui particelle di zolfo hanno la dimensione minore, per cui la scarsa sedimentazione è anche conseguenza diretta della legge di Stokes.

Presenza di macromolecole polimeriche

L'effetto di adsorbimento di catene polimeriche sulla superficie delle particelle di zolfo è stato studiato da Janssen et al. utilizzando alcoli polivinilici (PVA) non carichi caratterizzati da catene lunghe (2000 monomeri) e corte (300 monomeri) e da comportamento idrofobo e idrofilo. La scelta dei PVA è particolarmente significativa in quanto nell'industria della carta i PVA sono utilizzati come stabilizzanti della polpa ed è quindi ragionevole pensare che ve ne sia presenza nelle acque di scarico.

Alle prove di adsorbimento sono poi seguiti degli esperimenti di sedimentazione per valutare l'effetto della presenza di un layer polimerico sulla stabilità della dispersione

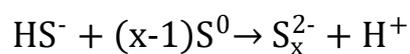
colloidale. I risultati degli esperimenti eseguiti hanno dimostrato che un maggiore adsorbimento delle catene polimeriche corte rispetto alle catene lunghe: è un chiaro segno della presenza di pori sullo zolfo prodotto non accessibili a catene polimeriche di maggiore lunghezza.

L'aumento di una lunghezza delle catene, inoltre, sembra portare ad una minore sedimentazione: una spiegazione potrebbe derivare dal fatto che per i nuclei di zolfo ricoperti dalle catene polimeriche di PVA la compressione derivante dalla sovrapposizione dei layer polimerici, risultato di un aumento della pressione osmotica, si traduce in un'ulteriore stabilizzazione della dispersione colloidale.

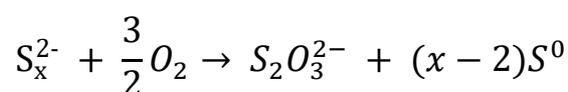
Concentrazione di polisolfuri

I meccanismi di formazione delle particelle di zolfo, secreto dai *Thiobacilli* all'esterno della loro membrana cellulare non sono del tutto noti, ma si suppone che la formazione degli anelli di zolfo (S_8) passi attraverso i polisolfuri. È stato proposto infatti un meccanismo di ossidazione di HS^- a S_8 che parte dalla formazione di radicali HS^\bullet e S^\bullet e si sviluppa in una complessa sequenza di reazioni di radicalizzazione di ioni e dimerizzazione che, infine, porta anche alla formazione di anioni polisolfuro, oltre che di anelli di zolfo S_8 !

I polisolfuri si possono anche formare dalla reazione tra HS^- e lo zolfo elementare:



Questi ioni polisolfuro sono presenti inevitabilmente nella soluzione liquida ricircolata alla colonna di assorbimento e nel bioreattore dove possono decomporsi a HS^- e zolfo (seguendo la reazione inversa) o possono essere ossidati a tiosolfati:



La formazione di tiosolfati è indesiderata in quanto in grado di ridurre l'alcalinità della soluzione, con conseguente necessità di un maggiore make-up di NaOH. La loro formazione

è comunque difficile da controllare in quanto il tasso di ossidazione dei polisolfuri a tiosolfati è maggiore rispetto al tasso di ossidazione dei solfuri a zolfo.^{li}

L'interazione tra polisolfuri e particelle di zolfo è stata precedentemente individuata a partire da studi su sedimenti marini in cui è stata attestata la presenza di polisolfuri sulla superficie delle particelle di zolfo.^{liii} Dai risultati di queste ricerche, si è ipotizzata la possibilità di reazione tra polisolfuri e i legami carbonio-carbonio insaturi del materiale organico legato allo zolfo. È ragionevole, quindi, pensare che i polisolfuri possano facilmente adsorbirsi sulla superficie delle particelle di zolfo per interazione con il layer polimerico, principalmente di natura proteica e probabilmente originario proprio dalla biomassa. In questo modo, le proprietà superficiali dello zolfo potrebbero risultare variate.

Formazione di schiume

All'interno del bioreattore viene introdotta aria in una soluzione contenente, oltre allo zolfo e a diversi sali disciolti, anche sostanze surfattanti, come molecole di catene polimeriche e macromolecole: le microbolle di aria introdotte dai distributori sul fondo del bioreattore determinano la formazione di schiuma. La presenza della schiuma è inevitabile, ma se non opportunamente controllata, può costituire un problema dal punto di vista operativo.

Per inibirne la formazione, parte della soluzione rigenerata, ricircolata alla colonna di assorbimento, viene spruzzata sotto forma di piccole goccioline da uno spray, posto direttamente sopra la superficie del liquido nel bioreattore; occasionalmente è possibile anche alimentare al Thiopaq brevi shot di antischiuma. Tuttavia, si tratta di misure adottate per evitare un'elevata altezza della schiuma o atte a contenerne l'innalzamento quando la presenza persistente di schiuma è attestata. È utile valutare, invece, quali siano i parametri di processo in grado di favorirne la formazione e la crescita in altezza e quali siano invece gli elementi inibitori in modo da avere uno strumento utile al controllo del processo.

Le schiume sono delle dispersioni di gas in un liquido non puro. In un liquido puro, infatti, quando vengono introdotte bolle di aria, queste immediatamente scoppiano e il

liquido viene da subito drenato. In caso di un liquido non puro, cioè un liquido che contenga materiali schiumogeni tensioattivi, anche a basse concentrazioni ($10^{-8} - 10^{-9}$ M), l'introduzione di aria può comportare la formazione di schiume^{liii}. Tra queste sostanze bisogna includere particelle, polimeri, cationi o anioni adsorbiti derivanti da sali inorganici e molti altri agenti caratterizzati da un'elevata idrofilia.

L'introduzione di aria dal fondo del bioreattore, tramite degli appositi caps, permette di creare delle microbolle che entrano in soluzione e risalgono verso la superficie. La dimensione delle bolle dipende dalla portata di aria introdotta nel bioreattore e dalla dimensione dei fori attraverso cui l'aria passa. Tanto maggiore è la dimensione dei fori, tanto maggiore sarà la dimensione delle bolle e quindi la velocità di risalita a causa di una maggiore forza di buoyancy agente sulla bolla.

$$F_b = 4\pi r^3 \rho g / 3$$

È necessario, però, tenere in considerazione che tanto maggiore è la dimensione delle bolle, tanto maggiore sarà la possibilità di coalescenza tra le bolle: quando una bolla si distacca dal foro presente nel cap, ha una dimensione che difficilmente sarà uguale a quella che avrà una volta giunta all'interfaccia liquido. Inoltre, le bolle costituiscono un'interfaccia liquido/vapore e le sostanze idrofobiche facilmente saranno in grado di aderire alle bolle di aria risalenti l'altezza del liquido.

Il trascinarsi degli agenti surfattanti da parte delle microbolle fa sì che, in corrispondenza dell'interfaccia, si formi un film liquido con una durata e tendenza ad evolversi in schiuma variabili a seconda di numerosi fattori.

La stabilità delle schiume

Tutte le schiume, dal punto di vista termodinamico, sono instabili, ma possono avere una durata più o meno lunga a seconda della natura del liquido e dal punto di vista cinetico possono essere suddivise in schiume stabili e instabili:

- Le schiume stabili possono avere una durata da qualche ora ad un tempo infinito, in assenza di perturbazioni, e si formano in liquidi in cui sono presenti saponi, proteine o altre sostanze surfattanti;
- Le schiume instabili sono generalmente poco persistenti e transitorie e sono causate dalla presenza di acidi grassi e alcoli. La vita di queste schiume sembra essere molto sensibile alla variazione della concentrazione di surfattanti e raggiunge il valore massimo in corrispondenza di una loro concentrazione critica;
- Le schiume con caratteristiche intermedie vengono dette metastabili.

Le schiume stabili, generalmente, costituiscono il problema più rilevante in quanto, in presenza di un continuo afflusso di aria, possono facilmente crescere in altezza.

Generalmente, è possibile riconoscere nelle schiume due strutture facilmente riconoscibili e tra le quali il sistema può transitare con il tempo e a seconda delle condizioni operative.

La schiuma si manifesta inizialmente con la comparsa di piccole bolle sferiche separate da un film di liquido viscoso spesso. Quando la schiuma è sufficientemente stabile, con il tempo cambia e si sviluppa, passando gradualmente da bolle sferiche a strutture poliedriche, dodecaedri quasi regolari, con sottili pareti piane. I canali, punti di giunzione tra le diverse bolle, sono definiti Plateau borders e in loro corrispondenza si misura una minore pressione a causa della curvatura dell'interfaccia. L'effetto è un inspessimento del film in corrispondenza dei Plateau borders.

I due principali meccanismi che contribuiscono alla destabilizzazione della schiuma sono il **drenaggio** del liquido in eccesso e la **diffusione del gas** tra bolle di diversa dimensione.

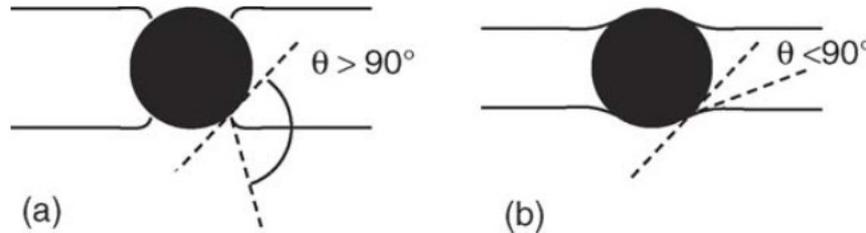
Drenaggio

In generale, il drenaggio di liquido nel film all'interfaccia tra due verso la soluzione sottostante è inizialmente dovuto alla gravità: il liquido inizia a scorrere sul network liquido tra le bolle e progressivamente il film si assottiglia. Eventualmente, le bolle possono evolversi in strutture poliedriche: entrano in gioco le forze capillari nel film liquido che, con l'aumento della curvatura del menisco, favoriscono l'assottigliamento del film. L'assottigliamento può procedere fino ad arrivare al collasso del film con rottura delle bolle, generalmente a partire dall'interfaccia e poi verso il basso^{vi}.

La forza di gravità è la forza spingente alla base del drenaggio e agisce in maniera diretta sul liquido e indiretta sulle forze capillari, favorendo l'assottigliamento del film liquido.

Per poter ridurre il drenaggio si può dire in generale che la velocità del drenaggio è tanto minore quanto maggiore è la viscosità della soluzione liquida nel bulk. In alternativa, è possibile diminuire la tendenza al drenaggio della schiuma introducendo delle particelle solide nella soluzione acquosa. L'effetto causato dalla presenza di particelle solide dipende da un gran numero di fattori, tra cui la dimensione, concentrazione e idrofobia delle particelle solide^{liv}. Le particelle possono avere un effetto stabilizzante o destabilizzante sulla schiuma e questo dipende strettamente dall'angolo di contatto liquido-solido che si viene a formare quando una superficie solida è in contatto con un liquido in equilibrio con il proprio vapore. Per delle superfici di solidi non bagnabili, quindi idrofobiche, l'angolo di contatto θ che si forma all'interfaccia liquido-gas è $> 90^\circ$ e questo induce una maggiore curvatura del film liquido, con conseguente aumento di pressione secondo la legge di Laplace. Al contrario, le particelle dal carattere più idrofilo presentano un angolo all'interfaccia G/L $< 90^\circ$ e la maggiore bagnabilità può ridurre la velocità di drenaggio del liquido.

Il drenaggio del film liquido, però, non comporta necessariamente la rottura del film liquido: è necessario, infatti, che la particella solida abbia delle dimensioni comparabili allo spessore del film liquido^{lv}.



11.. Rappresentazione schematica dell'effetto della presenza di una particella sferica sul drenaggio del film liquido nel caso di: a) particella idrofobica, b) particella idrofila^{vi}

In questo caso, la curvatura del film liquido all'interfaccia L/S fa sì che ci sia una differenza di pressione locale, data dalla legge di Laplace, tra film liquido e fase gassosa. La differenza di pressione aumenta all'aumentare della curvatura e quindi dell'assottigliamento del film liquido, fino ad arrivare alla rottura di questo.

Il meccanismo appena descritto è alla base del funzionamento degli antischiumogeni, tipicamente costituiti da particelle idrofobiche, oli o una combinazione di entrambi.

Diffusione del gas o disproporzionamento

Il meccanismo di diffusione del gas, detto disproporzionamento, avviene attraverso il sottile film liquido tra bolle più piccole verso bolle più grandi e la forza spingente che lo governa è la pressione di Laplace data dalla curvatura della superficie.

$$\Delta P = \frac{2\sigma_L}{r_B}$$

Dal momento che la pressione nelle bolle più piccole è maggiore della pressione nelle bolle più grandi e la solubilità aumenta con la pressione, ci sarà più gas disciolto in prossimità delle bolle più piccole. Questo causa una diffusione di gas attraverso le pareti delle bolle con crescita delle bolle più piccole a discapito delle bolle più grandi. Ovviamente, dal momento che le bolle di forma poliedrica presentano una minore curvatura, non vi è una

grande differenza di pressione all'interfaccia e, quindi, con questa struttura, questo meccanismo ha un impatto limitato. La diffusione può portare al collasso delle bolle quando comporta la rottura del film liquido.

È importante anche tener conto che, poiché la diffusione comporta un trasporto tra i due film di surfattanti disposti sulla superficie delle bolle e del film liquido interposto, questa sarà tanto più probabile in schiume caratterizzate da un semplice film monolayer di surfattanti. Nelle schiume che, invece, sono stabilizzate da uno spesso film elastico cristallino (un film polimerico o costituito da proteine o particelle solide idrofiliche), la resistenza al trasporto di materia rende la diffusione assai difficile^{xlv}.

Parametri operativi per lo studio della formazione di schiume

La formazione di schiume, come già detto, è strettamente collegata a numerosi fattori, capaci di aumentare o diminuire la stabilità della schiuma e di modificarne la struttura.

Dal momento che, in presenza di un liquido puro, non si ha formazione di schiume, è utile analizzare che effetto abbia la composizione di bulk della soluzione presente all'interno del Thiopaq, in particolare di quella all'interno del bioreattore dove, grazie all'introduzione di aria, è decisamente più probabile che vi sia la formazione di schiuma.

La presenza di particelle solide è in grado di modificare profondamente le caratteristiche della schiuma, favorendo o meno il drenaggio a seconda della natura della superficie della particella stessa. Da questo punto di vista, è importante capire che influenza abbiano la dimensione e la presenza di molecole adsorbite sulla superficie delle particelle di zolfo. Non solo la dimensione, ma anche la forma sembra avere un ruolo nella stabilità della schiuma, con un maggiore effetto destabilizzante osservato per particelle non sferiche, idrofobiche e dalle estremità non arrotondate piuttosto che per particelle idrofobiche e lisce. Inoltre, è stato possibile riscontrare una formazione di schiume più persistenti in momenti in cui nel bioreattore si misurava una concentrazione dei soli sospesi totali (TSS) maggiore.

Effetto della composizione della soluzione di background

La soluzione di background presente nel bioreattore è essenzialmente costituita da NaHCO_3 e Na_2SO_4 oltre che da sali disciolti, solfuri e tensioattivi di varia natura, soprattutto proteine che derivano direttamente dalla biomassa presente.

La presenza di sali, come visto prima, può modificare la carica superficiale delle particelle di zolfo favorendo o meno la formazione di aggregati di dimensione maggiore e dal carattere più idrofobico. È più probabile che queste particelle possano essere trovate all'interfaccia G/L e quindi facilmente vengono trascinate dalle bolle di acqua nella loro risalita sull'altezza del reattore. Giunte in superficie, qui si accumulano e influiscono sulla formazione di schiume.

Eventuali molecole adsorbite sulla superficie delle particelle di zolfo, invece, possono conferirgli un comportamento più idrofobico o idrofilo e quindi una diversa tendenza ad accumularsi all'interfaccia G/L.

Per poter valutare meglio l'influenza della soluzione di bulk sulla formazione della schiuma, sono stati effettuati diversi esperimenti da *Kleinjan et al* in un generatore di schiuma. Sono state testate soluzioni contenenti la soluzione di background e una soluzione di acqua pura e NaCl, in concentrazione tale da garantire la stessa conduttività, a diverse concentrazioni di zolfo. L'altezza della schiuma formatasi è stata inoltre valutata nel tempo in modo da poter individuare eventuali transizioni tra i diversi tipi di schiuma. Le soluzioni sono state preparate centrifugando soluzioni originali di zolfo in modo da recuperare lo zolfo solido e aggiungerlo alle soluzioni di background e di acqua e NaCl nella stessa concentrazione e distribuzione di dimensione delle particelle di zolfo. Dagli esperimenti condotti, è stato possibile osservare che le sospensioni contenenti la soluzione surnatante mostrano una maggiore tendenza alla formazione di schiuma rispetto alle sospensioni con acqua e NaCl come soluzione di bulk. La schiuma formatasi cresce infatti maggiormente in altezza nel tempo e questo risultato è tanto più marcato quanto più è elevata la concentrazione di zolfo nella sospensione. La schiuma formatasi nel caso di soluzione con NaCl consiste in piccole bolle sferiche, simile a quella osservata con le soluzioni surnatanti a

basse concentrazioni di zolfo. Quando, invece, la concentrazione di zolfo aumenta, è possibile vedere una transizione della schiuma da strutture sferiche a strutture poliedriche a film ed ampie lamelle.

La presenza di polisolfuri, legati al layer polimerico adsorbito sulla superficie dello zolfo, sembra avere un'influenza anche sulla formazione della schiuma con un effetto anti-schiuma. Gli esperimenti condotti in un generatore di schiuma sempre da *Kleinjan et al.* hanno infatti dimostrato una diminuzione nella formazione della schiuma all'aumentare della concentrazione di polisolfuri in soluzione. La formazione di schiuma in presenza di polisolfuri si limita infatti alla comparsa di poche bolle instabili sulla superficie. Oltre che per le proprietà superficiali, i polisolfuri possono essere anche ossidati a tiosolfati con la formazione di zolfo, inorganico e dal carattere maggiormente idrofobico che si comporta come un antischiuma.

Effetto della concentrazione di zolfo

All'aumentare della concentrazione di zolfo si nota un maggiore aumento nella formazione di schiuma, caratterizzata anche da una maggiore persistenza. Si tratta di schiuma durevole nel tempo in assenza di perturbazioni e caratterizzata da un'elevata quantità di zolfo concentrata all'interfaccia L/G. La schiuma formatasi presenta inizialmente una struttura a bolle sferiche che transita facilmente ad una schiuma a struttura poliedriche racchiuse da uno spesso film e con aggregati di dimensione elevata lungo i plateau borders.

La concentrazione dello zolfo è un altro dei parametri analizzati da *Kleinjan et al.* negli esperimenti sulla formazione di schiuma effettuati in un generatore di schiuma. I risultati ottenuti testando più sospensioni con stessa soluzione di background e diverse concentrazioni di zolfo hanno dimostrato che un aumento nella concentrazione del zolfo comporta una maggiore crescita dell'altezza della schiuma e un cambiamento dell'aspetto e della stabilità di questa nel tempo. A concentrazione nulla di zolfo, non si nota alcuna formazione di schiuma, ma con il crescere della concentrazione (fino a $6,4 \text{ g L}^{-1}$) si nota la comparsa di schiuma la cui altezza rimane costante nel tempo. Con concentrazioni maggiori

(9,6 g L⁻¹) non si osserva il raggiungimento di uno stato stazionario con una schiuma che inizialmente consiste in piccole bolle sferiche che evolvono in strutture a lamelle in cui si concentrano le particelle solide di maggiore dimensione.

La concentrazione di zolfo nella soluzione liquida del bioreattore, inoltre, non è uniforme sull'altezza del bioreattore e questo dipende dalla natura delle particelle di zolfo e sul prevalere di sedimentazione e flottazione su queste. La flottazione avviene soprattutto ad opera delle micro-bolle introdotte dai caps posti alla base del bioreattore. Queste, risalendo l'altezza del bioreattore, coalescono e aumentano in dimensione e sono in grado di trascinare nella loro risalita le particelle di zolfo più idrofobiche che facilmente si pongono all'interfaccia L/G. Una volta giunte sulla superficie liquida, si ritrovano facilmente nella schiuma e soprattutto nel film liquido all'interfaccia L/G e sulle pareti del bioreattore.

Materiali e metodi

Conduttività

La conduttività viene misurata utilizzando un conduttivimetro XS Instruments® XS COND 70 Vio sul campione tal quale prelevato nel bioreattore. La misura viene ripetuta anche mantenendo lo strumento in movimento per convalidare la misura statica. La misura effettuata dallo strumento viene riferita alla temperatura di 25°C, di 3-4°C inferiore alla temperatura di esercizio del Thiopaq, ma molto vicina alla temperatura del campione al momento della misura. La conduttività viene misurata in mS.

Alcalinità

L'alcalinità viene misurata tramite titolazione con HCl 0,1 M su 5 ml di campione tal quale diluiti 1:20. Il risultato viene espresso come mol L⁻¹ a partire dagli ml di HCl 0,1 M utilizzati per titolare la soluzione fino a pH 4.

Volume sedimentato

I campioni prelevati da bioreattore e settler sono lasciati sedimentare all'interno di coni Imhoff dopo opportuna omogeneizzazione in modo da evitare che la frazione immediatamente sedimentata nel campione costituisca il volume in esubero. Di ciascun campione vengono prelevati 100 ml e il volume sedimentato viene registrato dopo un tempo di 30 minuti e viene rapportato ad un litro, ottenendo una misura del sedimentato in ml L^{-1} .

TSS

I campioni prelevati da bioreattore e settler, dopo essere stati opportunamente omogenizzati, vengono fatti filtrare in filtri di carta con pori da 12-15 μm in imbuti Büchner. Di ciascun campione sono stati prelevati 50 ml e i filtri sono stati precedentemente pesati. I campioni filtrati sono stati poi posti in stufa ad una temperatura di 50°C, come indicato nelle procedure di analisi dall'azienda produttrice Paques. Una volta essiccati, i campioni sono stati nuovamente pesati e i TSS sono stati valutati epurando il peso finale del peso del filtro.

SVI

L'indice SVI viene valutato dal rapporto tra il volume sedimentato (ml L^{-1}) e i TSS (g L^{-1}) e ha, quindi, come unità di misura i ml/g .

Solfuri

I solfuri sono stati misurati utilizzando il test in cuvette LCK653 e il kit LCW053, entrambi Hach Lange. Il campione, prelevato dal bioreattore, è stato precedentemente filtrato su filtri da 12-15 μm in quanto le particelle di zolfo interferiscono sulla misura effettuata dallo spettrofotometro basata sulla torbidità della soluzione.

Risultati

I risultati ottenuti sono stati valutati a partire da campioni prelevati dall'impianto ed analizzati tramite i metodi sopra descritti. Le analisi relative all'impianto precedentemente in uso non presentano lo stesso livello di dettaglio delle analisi effettuate sul nuovo impianto. Il motivo è da ricondurre all'assenza di strumenti di misura idonei e all'impossibilità nel monitoraggio delle condizioni operative del processo, possibile invece con il nuovo impianto. È difficile, pertanto, tentare un confronto da cui poter trarre elementi significativi e utili ad un'ottimizzazione nella gestione del processo. L'analisi dell'effetto delle condizioni operative del nuovo impianto su sedimentazione e formazione di schiume permette, invece, di andare più a fondo sui fenomeni in grado di influenzare maggiormente il processo.

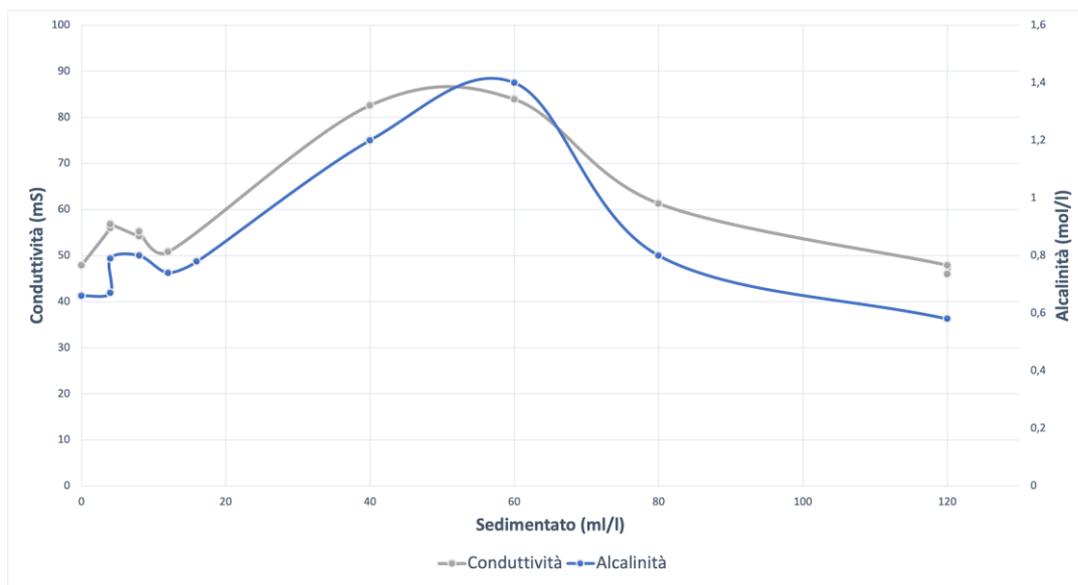
Effetto dell'alcalinità e della conduttività sulla sedimentazione

È stato valutato l'effetto della conduttività e dell'alcalinità sulla capacità di sedimentazione su campioni di liquido prelevati direttamente dal bioreattore. La misura, effettuata tramite conduttivimetro, è stata possibile solo sul nuovo impianto per mancanza di uno strumento idoneo da utilizzare con il precedente impianto.

La conduttività è una misura indiretta della quantità di specie ioniche disciolte in soluzione e in grado di condurre la corrente elettrica. Si tratta principalmente di sali disciolti in soluzione che contribuiscono alla forza ionica della soluzione e quindi al suo potere schermante nei confronti delle superfici cariche delle particelle colloidali presenti.

Con il termine alcalinità si intende la capacità di una soluzione di neutralizzare gli acidi e corrisponde alla somma di tutte le basi titolabili tramite un acido. Nel caso della soluzione presente all'interno del bioreattore, il valore di alcalinità dipende principalmente dal contenuto degli ioni bicarbonato (HCO_3^-), carbonati (CO_3^{2-}) ed idrossidi (OH^-) derivanti dall'utilizzo di soda caustica e dall'assorbimento di CO_2 presente nel biogas per il 15-20% nella colonna di lavaggio.

Poiché la conduttività è una misura di tutti gli ioni presenti in soluzione, compresi bicarbonati, carbonati ed ossidrili, le due grandezze sono correlate tra di loro e quindi ci si aspetta un andamento simile della sedimentazione in funzione di entrambe. Da figura 37 si può vedere che, all'aumentare dell'alcalinità e della conduttività, aumenta il volume di



66. Andamento del volume sedimentato in funzione dell'alcalinità e della conduttività.

sedimentato, ma solo fino a 60 ml L^{-1} , oltre al quale un aumento del volume sedimentato è accompagnato da una diminuzione dell'alcalinità e conduttività. Appare evidente che elevati livelli di sedimentazione sono raggiunti a basse e ad alte concentrazioni di specie ioniche disciolte e ne viene, quindi, che necessariamente diversi fattori sono in grado di influenzare l'aggregazione. Le due curve presentano un andamento simile, con un massimo corrispondente a valori di sedimentato leggermente diversi, differenza che si può anche ricondurre all'imprecisione della misura del volume sedimentato dalla scala graduata del cono Imhoff.

	Conducibilità (mS)	Reattore	Settler
(a)	56		
(b)	= 56,8		
(c)	80,2		
(d)	82,6		
(e)	83,9		
(f)	61,3		
(g)	61,3		
(h)	46		

Tabella 10. Fotografie al microscopio ottico sul bulk del liquido di campioni prelevati da settler e dal bioreattore a diversi valori di conducibilità.

È utile, comunque, comparare la dimensione degli aggregati osservati al microscopio ottico mostrati in tabella 10, dove vengono anche riportate le rispettive conduttività. Per quanto sia evidente la differenza in dimensione degli aggregati tra i campioni (a) e (d) con conduttività rispettivamente pari a 56 e 82,6 mS, il campione (f) presenta degli aggregati di dimensione maggiore rispetto al campione (g), nonostante siano entrambi caratterizzati da una conduttività di 61,3.

L'effetto della forza ionica della soluzione, determinato dalla concentrazione di ioni presenti in soluzione, sembra che si presenti quando il volume di sedimentato è inferiore a 50-60 ml L⁻¹ e che invece sia ininfluenza sulla sedimentazione per valori maggiori di volumi di sedimentato. Una maggiore forza ionica, infatti, determina una minore lunghezza di Debye λ_D , definita come:

$$\lambda_D = \frac{1}{k} = \sqrt{\frac{\epsilon_0 \epsilon_R RT}{2F^2 I}}$$

dove I è la forza ionica, ϵ_0 la costante dielettrica nel vuoto, ϵ_R la costante dielettrica relativa e F la costante di Faraday. Questo comporta una riduzione della forza repulsiva tra le particelle, favorendone l'aggregazione. I risultati ottenuti per volumi di sedimentato inferiori a 50-60 ml L⁻¹ sembrano confermare questo andamento, tuttavia, non supportato da quanto osservato per volumi di sedimentato maggiori: è probabile che ci siano altri fenomeni influenti che si sovrappongono a quello appena citato in grado di prevalere su di questo.

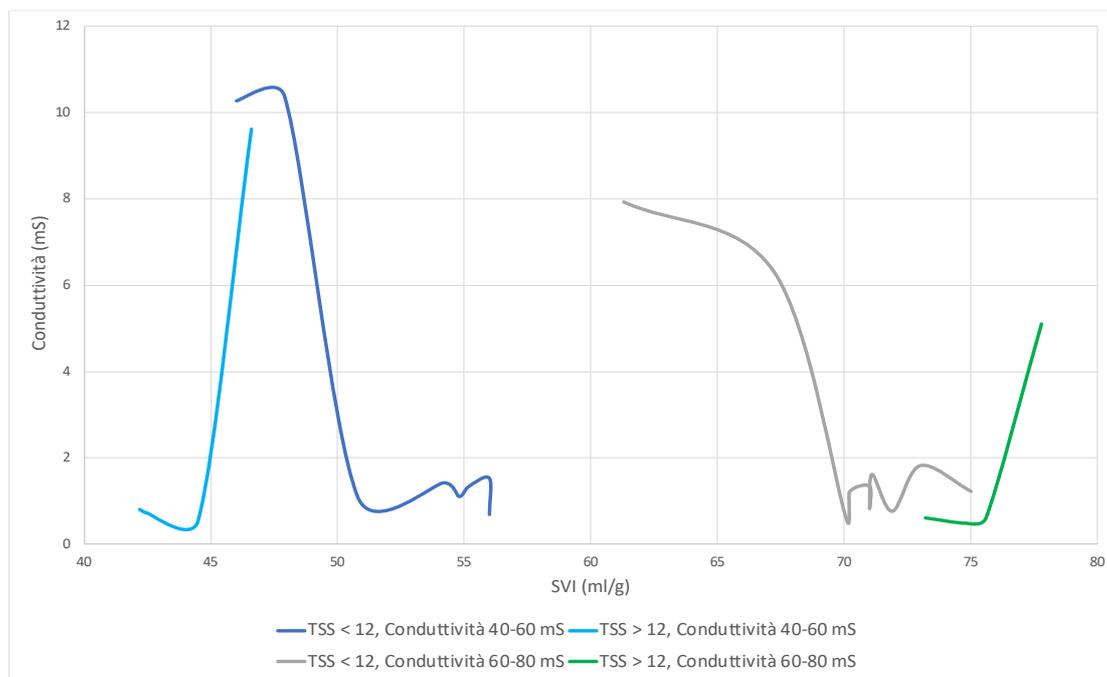
Le proprietà superficiali delle particelle di zolfo dipendono dalla concentrazione di sali in soluzione non solo in funzione della carica superficiale, ma anche, come precedentemente descritto, dalla conformazione assunta da eventuali macromolecole cariche adsorbite sulla superficie delle particelle. In questo caso, in una soluzione caratterizzata da alta conduttività le macromolecole, che possono essere ad esempio catene

polimeriche, si dispongono maggiormente in *loop* e *tail* grazie al maggiore effetto schermante offerto dalla forza ionica. Questo comporta, ovviamente, un maggiore ingombro sterico da parte delle particelle di zolfo e si traduce in un maggiore volume occupato a parità di massa. Una minore concentrazione di sale permetterebbe invece di ridurre l'ingombro sterico delle particelle di zolfo con conseguente ottimizzazione della sedimentazione e dell'evacuazione dei fanghi di spurgo, rimossi da una pompa peristaltica temporizzata. Al tempo stesso, però, la presenza di catene polimeriche adsorbite sulla superficie, fino ad una certa densità superficiale, potrebbe favorire la formazione di aggregati di dimensione maggiore per la creazione di ponti polimerici tra particelle e questo effetto è tanto più evidente quando le molecole adsorbite presentano una carica superficiale.

In generale, la dispersione colloidale sembra mantenere una certa stabilità al variare della concentrazione di sali presenti e questo è un segno della sovrapposizione di più meccanismi in grado di modificare le proprietà superficiali delle particelle di zolfo. La natura idrofilica delle particelle di zolfo prodotte per via biologica si basa sull'ipotesi della presenza di un layer polimerico sulla superficie il cui spessore determina un maggiore ingombro sterico a favore della stabilità della dispersione colloidale. Questo risultato allineerebbe così con quanto dedotto da *Kleinjan et al.*^{vi} sulla base anche della forte dipendenza tra il raggio idrodinamico delle particelle di zolfo biologico e la conduttività.

L'indice di volume dei fanghi (*SVI*), generalmente utilizzato per caratterizzare la qualità dei fanghi biologici, può prestarsi a quest'analisi. L'indice *SVI* rappresenta il volume occupato da una massa nota di fango e si ottiene dal rapporto tra volume di sedimentato in 30 minuti in un cono Imhoff e i TSS (Solidi Sospesi Totali); si misura in ml/g.

È stato valutato, quindi, l'indice SVI al variare della conduttività, distinguendo tra soluzioni a minore concentrazione di sali (con conduttività compresa tra 40 e 60 mS) e soluzioni a maggiore concentrazione di sali (con conduttività compresa tra 60 e 80 mS) e suddividendo i campioni sulla base dei TSS. I risultati sono rappresentati in figura 38.



67. Andamento dell'indice SVI al variare della conduttività per campioni con TSS < 12 g/l e con TSS > 12 g/l.

È possibile notare che i campioni caratterizzati da una conduttività compresa tra 40-60 mS presentano un andamento dell'indice SVI opposto a seconda della concentrazione dei TSS e lo stesso si può dire per i campioni con conduttività compresa tra 60-80 mS, anche se in modo meno evidente. In particolare, per i campioni con TSS < 12 g/l l'indice SVI diminuisce all'aumentare della concentrazione dei sali, mentre aumenta quando i TSS hanno concentrazione > 12 g/l.

Dai risultati ottenuti è possibile dire che un eventuale effetto dato dall'ingombro sterico delle particelle a causa dell'adsorbimento di catene polimeriche si manifesta solo con una maggiore concentrazione di particelle di zolfo. I valori di indice SVI per campioni con TSS > 12 g/l sono infatti crescenti all'aumentare della conduttività quando la concentrazione di sali è inferiore. Quando la concentrazione di zolfo è ridotta a valori inferiori a 12 g/l, l'effetto predominante sarebbe quello legato alla variazione di forza ionica della soluzione in quanto si osserva una sostanziale diminuzione dell'indice SVI, e quindi del volume

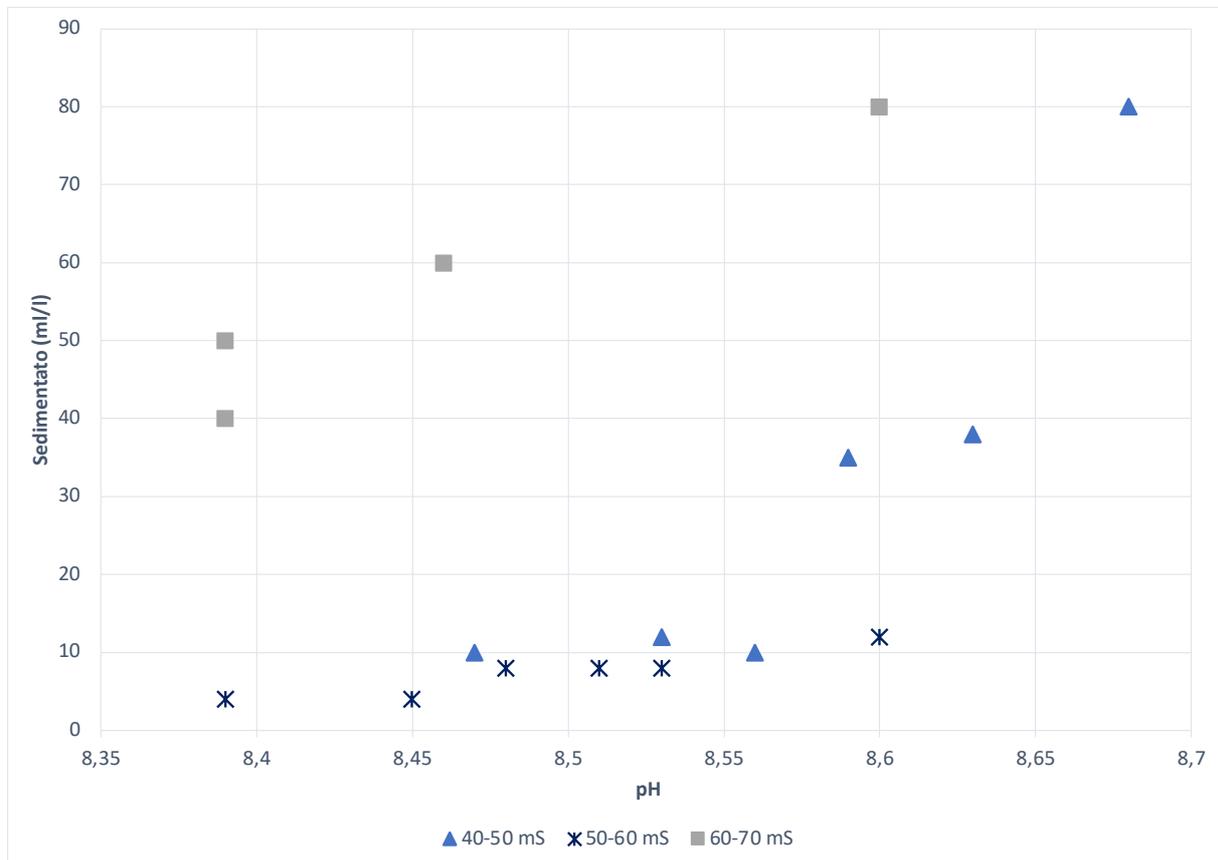
occupato dal fango di zolfo, con l'aumentare della concentrazione di sali. La carica di eventuali macromolecole adsorbite verrebbe schermata dalla soluzione stessa, favorendo la formazione di aggregati di dimensione maggiore. È utile, inoltre, sottolineare che i TSS sono misura non soltanto della concentrazione di zolfo, ma anche della biomassa in contatto con esso; le catene polimeriche potrebbero anche derivare dalla stessa biomassa e aumenterebbero la possibilità di formare ponti tra le particelle di zolfo ad alti valori di TSS.

Effetto del pH sulla sedimentazione

Le particelle di zolfo presentano una carica superficiale negativa a pH superiore a 5.3, corrispondente con il punto isoelettrico. Al crescere del pH, infatti, la carica superficiale diminuisce, come è possibile osservare da figura 32. Un aumento della densità di carica superficiale si traduce in una maggiore forza repulsiva tra le particelle di zolfo e inibisce la formazione di aggregati di forma maggiore. La forza repulsiva può essere ridotta in presenza di una concentrazione maggiore di specie cariche in soluzione: la forza ionica della soluzione aumenta e diminuisce la lunghezza di Debye, ovvero la distanza di interazione delle forze del double layer.

Monitorando l'effetto della concentrazione dei sali, ovvero la conduttività, sulla capacità di sedimentazione è possibile valutare l'effetto della forza ionica sulla carica superficiale al variare del pH.

Come rappresentato in figura 39, si è osservato che, a parità di pH, e quindi di carica superficiale, ad una maggiore conduttività della soluzione corrisponde un volume maggiore sedimentato. L'effetto dato dalla forza ionica appare soprattutto evidente per soluzioni con valori di conduttività superiori a 60 mS, mentre i volumi sedimentati a conduttività inferiori



68. Volumi di sedimentato (ml/l) dopo 30 minuti in coni Imhoff al variare del pH a valori diversi di conduttività.

non si differenziano in maniera sostanziale al variare del pH.

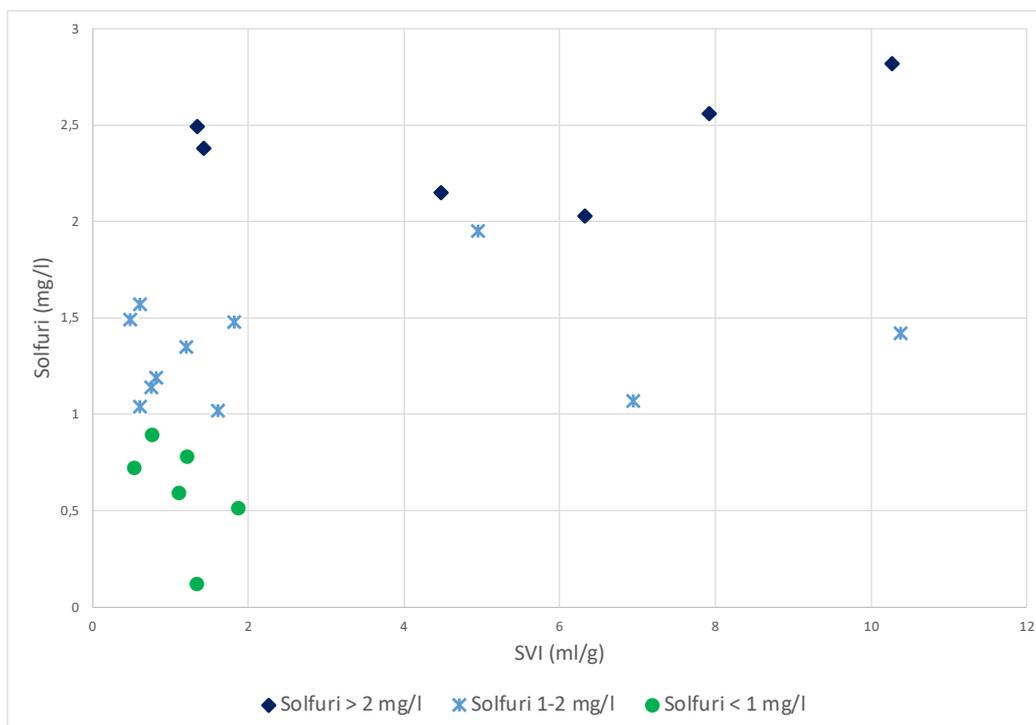
In generale è possibile notare inoltre un andamento crescente del volume del sedimentato al crescere del pH, ovvero all'aumentare della densità di carica negativa delle particelle di zolfo. Una possibile spiegazione potrebbe essere ricondotta all'ipotesi della presenza sulla superficie dello zolfo di gruppi funzionali basici (come gruppi amminici) e acidi (come gruppi carbossilici): una minore sedimentazione, anche ad elevati livelli di conduttività, può essere dovuta ad un'alta carica superficiale che, in questo caso, deriverebbe da una densità maggiore di gruppi basici rispetto a gruppi acidi. A bassi pH, la carica superficiale delle particelle di zolfo è positiva e potrebbe essere maggiore in valore

assoluto per una maggiore dissociazione dei gruppi basici. I volumi di sedimentato, a bassi valori di conduttività, presentano inoltre un andamento costante per valori di pH compresi tra 8.45 e 8.6, a cavallo quindi con 8.53, il punto isoelettrico individuato per le particelle di zolfo. Tuttavia, questo non corrisponde ai volumi di sedimentato maggiori: la superficie dello zolfo probabilmente non presenta carica neutra in corrispondenza del punto isoelettrico e questo suggerisce la presenza di altre specie cariche adsorbite sulla superficie come, ad esempio, proteine.

Effetto dei solfuri sulla sedimentazione

L'effetto dei solfuri sulla sedimentazione è stato analizzato focalizzando l'attenzione sul volume occupato da una quantità nota di fango. I solfuri misurati rappresentano i solfuri totali, somma dei polisolfuri e dello ione HS^- : la misura dei solfuri è quindi una misura indiretta anche della concentrazione di polisolfuri effettivamente presenti. Le catene di polisolfuri, in particolare, possono facilmente trovarsi adsorbite sulla superficie delle particelle all'interno del layer polimerico. Per questo motivo, la loro presenza può avere un effetto sulle proprietà superficiali dello zolfo, favorendo o inibendo la stabilità della dispersione colloidale. È stato quindi valutato l'indice SVI di campioni prelevati dal bioreattore in funzione della concentrazione di solfuri totali presente. In generale è preferibile che il fango inspessito nel settler abbia un indice volumico (SVI) quanto minore possibile in modo da determinare una minore quantità di NaOH di make-up necessaria mantenere invariata l'alcalinità della soluzione.

Dalla figura 40 è possibile chiaramente vedere che al crescere della concentrazione di solfuri, e quindi di polisolfuri, l'indice SVI aumenta. In particolare, per campioni con concentrazioni di solfuri inferiori a 1 mg L^{-1} l'indice SVI si mantiene sempre al di sotto dei 2 ml/g , mentre la maggior parte dei campioni caratterizzati da una concentrazione di solfuri superiore a 2 mg L^{-1} presenta un indice SVI superiore a 4 ml/g . Per una concentrazione intermedia, invece, è possibile individuare campioni con un indice SVI superiore a 4 ml/g , ma appare evidente che mediamente questo si aggira attorno ai 2 ml/g .



69. Effetto della concentrazione di solfuri sull'indice volumico del fango (SVI).

Dai risultati ottenuti è possibile ipotizzare che vi sia una correlazione tra la concentrazione di polisolfuri e le proprietà superficiali delle particelle di zolfo. I polisolfuri, eventualmente adsorbiti sulla superficie delle particelle di zolfo grazie alla formazione di legami con il layer polimerico, potrebbero determinare un maggiore ingombro sterico, per esempio per la formazione di ponti di polisolfuri tra le catene polimeriche. Non potendo conoscere quale sia la densità di molecole polimeriche adsorbite, è impossibile stabilire se un incremento di quest'ultima sia accompagnato da un pari aumento dei polisolfuri adsorbiti e se quindi la presenza di polisolfuri non sia solo indirettamente collegata all'ingombro sterico delle particelle di zolfo.

Come indicato anche da *Kleinjan et al*, una maggiore presenza di polisolfuri si traduce inevitabilmente in una maggiore formazione di tiosolfati, ma anche di zolfo. Lo zolfo ottenuto tramite questa reazione presenta però un comportamento più idrofobico e preferenzialmente può ritrovarsi a livello di un'eventuale interfaccia L/G. In questo caso, la possibilità di aggregazione potrebbe risultarne ridotta.

Effetto della concentrazione di polisolfuri sulla formazione di schiume

Un'analisi approfondita sulla formazione della schiuma è complicata dal punto di vista operativo in mancanza di uno strumento idoneo a simulare il bioreattore, cioè con un'introduzione di aria dal fondo e un ricircolo della soluzione. La valutazione e l'individuazione dei parametri utili a controllare la formazione di schiuma sono stati, quindi, valutati sulla base dell'osservazione dei campioni come prelevati dal bioreattore. In questo senso, quindi, è stato impossibile un confronto della stabilità della schiuma alle diverse condizioni operative, sia in termini di transizione da un tipo di schiuma ad altro sia di altezza della schiuma a fronte di un continuo apporto di aria dal basso. La stabilità della schiuma è stata intesa solo in quanto capacità della schiuma, formatasi sulla superficie della soluzione, di rimanere immutata nell'aspetto in assenza di perturbazioni esterne.

	(a) 	(b) 	(c) 	(d) 
Solfuri (mg/l)	0,89	1,95	1,07	1,85
Conducibilità (mS)	83,4	83,9	82,6	77,8

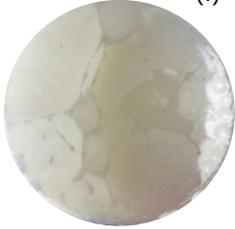
(e) 	(f) 	(g) 
2,15	0,117	1,19
72,5	55,2	47,9

Tabella 11. Schiuma superficiale di campioni prelevati dal bioreattore a diverse concentrazioni di solfuri.

Dai campioni prelevati dal bioreattore, è possibile notare che la schiuma presente sul pelo libero della soluzione presenta delle bolle sferiche come nel campione **(a)** e bolle poliedriche nei campioni **(c)**, **(f)** e **(g)**. Su questi ultimi campioni, in particolare, è possibile notare la presenza di particelle sul film e lungo i plateau borders al confine tra le diverse bolle; in particolare, i campioni **(c)** e **(d)** presentano un accumulo di particelle di zolfo lungo i plateau borders visibilmente maggiore rispetto allo zolfo in corrispondenza del film sul pelo libero della soluzione. Nei campioni **(b)**, **(d)** ed **(e)**, invece vi è quasi una totale assenza di bolle, con particelle di zolfo concentrate sul layer al di sopra della superficie liquida. È possibile notare che questi campioni sono caratterizzati da una concentrazione di solfuri superiore a $1,85 \text{ mg L}^{-1}$: sulla base di quest'osservazione si può supporre che la maggiore presenza di solfuri, e in particolare di polisolfuri, contribuisca ad un effetto antischiuma sulla soluzione.

Le particelle di zolfo concentrate sulla superficie del liquido sono di dimensione visibilmente maggiore: la maggiore dimensione gli conferirebbe un comportamento più idrofobico e quindi una maggiore tendenza a concentrarsi all'interfaccia L/G, in corrispondenza sia delle bolle di acqua in risalita nella soluzione nel bioreattore sia sulla superficie liquida e quindi anche nell'eventuale schiuma.

Effetto della conduttività sulla formazione di schiume

L'effetto della conduttività sulla formazione della schiuma sui campioni prelevati dal bioreattore è stato valutato nuovamente sulla base del confronto sull'aspetto della schiuma. Da tabella 4 è possibile osservare la superficie dei campioni di soluzione prelevati dal bioreattore e caratterizzati da diversi valori di conduttività e quindi di sali disciolti. Dall'analisi dei campioni raccolti, si può notare che in quelli con conduttività minore sono presenti delle particelle di zolfo, in corrispondenza dei plateau borders e del film liquido, di dimensione

maggiore. Queste particelle presentano un carattere idrofobico e facilmente è possibile trovarle a livello della superficie liquida.

È necessario tenere comunque presente che, alla formazione delle schiume, contribuiscono anche molecole tensioattive derivanti dalla biomassa stessa in seguito alla lisi cellulare. Come anche indicato da Paques, la comparsa di schiuma persistente e stabile è principalmente imputabile alla maggiore presenza di sostanze di natura biologica più che dalla natura della soluzione di background. È quindi ragionevole pensare che, al fine di mantenere un controllo effettivo sulla presenza ed evoluzione della schiuma, si debba in primis cercare di mantenere il processo nelle condizioni più favorevoli al mantenimento della biomassa.

Sedimentazione su vecchio impianto

Non è stato possibile, per mancanza di strumenti di misura idonei, un'analisi approfondita dei meccanismi alla base della sedimentazione. Il vecchio impianto, infatti, presentava delle anomalie a livello impiantistico oltre che non disponeva di una pompa per la rimozione temporizzata dei fanghi inspessiti. In questo modo non è stato possibile comparare i campioni a parità di condizioni operative, come tempo di sedimentazione e carico di zolfo. Tuttavia, anche alla luce di quanto osservato sul nuovo impianto, è stato possibile individuare alcuni aspetti in comune.

Una parte dei campioni prelevati dal vecchio impianto sono stati osservati al microscopio ottico.

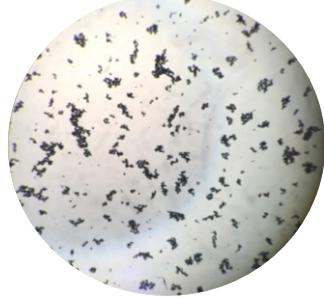
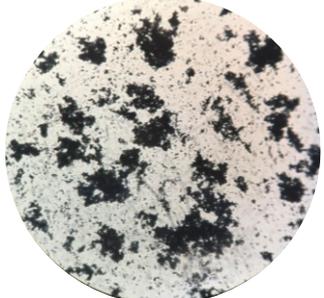
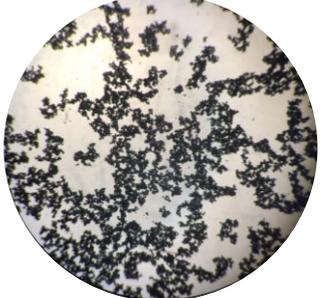
Sedimentato (mL/L)	0	20	40
SOLFURI (mg/l)	0,16	0,44	1,05
pH	9,2	8,96	8,98
			
	(a)	(b)	(c)

Tabella 12. Ingrandimenti al microscopio di campioni prelevati dal vecchio impianto con rispettivo volume di sedimentato, pH e concentrazione di solfuri.

Dagli ingrandimenti in Tabella 12 è possibile osservare che gli aggregati formati hanno aspetto e dimensione molto diversi tra di loro. In particolare, nel campione (b) sono presenti molte particelle disperse tra gli aggregati di dimensione maggiore, assenti nel campione (c) che presenta aggregati di simile dimensione. Nel campione (a), caratterizzato da un volume di sedimentato nullo, non sono presenti aggregati di dimensione elevata e particelle disperse: il livello di sovrasaturazione nella concentrazione di zolfo influenza probabilmente l'aggregazione delle particelle di zolfo. La concentrazione di polisolfuri, misurata indirettamente dalla concentrazione di solfuri, potrebbe essere correlata anche in questo caso al volume occupato dal fango (SVI) in quanto è possibile osservare che gli aggregati nel campione (c) hanno un aspetto meno compatto rispetto a quelli presenti nel campione (b), caratterizzato da una minore concentrazione di solfuri.

Conclusioni

La natura energivora del processo produttivo della carta e il percorso verso una minore dipendenza dalle fonti fossili hanno reso l'utilizzo del biogas una preziosa opportunità utile a ridurre l'impronta ecologica della cartiera. La combustione del biogas nella caldaia, a parziale sostituzione del metano, utile alla produzione dell'energia termica necessaria all'essiccazione della carta, richiede la rimozione dell' H_2S . Lo scale-up del bio-scrubber Thiopaq ha permesso di incrementare l'utilizzo di biogas ed il suo up-grade nel sistema di controllo del pH e del potenziale redox ha reso possibile l'individuazione dei parametri operativi ottimali a ridurre i consumi di NaOH.

Il biogas prodotto dai digestori anaerobici UASB e ICx ha una composizione che è esito della competizione tra microrganismi SRB e metanogeni, che dipende da molti fattori, tra cui soprattutto la disponibilità di substrato. Il contenuto in solfati in ingresso ai reattori è pressoché costante nel tempo attorno ai $100\text{-}150 \text{ mg L}^{-1}$: con una conversione dei solfati assestata intorno al 98-99%, è possibile affermare quindi che la concentrazione di H_2S del biogas rimane attorno alle 2000-3000 ppm, con qualche picco isolato generalmente non superiore alle 5000 ppm.

L'assorbimento dell' H_2S da parte della soluzione povera, di carattere alcalino, è seguito dall'ossidazione dei solfuri a zolfo tramite l'introduzione dell'aria basata sulla misura del potenziale redox. Mantenendo l'apporto di ossigeno al minimo stechiometrico, la conversione in solfati, indesiderata, viene minimizzata. La relazione individuata tra potenziale ORP e concentrazione dei solfuri dimostra che al crescere del pH aumenta la sensibilità dell'elettrodo a parità di variazione di concentrazione in solfuri; in particolare, per valori di concentrazione compresi tra $0,5$ e 1 mg L^{-1} la risposta è di più semplice interpretazione e quindi più facilmente monitorabile. Mantenendo il pH a valori non troppo elevati, inoltre, si possono evitare repentini, ed indesiderati, cambi di marcia del compressore, regolato tramite inverter. Dall'analisi delle concentrazioni di solfuri totali e di solfati al variare del pH e del potenziale redox (ORP), è stato possibile individuare le condizioni operative ottimali a ridurre l'ossidazione in solfati e ad incrementare l'assorbimento dell' H_2S . In particolare, è

emerso che la scelta di un setpoint di pH attorno a 8,7 permette, a parità di solfuri, di ottenere una conversione in solfati minore e al tempo stesso di controllare in modo più repentino i parametri operativi al variare delle condizioni di esercizio. Tuttavia, al fine di evitare un consumo elevato di soda caustica, la scelta ottimale ricade su un pH attorno a 8,6.

È stato anche approfondito il ruolo dei polisolfuri in merito all'effetto auto-catalitico determinato dalla loro presenza, in grado di favorire la dissoluzione dello zolfo e quindi l'assorbimento del solfuro. Se nel caso dello zolfo granulare la reazione catalizzata dalla presenza di polisolfuri è limitata dallo step di diffusione, la natura idrofila ad amorfa dello zolfo biologico rende invece controllante la cinetica della reazione. Applicando la costante di equilibrio individuata a pari condizioni di temperatura e pH, è stato possibile ipotizzare che la quasi totalità dei solfuri si trovano legati come polisolfuri allo zolfo. Di conseguenza, dal momento che all'interno del bioreattore vi è un regime turbolento e lo step diffusivo non è limitante nel caso dello zolfo biologico, è possibile che la reazione del solfuro con lo zolfo sia particolarmente veloce.

Lo zolfo formatosi viene separato tramite sedimentazione e decantazione della fase surnatante. È importante che lo zolfo, aggregandosi, sia in grado di sedimentare facilmente, in modo che la soluzione surnatante, ricircolata al bioreattore, non aumenti la concentrazione di zolfo e la quantità di NaOH di make-up sia limitata. L'aggregazione è il risultato del bilancio tra forze attrattive e repulsive, capaci di stabilizzare o destabilizzare la dispersione colloidale. Le principali forze in gioco sono le forze di Van der Waals a lungo raggio e le forze elettrostatiche; a queste forze si aggiunge anche l'effetto sterico dato dall'adsorbimento sulla superficie dello zolfo di macromolecole. Su questo bilancio è basata la teoria DLVO. In generale, la dispersione colloidale sembra mantenere una certa stabilità al variare della concentrazione di sali presenti e questo è un segno della sovrapposizione di più meccanismi in grado di modificare le proprietà superficiali delle particelle di zolfo.

I volumi di sedimentato, a bassi valori di conduttività, presentano inoltre un andamento costante per valori di pH compresi tra 8,45 e 8,6, a cavallo quindi con 8,53, il

punto isoelettrico individuato per le particelle di zolfo. Tuttavia, questo non corrisponde ai volumi di sedimentato maggiori: la superficie dello zolfo probabilmente non presenta carica neutra in corrispondenza del punto isoelettrico e questo suggerisce la presenza di altre specie cariche adsorbite. Oltre alle proteine, i polisolfuri, eventualmente adsorbiti sulla superficie delle particelle di zolfo potrebbero determinare un maggiore ingombro sterico, per esempio per la formazione di ponti di polisolfuri tra le catene polimeriche. Quest'effetto sembra si manifesta solo con una concentrazione di particelle di zolfo $> 12 \text{ g L}^{-1}$.

All'interno del bioreattore viene introdotta aria in una soluzione contenente, oltre allo zolfo e a diversi sali disciolti, anche sostanze surfattanti, come molecole di catene polimeriche e macromolecole: le micro-bolle di aria introdotte dai distributori sul fondo del bioreattore determinano la formazione di schiuma. La presenza della schiuma è inevitabile, ma se non opportunamente controllata, può costituire un problema dal punto di vista operativo. La schiuma formatasi presenta inizialmente una struttura a bolle sferiche che transita facilmente ad una schiuma a strutture poliedriche racchiuse da uno spesso film e con aggregati di dimensione elevata lungo i plateau borders. È stato analizzato il possibile effetto destabilizzante sulla schiuma legato alla presenza di polisolfuri: con una concentrazione di solfuri superiore a $1,85 \text{ mg L}^{-1}$, la formazione di schiuma si limita alla comparsa di poche bolle instabili sulla superficie.

Confrontando i risultati ottenuti sul nuovo impianto su quanto misurato sul precedente impianto è possibile da subito riscontrare una differenza anche sostanziale nelle misure di potenziale a parità di concentrazione di solfuro. È molto probabile, infatti, che la funzionalità dell'elettrodo fosse alterata dagli anni di utilizzo e da una non costante pulizia della superficie dell'elettrodo. Queste misure di ORP non permettevano di mantenere una stabilità delle condizioni operative, forzando, allo stesso tempo il compressore a lavorare alla massima velocità. Indubbiamente, la mancanza di una regolazione faceva sì che ci fosse un eccessivo apporto di ossigeno nel bioreattore, con corrispondente incremento nella conversione di solfati. L'assenza di un controllo automatico di pH, inoltre, comportava un

consumo eccessivo di NaOH dovuto anche alla mancanza di un settaggio idoneo dei tempi di spurgo dei fanghi.

Si può concludere quindi che l'implementazione del nuovo bio-scrubber Thiopaq e l'individuazione dei setpoint ottimali al processo permettono una gestione più efficiente e semplificata dell'impianto. Ne deriva non solo un vantaggio dal punto di vista operativo, ma soprattutto energetico, legato ad una più fine regolazione del compressore e al maggiore utilizzo del biogas come combustibile per la produzione di vapore. Inoltre, con un continuo controllo sull'alcalinità e sull'efficienza di rigenerazione della soluzione, è stato possibile un risparmio del 90% nei consumi di NaOH.

Ringraziamenti

Giunta al termine di questo percorso, è difficile trovare un aggettivo che lo possa descrivere in modo appropriato e sincero. Da subito è stato inaspettato e a tratti spaventoso, al punto da spingermi (quasi) a ritornare sui miei passi al termine del primo semestre del primo anno; poi è stato sfidante, quando all'inizio del semestre leggevo il nome degli esami che avrei poi dovuto sostenere, ed estremamente gratificante, quando al termine dello stesso semestre potevo dire di avercela, quasi sempre, fatta; è stato entusiasmante e stimolante, ma indubbiamente è stato anche molto impegnativo, un peso che non ho mai sostenuto da sola.

Il mio primo ringraziamento, quindi, va indubbiamente alla mia famiglia, che mi ha supportato e sopportato, facendomi credere in me e nelle mie capacità, spronandomi e sostenendomi ogni minuto della mia carriera scolastica. Senza di voi, probabilmente, non sarei riuscita ad arrivare alla fine del primo anno e non avrei desistito dal dedicarmi ad altro. Nessuno vi ha insegnato tutto questo e lo avete fatto meglio di come io abbia affrontato qualsiasi sessione di esame. Grazie mamma e papà.

Grazie anche a te Giulia che con i tuoi schietti giudizi mi hai a volte aperto gli occhi e riportato sul binario giusto. Grazie per aver letto i risultati degli esami più duri, quando non avevo il coraggio di farlo, e per aver condiviso con me quegli infiniti momenti di ansia e batticuori.

Grazie a Cristiano, al mio fianco dall'inizio di questo percorso. Hai saputo metterti da parte aspettandomi pazientemente e rinunciando, a volte, non a poco pur di starmi vicino. Non te l'ho mai detto, forse, ma non ho mai dato nulla per scontato, nemmeno la tua capacità di adattarti ai miei repentini cambiamenti d'umore durante i periodi di sessione. Grazie per non aver mai smesso di essere presente.

Grazie a Carola, troppo spesso mia prima valvola di sfogo al termine di una giornata di lezioni o in attesa dell'inizio di un esame. Grazie per le lunghe chiacchierate, per i rimproveri meritati e per la tua sincera felicità di fronte ai miei successi.

Ringrazio i miei nonni, l'orgoglio che mostravate quando raccontavate di me e dei miei studi mi ha fatto spesso credere di essere migliore di come sono ed è stata una spinta essenziale per la mia crescita scolastica.

Desidero ringraziare il mio Relatore, il prof. Nunzio Russo, per aver accettato la mia proposta di tesi e per avermi saputo indirizzare nelle giuste scelte da intraprendere nella fase di sviluppo e scrittura della tesi.

Grazie alla Sonoco Alcore Demolli, in particolare a Stefano e Giacomo, per avermi offerto l'opportunità di intraprendere questo progetto di tesi e per avermi saputo consigliare a meglio. In particolare, grazie Giacomo per il tempo dedicato a garantirmi tutti i mezzi necessari a portare avanti i miei obiettivi di tesi, ma soprattutto dedicato agli incoraggiamenti e alle rassicurazioni di cui a volte avevo bisogno. Il mio più grande ringraziamento va a Roberto per la sua infinita pazienza di fronte alle mie migliaia di domande, per avermi sempre assecondato nelle mie iniziative e per aver partecipato ai miei ragionamenti ad alta voce, anche al termine di una lunga giornata di lavoro. Grazie per avermi insegnato che la spiegazione più ovvia non è sempre quella giusta e che, per imparare, non bisogna mai smettere di dubitare. Grazie a Massimo per il contributo critico sugli aspetti tecnici nelle varie fasi di stesura della tesi. Grazie a tutti i miei colleghi, Elena, Marco, Alex, Walter, Cristina, Cristian, Giulia e Paola per avermi accolto e supportato in questo percorso.

Infine, ringrazio tutte le persone conosciute ed incontrate in questi anni di università e che, a modo loro, hanno contribuito a farmi raggiungere uno dei traguardi più importanti della mia vita.

Indice delle figure

1. Economia circolare del riciclo della carta e del cartone. Fonte: Comieco.....	10
2. Rappresentazione dei loop idrici tipici di una cartiera da carta riciclata. ^{ix}	15
3. Fasi della digestione anaerobica e i suoi prodotti.	17
4. Schema del sistema di bioscrubber Thiopaq.....	Errore. Il segnalibro non è definito.
5. Fotografia storica della macchina continua presso la cartiera Olivetti.....	29
6. Rappresentazione di un pulper ad alta densità.	Errore. Il segnalibro non è definito.
7. Tavola piana e sezione umida.....	34
8. Sezione delle presse.	Errore. Il segnalibro non è definito.
9. Bobina di cartoncino in uscita dalla zona dal pope, al termine della seccheria.	Errore. Il segnalibro non è definito.
10. Fette tagliate dalla ribobina a partire dalla bobina iniziale.	37
11. Schema di funzionamento del reattore UASB.....	40
12. Schema di funzionamento del reattore ICx.....	42
13. Vecchio impianto di desolforizzazione Thiopaq.....	44
14. Rimozione del vecchio bio-scrubber Thiopaq.....	45
15. Posa del nuovo bio-scrubber Thiopaq.....	46
16. Principali reazioni in gioco nella degradazione della materia organica in reattori anaerobici. Tratto da Thauer et al.	50
17. Conversione di solfati e COD al variare del rapporto COD/SOLFATI in ingresso al reattore ICx.	51
18. Conversione di solfati e COD al variare del rapporto COD/SOLFATI in ingresso al reattore UASB.	52
19. Andamento del potenziale ORP rispetto a $-\log(\text{HS}^-)$ a pH 8.5, 8.6 e 8.7 nel nuovo impianto. Logaritmo valutato sulla concentrazione dei solfuri in mg/l.	64
20. Andamento del potenziale redox al variare della concentrazione dei solfuri a pH 8.4, 8.5, 8.55, 8.6 e 8.7 sul nuovo impianto.....	65
21. Andamento del potenziale ORP rispetto a $-\log(\text{HS}^-)$ a pH 8.7, 8.8 e 8.9 nel vecchio impianto. Logaritmo valutato sulla concentrazione dei solfuri in mg/l.....	66
22. Andamento del potenziale redox al variare della concentrazione dei solfuri a pH 8.85, 8.89, 8.9, 8.93, 8.95, 8.98 e 9.2 sul vecchio impianto.....	67
23. Variazione della concentrazione dei solfati rispetto alla concentrazione di solfuri, ai diversi valori di pH, sul nuovo impianto.....	68
24. Variazione della concentrazione dei solfati rispetto alla concentrazione di solfuri, ai diversi valori di pH, sul vecchio impianto.....	69
25. SEM sulla superficie di Thiobacilli a -180°C in condizione idratata	75
26. Potenziale di interazione tra due molecole di argon poste a distanza R.	78
27. Distribuzione di ioni in prossimità di una superficie solida in acqua. Le molecole di acqua libere sono rappresentate in bianco.....	81
28. Distribuzione degli ioni nel double layer. Blu: ioni adsorbiti all'IHP; rosso: contro-ioni indifferenti nel diffuse layer; verde: co-ioni indifferenti.....	82
29. Andamento schematico dei potenziali di interazione tra due particelle come funzione della distanza di separazione h.....	84
30. Effetto della forza ionica della soluzione sulla curva d'interazione DLVO per particelle con raggio $a=100$ nm disperse in una soluzione acquosa di un elettrolita monovalente. La linea tratteggiata in rosso rappresenta la CCC.....	86
31. Densità di carica superficiale in funzione del pH per zolfo prodotto biologicamente. Janssen et al.	88
32. Effetto della concentrazione di polielettroliti sul riarrangiamento di catene polimeriche adsorbite su una superficie.....	90
33. Analisi della capacità di sedimentazione di zolfo biologico prodotto a quattro diversi carichi di solfuri e due diverse forze ioniche	93

34. Capacità di sedimentazione delle particelle di zolfo misurata con una colonna di sedimentazione.	94
35. Velocità di sedimentazione a 725x g confrontata con la concentrazione di zolfo.	96
36. Andamento del volume sedimentato in funzione dell'alcalinità e della conduttività.	109
37. Andamento dell'indice SVI al variare della conduttività per campioni con TSS < 12 g/l e con TSS > 12 g/l.	113
38. Volumi di sedimentato (ml/l) dopo 30 minuti in coni Imhoff al variare del pH a valori diversi di conduttività.	115
39. Effetto della concentrazione di solfuri sull'indice volumico del fango (SVI).	117

Indice delle tabelle

<i>Tabella 1. Composizione media del biogas.....</i>	<i>7</i>
<i>Tabella 2. Tipica composizione dell'acqua in ingresso ad impianto trattamento acque proveniente da cartiera di carta riciclata. Adattato da Zwain e Dahlan.....</i>	<i>14</i>
<i>Tabella 3. Effetto dovuto all'esposizione ad idrogeno solforato alle sue diverse concentrazioni.....</i>	<i>21</i>
<i>Tabella 4. Range di composizione del biogas prodotto dalla digestione anaerobica dei reattori UASB e ICx.....</i>	<i>43</i>
<i>Tabella 5. Osservazioni operative sulle variazioni del potenziale ORP misurato rispetto al setpoint impostato.</i>	<i>59</i>
<i>Tabella 6. Concentrazione teorica dei polisolfuri all'equilibrio a pH pari a 8.5, 8.6 e 8.7.....</i>	<i>71</i>
<i>Tabella 7. Confronto tra solfuri totali misurati e solfuri totali teorici sulla base del legame tra potenziale ORP e solfuri individuato da Janssen.....</i>	<i>72</i>
<i>Tabella 8. Conduttività, concentrazione di biomassa e concentrazione di zolfo dei campioni utilizzati per prove di sedimentazione da Annemerel et al.</i>	<i>94</i>
<i>Tabella 9. Risultati delle prove di sedimentazione effettuate da Annemerel et al. sulla frazione sedimentata in un'ora di diversi campioni con proprietà illustrate in Tabella 1.</i>	<i>94</i>
<i>Tabella 10. Fotografie al microscopio ottico sul bulk del liquido di campioni prelevati da settler e dal bioreattore a diversi valori di conduttività.</i>	<i>110</i>
<i>Tabella 11. Schiuma superficiale di campioni prelevati dal bioreattore a diverse concentrazioni di solfuri.</i>	<i>119</i>
<i>Tabella 12. Ingrandimenti al microscopio di campioni prelevati dal vecchio impianto con rispettivo volume di sedimentato, pH e concentrazione di solfuri.</i>	<i>121</i>

Riferimenti

- ⁱ Korhonen J., Honkasalo A. and Seppälä J., Circular Economy: The Concept and its Limitations, *Ecological Economics*, **2018**, vol. 143, issue C, 37-46.
- ⁱⁱ Meinel G., Tempel L., Schiefer M., Seidemann C., How old are fibers in paper for recycling and what is their life expectancy? A contribution to the life cycle assessment of wood fiber-based products, *Tappi Journal*, **2017**, 16, 7.
- ⁱⁱⁱ Elaborazioni Assocarta su dati Istat, 2020.
- ^{iv} Giglio M., Carta e riciclo, Assessorato territorio, ambiente e opere pubbliche della Regione autonoma Valle d'Aosta, **2022**.
- ^v Olejnik, K., Water consumption in paper industry -reduction capabilities and the consequence, Security of Industrial Water Supply and Management, *Atimtay Sikdar (Eds.)*, **2011**, 113-129.
- ^{vi} Ramezani, O., Keranian, H., Razmpour, Z., Rahmaninia, M., Water consumption reduction strategies in recycled paper production companies in Iran, *Proceedings of the International on Information and Communication Technologies for Sustainable Agri-production and Environment (HAICTA 2011)*, Skiathos, 8-11 settembre **2011**.
- ^{vii} Man, Y., Han, Y., Wang, Y., Jigeng, Li, Chen, L., Qian, Y., Hong, M., Woods to goods: water consumption analysis for papermaking industry in China, *J. Clean. Prod.*, **2018**, 195, 1377–1388.
- ^{viii} Comieco Sostenibile 2020 su elaborazione di dati Assocarta.
- ^{ix} N. Han, J. Zhang, M. Hoang et al., A review of process and wastewater reuse in the recycled paper industry, *Environmental Technology & Innovation* **24**, **2021**.
- ^x Zwain, H.M., Hassan, S.R., Zaman, N.Q., Aziz, H.A., Dahlan, I., The start-up performance of modified anaerobic baffled reactor (MABR) for the treatment of recycled paper mill wastewater, *J. Environ. Chem. Eng.* **1**, **2013**, 61–64.
- ^{xi} Costigan, S.L., Werner, J., Ouellet, J.D., Hill, L.G., Law, R.D., 2012. Expression profiling and gene ontology analysis in fathead minnow (*Pimephales promelas*) liver following exposure to pulp and paper mill effluents. *Aquat. Toxicol.*, **2012**, 122–123, 44–55.
- ^{xii} Miranda, R., Blanco, A., Negro, C., Accumulation of dissolved and colloidal material in papermaking – application to simulation. *Chem. Eng. J.*, **2009**, 148, 385–393.
- ^{xiii} M.M. Maghanaki, B. Ghobadian, G. Najafi, R.J. Galogah, *Potential of biogas production in Iran, Renewable Sustainable Energy Rev.* **28**, **2013**, 702–714.
- ^{xiv} Li, Y., Park, S.Y., Zhu, J., Solid-state anaerobic digestion for methane production from organic waste, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **2011**, 15, 821–826.
- ^{xv} M. Kamali et al., Anaerobic digestion of pulp and paper mill wastes – An overview of the developments and improvement opportunities, *Chemical Engineering Journal* **298**, **2016**, 162–182.
- ^{xvi} Wells, G.F., Park, H., Eggleston, B., Francis, C.A., Criddle, C.S., Fine-scale bacterial community dynamics and the taxa-time relationship within a full-scale activated sludge bioreactor. *Water Res.*, **2011**, 45, 5476–5488.
- ^{xvii} Meyer, T., Amin, P., Allen, D.G., Tran, H., Dewatering of pulp and paper mill biosludge and primary sludge, *J. Environ. Chem. Eng.* **6**, **2018**, 6317–6321.
- ^{xviii} S. Bayr, J. Rintala, Thermophilic anaerobic digestion of pulp and paper mill primary sludge and co-digestion of primary and secondary sludge, *Water Res.* **46**, **2012**, 4713–4720.
- ^{xix} N. Han, J. Zhang, M. Hoang et al., A review of process and wastewater reuse in the recycled paper industry, *Environmental Technology & Innovation* **24**, **2021**.

-
- ^{xx} Nguyen D., Nitayavardhana S., Sawatdeenarunat C., K.C Surendra, Khanal S.K., Biogas Production by Anaerobic Digestion: Status and Perspectives, *Biomass, Biofuels, Biochemicals: Biofuels: Alternative Feedstocks and Conversion Processes for the Production of Liquid and Gaseous Biofuels*, **2019**, 763-78.
- ^{xxi} Madden P, Al-Raei AM, Enright AM, Chinalia FA, de Beer D, O'Flaherty V and Collins G., Effect of sulfate on low- temperature anaerobic digestion, *Front. Microbiol.* , **2014**, 5:376.
- ^{xxii} Khan, A.A., Gaur, R.Z., Kazmi, A.A., Lew, B., Sustainable post treatment options of anaerobic effluent, *Phys. Sci. Eng. Technol.* **1**, **2013**, 1–17.
- ^{xxiii} Janssen AJ, Lens PN, Stams AJ, Plugge CM, Sorokin DY, Muyzer G, Dijkman H, Van Zessen E, Luimes P, Buisman CJ. Application of bacteria involved in the biological sulfur cycle for paper mill effluent purification, *Sci Total Environ. Feb 1*, **2009**, 407(4):1333-43.
- ^{xxiv} P. Peu, S. Picard, A. Diara, R.Girault, F. Béline, G. Bridoux, P. Dabert, Prediction of hydrogen sulphide production during anaerobic digestion of organic substrates, *Bioresource Technology Volume 121*, **2012**, 419-424.
- ^{xxv} Kleinjan W.E., de Keizer A., Janssen A.J.H., Biologically Produced Sulfur, *Steudel R. (eds) Elemental Sulfur and Sulfur-Rich Compounds I. Topics in Current Chemistry vol 230*, 2003, 166-188.
- ^{xxvi} A. J. H. Janssen, S. Meijer, J. Bontsema, G. Lettinga, Application of the redox potential for controlling a sulfide oxidizing bioreactor, *Biotechnol. Bioeng.*, **1998**, 60, 147-155.
- ^{xxvii} M. Tabak, A. Lisowska, B. Filipek-Mazur, Bioavailability of Sulfur from Waste Obtained during Biogas Desulfurization and the Effect of Sulfur on Soil Acidity and Biological Activity, *Processes*, **2020**, 8, 863.
- ^{xxviii} Madden P., Al-Raei AM, Enright AM, Chinalia FA, de Beer D., O'Flaherty V., Collins G., Effect of sulfate on low-temperature anaerobic digestion., *Front. Microbiol.*, **2014**, 5,376.
- ^{xxix} Pender S., Toomey M., Carton M., Eardly D., Patching J. W., Colleran E. et al, Long-term effects of operating temperature and sulphate addition on the methanogenic community structure of anaerobic hybrid reactors, *Water Res.*, **2004**, 38, 619–630.
- ^{xxx} Pokorna D., Zabranska J., Sulfur-oxidizing bacteria in environmental technology, *Biotechnology Advances*, **2015**, 33, 1246-1259.
- ^{xxxi} Visser A., Beekma I., Van der Zee F., Stams AJM, Lettinga G., Anaerobic degradation of volatile fatty acids at different sulfate concentrations., *Appl Microbiol Biotechnol*, **1993**, 40, 549–56.
- ^{xxxii} Janssen A. J .H., Lens N. L. P., Stams J. M. A., Plugge M.C., Sorokin D. Y., Muyzer G., Dijkman, Erik Van Zessen H., Luimes P., Buisman J. N. C, Application of bacteria involved in the biological sulfur cycle for paper mill effluent purification, *Science of The Total Environment*, **2009**, 407-4, 1333-1343.
- ^{xxxiii} Janssen A. J. H., Sleyster R., Van der Kaa C., Jochemsen A., Bontsema J., Lettinga G., Biological sulfide oxidation in a fed-batch reactor, *Biotechnol. Bioeng.*, **1995**, 47, 327-333.
- ^{xxxiv} Janssen A. J. H., Meijer S., Bontsema J., Lettinga G., Application of the Redox Potential for Controlling a Sulfide Oxidizing Bioreactor, *Biotechnology and Bioengineering*, **1998**, 80, 147-155.
- ^{xxxv} Giggenbach W., *Inorganic Chemistry*, **1972**, 11, 1201-1207.
- ^{xxxvi} Gerischer H., Über die Auflösungs geschwindigkeit von Schwefel in Sulfid-und Polysulfidlösungen, *Z. Anorg. Allg. Chem*, **1949**, 259, 220.

-
- ^{xxxvii} Kleinjan W. E., de Keizer A., Janssen A.J.H., Kinetics of the reaction between dissolved sodium sulfide and biologically produced sulfur, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2005**, 44, 309-317.
- ^{xxxviii} Hartler N., Libert J., Teder A., Rate of sulfur dissolution in aqueous sodium sulfide, *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Develop.*, **1967**, 6, 398-406.
- ^{xxxix} Kleinjan W. E., de Keizer A., Janssen A.J.H., Equilibrium of the reaction between dissolved sodium sulfide and biologically produced sulfur, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, **2009**, 43, 228-237.
- ^{xl} Kleinjan, W.E., Marcelis, C.L.M., De Keizer, A., Janssen, A.J.H.; Stuart, M.A.C. Foam formation in a biotechnological process for the removal of hydrogen sulfide from gas streams. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.*, **2006**, 275, 36-44.
- ^{xli} A. Janssen, A. de Keizer, A. van Aelst, R. Fokkink, H. Yangling, G. Lettinga, Surface characteristics and aggregation of microbiologically produced sulphur particles in relation to the process conditions, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, **1996**, 115-129.
- ^{xlii} R.D. Vetter, Elemental sulfur in the gills of three species of clams containing chemoautotrophic symbiotic bacteria: A possible inorganic storage compound, *Mar. Biol.*, 1985, 88, 33-42.
- ^{xliii} Annemerel R. Mol, Renata D. van der Weijden, Johannes B. M. Klok, and Cees J. N. Buisman, Properties of Sulfur Particles Formed in Bidesulfurization of Biogas, *Minerals* **2020**, 10, 433 .
- ^{xliv} Derjaguin, B.V., and Landau, L., *Acta Physico-Chim. USSR*, **1914**, 14, 633.
- ^{xlv} Tadros, Ohshima, Electrostatic and steric stabilization of colloidal dispersions, *Electrical Phenomena at Interfaces and Biointerfaces*, **2012**, 153-172.
- ^{xlvi} Kleinjan Wilfred, Biologically produced sulfur particles and polysulfide ions - Effect on a biotechnological process for the removal of hydrogen sulfide from gas streams, *Wageningen Universiteit*, **2005**.
- ^{xlvii} Gregory, Tadros, *Solid/Liquid dispersions*, Academic Press, London, **1987**.
- ^{xlviii} J. Boulègue, Solubility of elemental sulfur in water at 298 K, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.*, **1978**, 5, 127-128.
- ^{xlix} Urakaev, F.K.; Drebuschak, T.N.; Savintsev, Y.P.; Drebuschak, V.A. Mechanism and modelling of formation of amorphous sulfur nuclei. *Mendeleev Commun.*, **2003**, 13, 37-38.
- ^l R. Steudel, mechanism for the formation of elemental sulfur from aqueous sulfide in chemical and microbiological desulfurization processes, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1996**, 35, 1417-1423.
- ^{li} K.Y. Chen, J.C. Morris, Kinetics of oxidation of aqueous sulfide by O₂, *Environ. Sci. Technol.*, **1972**, 6, 529-537.
- ^{lii} A. Vairavamurthy, K. Mopper, B. F. Taylor, Occurrence of particle-bound polysulfides and significance of their reaction with organic matters in marine sediments, *Geophys. Res. Lett.*, **1992**, 19, 2043-2046.
- ^{liii} R.J. Pugh, Foaming, foam films, antifoaming and defoaming, *Adv. Colloid Interface Sci.* **1996**, 127, 222-238
- ^{liv} W.E. Kleinjan, C.L.M. Marcelis, A. de Keizer, A.J.H. Janssen, M.A. Cohen Stuart, Foam formation in a biotechnological process for the removal of hydrogen sulfide from gas streams, *Colloids Surf. A-Physicochem. Eng. Aspects*, **2006**, 275, 36-44.
- ^{lv} G.C. Frye, J.C. Berg, Antifoam action by solid particles, *J. Colloid Interface Sci.* **1989**, 127, 222-238.
- ^{lvi} W.E. Kleinjan, A. de Keizer, A.J.H. Janssen, Kinetics of the reaction between dissolved sodium sulfide and biologically produced sulphur, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2005**, 44, 309-317.