



UNIVERSITÀ POLITECNICA DELLE MARCHE

FACOLTÀ DI INGEGNERIA

**CORSO DI LAUREA MAGISTRALE IN INGEGNERIA
MECCANICA**

**Analisi dei sistemi di trattamento acque reflue
secondarie per utilizzo in processi industriali e
produzione di idrogeno verde**

**Analysis of secondary wastewater treatment systems
for use in industrial processes and green hydrogen
production**

**RELATORE:
Prof. Alessia Arteconi**

**CANDIDATO:
Fabio Ricci**

**CORRELATORE:
Ing. Alessio Pierro
Prof. Anna Laura Eusebi**

A.A. 2021/2022

Indice

Introduzione	3
Capitolo 1	
L'idrogeno	
1.1 Contesto generale.....	4
1.2 L'idrogeno e i suoi utilizzi.....	9
1.3 Tecniche di produzione dell'idrogeno.....	10
1.4 Vantaggi dell'idrogeno.....	14
Capitolo 2	
Produzione idrogeno verde	
2.1 Elettrolisi dell'acqua.....	18
2.2 Tipologie di elettrolizzatori.....	20
2.2.1 Elettrolizzatore alcalino (AEL).....	20
2.2.2 Elettrolizzatore a membrana a scambio protonico (PEM).....	22
2.2.3 Elettrolizzatore a membrana a scambio di anioni (AEM).....	25
2.2.4 Elettrolizzatore ad ossidi solidi (SOEC).....	27
2.3 Confronto tra le varie tecnologie.....	30
2.4 Elettrolizzatore ed alimentazione.....	32
Capitolo 3	
Analisi acqua da fornire all'elettrolizzatore	
3.1 Normativa ASTM D 1193-99	35
3.2 Classificazione delle acque ed il problema dell'approvvigionamento.....	36
3.3 Processi di trattamento acque reflue	38
3.3.1 Trattamenti primari.....	41
3.3.2 trattamenti secondari.....	44
3.3.3 trattamenti terziari.....	45
3.3.3.1 Adsorbimento.....	46
3.3.3.2 Processi a membrana.....	47
3.3.3.3 Elettrodialisi.....	49

3.3.3.4 Microfiltrazione ed ultrafiltrazione.....	50
3.3.3.5 Nanofiltrazione ed Osmosi inversa.....	51
3.4 Processi per lo smaltimento del concentrato.....	53
3.4.1 Scarico in acque superficiali.....	57
3.4.2 Scarico in fogna.....	58
3.4.3 Applicazioni su suolo.....	58
3.4.4 Deep-well injection.....	59
3.4.5 Stagni di evaporazione.....	60

Capitolo 4

Analisi energetica ed economica

4.1 Consumi energetici e costi.....	61
4.2 Risultati e commenti.....	69
4.3 Sviluppi futuri.....	72

Capitolo 5

Conclusioni.....	76
------------------	----

INTRODUZIONE

L'idrogeno rappresenta uno dei tanti vettori energetici al momento disponibili e sembrerebbe essere quello più promettente a raggiungere l'obiettivo della decarbonizzazione, ovvero azzerare le emissioni di CO₂. Sulla Terra l'idrogeno è l'elemento più abbondante, ma non si trova mai in forma libera a causa della sua leggerezza e, data l'elevata capacità di legarsi con altri elementi, lo si trova sempre combinato. Sfruttare l'idrogeno come fonte di energia è possibile solo quando viene separato dalle altre molecole ed è possibile farlo in diverse modalità, ma l'unica che non produrrebbe CO₂ in modo diretto è quella eseguita con l'elettrolisi dell'acqua, che consiste nella separazione della molecola di H₂O in H₂ e O₂. L'idrogeno ottenuto per elettrolisi viene chiamato verde, ma solo nel caso in cui l'energia elettrica utilizzata nel processo provenga da fonti rinnovabili, poiché con questa modalità viene esclusa la possibilità di produrre anidride carbonica. L'acqua utilizzata nel processo segue degli standard di purezza elevati e non si può per esempio sfruttare direttamente acqua potabile o inquinata.

Lo scopo dell'elaborato è quello di valutare se esiste una convenienza nel produrre idrogeno verde utilizzando acqua reflua urbana o industriale. Come già anticipato precedentemente, l'elettrolisi è un processo che avviene in presenza di acqua filtrata e quindi partire con acque reflue implica la necessità di prevedere dei trattamenti a monte dell'elettrolizzatore che permettano di raggiungere gli standard qualitativi previsti per il liquido. Al giorno d'oggi produrre idrogeno attraverso l'elettrolisi dell'acqua risulta sconveniente dal punto di vista economico se paragonato con gli altri sistemi disponibili, ma rappresenta un primo step nell'ambito della sostenibilità ambientale, consentendo un utilizzo alternativo delle acque reflue al posto di quella potabile già fortemente impiegata in altri settori. Nei vari capitoli verranno affrontate le varie tecnologie esistenti sia per quanto riguarda gli elettrolizzatori che per i sistemi di trattamento delle acque, con relativo smaltimento dello scarto della filtrazione, ovvero la parte di acqua trattenuta dal filtro; successivamente si procederà ad un'analisi dal punto di vista energetico di tutta la filiera necessaria per la produzione di idrogeno.

CAPITOLO 1

L'IDROGENO

1.1- Contesto generale

La lotta al cambiamento climatico è una delle sfide più importanti che la società contemporanea si trova a dover affrontare per cercare di limitare il più possibile i danni che la Terra sta già subendo. L'obiettivo fondamentale stabilito dall'accordo di Parigi del 12 dicembre 2015 prevede di limitare al di sotto dei 2 ° C l'innalzamento della temperatura dovuto al riscaldamento globale ed una delle strategie da adottare per raggiungere questo scopo è rappresentata da un intervento drastico sulle emissioni di CO₂. La Commissione Europea sta inoltre finanziando la transizione energetica con l'obiettivo di raggiungere la *carbon neutrality* entro il 2050.

La decarbonizzazione deve comprendere tutti i settori, civili ed industriali senza andare a limitare le attività lavorative e il tempo libero degli esseri umani. La richiesta energetica nel Mondo sta crescendo a causa dell'aumento della popolazione e dei consumi delle attività e, per far fronte a questo incremento, si utilizzano per la maggior parte combustibili fossili,

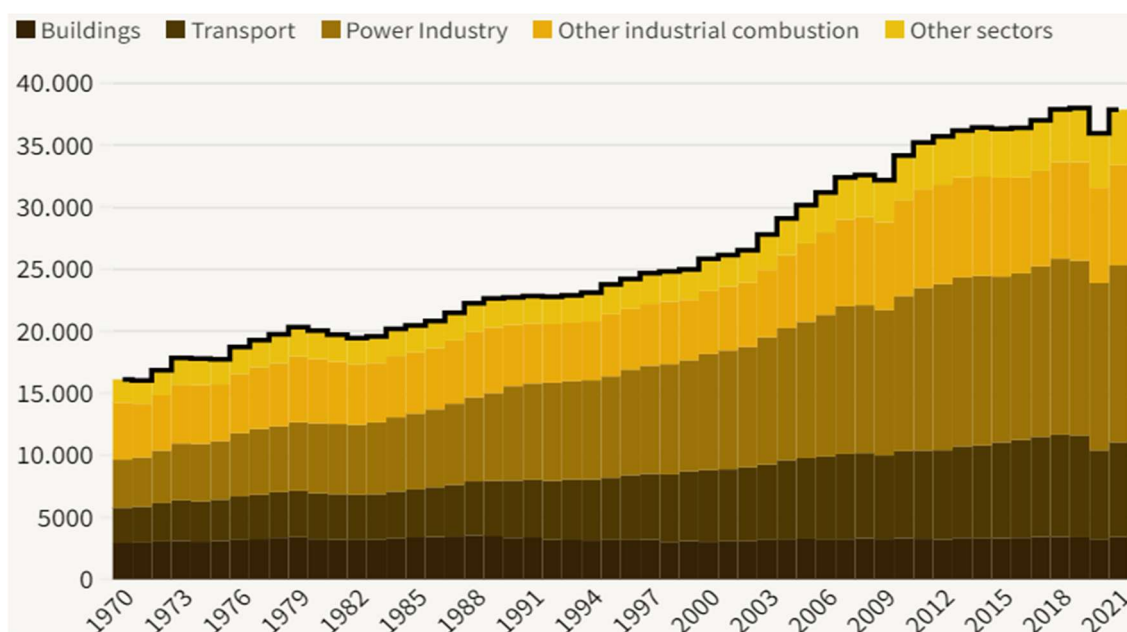


Figura 1.1 Emissioni globali anidride carbonica dal 1970 al 2021 (ton) [1]

causando un incremento della CO₂ emessa. Come si evince dall'immagine in figura 1.1, l'emissione della CO₂ ha raggiunto i 37 Gton nel 2021, con i settori energetici ed industriali che mostrano i maggiori incrementi (+9,1% e +6,7%, rispettivamente) [1].

La direttiva europea 2018/2001 sulla promozione dell'uso di energia da fonti rinnovabili ha stabilito un obiettivo vincolante dell'Unione di ridurre le emissioni di almeno il 40% entro il 2030 rispetto ai livelli del 1990.

Il 14 luglio 2021 l'Unione Europea ha adottato il pacchetto climatico "Fit for 55" nel quale è stato posto l'obiettivo di ridurre le emissioni di gas serra del 55% entro il 2030. All'interno del pacchetto sono presenti delle proposte che mirano ad aggiornare le normative dell'UE e ad attuare iniziative in grado di garantire che politiche attuate siano in linea con gli obiettivi climatici concordati dal Parlamento europeo. Gli obiettivi che si cerca di raggiungere attraverso il Fit for 55 sono: garantire una transizione giusta e socialmente equa; mantenere e rafforzare l'innovazione e la competitività dell'industria dell'UE assicurando allo stesso tempo parità di condizioni rispetto agli operatori economici dei Paesi terzi; sostenere la posizione leader dell'UE nella lotta globale contro i cambiamenti climatici. Tra le strategie presenti all'interno del pacchetto per ridurre le emissioni del 55% si trovano tematiche quali:

- norme sull'emissioni di CO₂ per autovetture e furgoni, che pone come obiettivo al 2035 di non permettere più la produzione di autovetture a combustione interna;
- infrastrutture per combustibili alternativi, per ricaricare o rifornire veicoli che utilizzano combustibili alternativi o alimentati elettricamente;
- efficienza energetica, con l'obiettivo di aumentare l'efficienza dal 32,5 % al 36% per il consumo di energia finale, al 39% per il consumo di energia primaria;
- energia rinnovabile, per portare fino al 40% di fonti energetiche rinnovabili nel mix energetico complessivo entro il 2030;
- fondo sociale per il clima, con lo scopo di far fronte all'impatto sociale del nuovo sistema di scambio di quote di emissione proposto per i settori dell'edilizia e del trasporto stradale;
- tassazione dell'energia, con cui si intende allineare la tassazione dei prodotti energetici e dell'elettricità alle politiche dell'UE in materia di energia, ambiente e clima, preservare il mercato UE e la capacità di generare entrate degli Stati membri.

L'idrogeno

In Italia, secondo le stime di Terna, la produzione annuale lorda di energia elettrica nel 2021 è stata realizzata per il 59% da impianti termoelettrici e per il restante 41% da fonti rinnovabili, di cui il 24,6% da eolico, fotovoltaico, geotermico e bioenergie, mentre per il 16,4% da idroelettrico [2].

Per raggiungere l'obiettivo previsto dal pacchetto Fit for 55, in Italia si dovranno installare 70 GW di rinnovabili e sistemi di accumulo che garantiscano ulteriori 95 GWh entro il 2030 [3].

L'idrogeno è un vettore energetico che potrebbe aiutare fortemente il raggiungimento degli obiettivi prefissati per la decarbonizzazione poiché ha delle caratteristiche peculiari che lo rendono un'alternativa interessante ai classici processi con combustibili fossili. Tra le varie proprietà dell'idrogeno va ricordato che esso può fungere da sistema di stoccaggio di energia, ha un'ampia versatilità di utilizzo e può essere prodotto e sfruttato senza emissioni di inquinanti e CO₂.

Un'altra questione non indifferente per la lotta al cambiamento climatico riguarda il problema dell'acqua. Negli ultimi anni si è assistito ad un continuo aumento della richiesta di acqua potabile e contemporaneamente un incremento della scarsità di acque disponibili, sia a causa dell'aumento della popolazione che per il cambiamento climatico. Negli ultimi decenni si sono sviluppati eventi di pioggia estrema sempre più frequenti e allo stesso tempo siccità e ondate di calore sono aumentate di oltre un terzo [4]. Secondo uno studio olandese che ha esaminato la scarsità d'acqua globale tra il 1996 e il 2005, nel mondo ci sarebbero 4 miliardi di persone che subiscono il problema della scarsità idrica per almeno una volta al mese, mentre 1,8 miliardi affrontano la siccità per almeno sei mesi l'anno [5]. Cercare di sfruttare le acque di scarto urbane o industriali al posto di acqua potabile per produrre idrogeno, potrebbe essere una delle opzioni disponibili per cercare di venire incontro al problema dell'acqua.

Per seguire gli obiettivi fissati dall'UE riguardo le emissioni, in Italia è stato definito il PNIEC, ovvero il Piano Nazionale Integrato per l'Energia e il Clima, nel 2019. In questo documento si pone l'attenzione anche sull'idrogeno e sui suoi possibili utilizzi nel mercato italiano. Per il prossimo decennio si prevede l'applicazione dell'idrogeno nel settore dei trasporti pesanti come i camion, nelle ferrovie e nell'industria, in particolare in quei settori

in cui l'idrogeno è già impiegato come materia prima. Per quanto riguarda i trasporti a lungo raggio si prevede una penetrazione di almeno il 2% delle celle a combustibile entro il 2030, su un totale di circa 200 mila veicoli, ma bisognerà sia prevedere un'espansione completa della tecnologia ad idrogeno, sia investire nelle infrastrutture pertinenti che garantiscano numerose stazioni di rifornimento, in particolare nelle zone più frequentate dai camion. Il trasporto ferroviario italiano utilizza il gasolio per un terzo dei treni, si prevede che nei prossimi dieci anni le celle a combustibile potranno diventare competitive anche in questo settore, considerando anche che molti dei treni attualmente utilizzati hanno un'età media avanzata. In Germania i treni ad idrogeno sono già presenti e pienamente operativi. Attualmente in Italia, nella rete di trasporto di gas naturale circolano circa 70 miliardi di metri cubi di metano che contribuiscono all'emissione di CO₂ fino a 160 Mton. Si pensa che entro il 2030 sarà possibile sostituire fino al 2% di gas metano con idrogeno. Noti i possibili utilizzi dell'idrogeno nell'economia italiana, il Governo ha valutato che nei prossimi dieci anni l'idrogeno potrà passare dall'1% fino ad oltre il 2% e la penetrazione dipenderà anche dalle politiche di finanziamento messe in atto. Tra i fattori importanti che vanno tenuti in considerazione si hanno: i prezzi delle materie prime come elettricità e gas, la disponibilità della capacità di fonti rinnovabili necessaria a produrre quantità significative di idrogeno verde, gli aggiornamenti dei quadri normativi e giuridici che regolamentino gli standard di sicurezza per produzione, trasporto e stoccaggio, iniziative di ricerca e sviluppo per ampliare le tecnologie e stimolare la domanda. La previsione al 2050 riguardo la penetrazione dell'idrogeno nei vari settori precedentemente elencati ipotizza che le celle a combustibile nei camion a lungo raggio potrebbero raggiungere l'80%, contro il 2% del 2030, allo stesso modo anche il trasporto aereo e navale potrebbero essere fortemente influenzati dall'utilizzo di idrogeno per l'alimentazione di navi ed aerei. Gli investimenti che l'Italia deve realizzare per soddisfare gli obiettivi precedentemente elencati sono di almeno 10 miliardi di euro tra il 2020 ed il 2030, oltre che i costi necessari per la diffusione delle rinnovabili. Nel dettaglio si prevedono circa 5-7 miliardi di euro per la produzione di idrogeno, 2-3 miliardi per le strutture di distribuzione e consumo idrogeno, 1 miliardi per ricerca e sviluppo, altri investimenti per le infrastrutture e la corretta integrazione tra produzione ed impieghi finali. L'impatto ambientale potrebbe condurre ad una riduzione fino a 8 Mton di CO₂eq entro il 2030, che rappresenta il 4% degli obiettivi del PNIEC. Dal punto di vista economico gli investimenti stimoleranno la crescita delle imprese pertinenti potenziando la loro economia.

I posti di lavoro creati potrebbero raggiungere i 200'000 durante la costruzione ed installazione delle varie tecnologie nei prossimi 10 anni e 10'000 posti stabili sul medio periodo. In figura 1.2 c'è un riassunto schematico.

Attualmente l'Italia gioca un ruolo marginale nella produzione di idrogeno grigio, ovvero prodotto con emissioni di CO₂, in quanto i maggiori produttori sono situati in Germania e Francia. È necessario avviare una politica nazionale per l'idrogeno e investire fortemente in ricerca e sviluppo per riuscire a realizzare elettrolizzatori con potenze superiori ai 10 MW. L'obiettivo del governo deve essere quello di sostenere le piccole e medie imprese italiane attive in questo comparto in modo che diventino competitive con le aziende degli altri Paesi. Il Governo italiano nell'anno 2020-2021 aveva individuato alcuni fondi disponibili da sfruttare in progetti per l'idrogeno verde ed ulteriori fondi saranno disponibili nel 2023. La figura 1.2 mostra alcuni punti appena descritti. Oltre alle risorse finanziarie, si dovrebbero definire delle politiche nazionali che permettano lo sviluppo dell'idrogeno nel Paese, in



Figura 1.2 Impatto economico ed ambientale dell'idrogeno in Italia [6]

particolare un quadro normativo per l'impiego dell'idrogeno, uno snellimento della regolamentazione ed un supporto che permetta di accelerare la diffusione delle applicazioni di idrogeno [6].

Per promuovere la competitività dell'idrogeno nel 2022 è stata realizzata una riforma che consiste nel varo di misure fiscali in grado di incentivare la produzione e/o l'utilizzo dell'idrogeno con l'obiettivo principale di sostenere l'idrogeno elettrolitico a partire da fonti

di energia rinnovabili o dall'energia elettrica di rete. Le attività che vengono sostenute sono solamente quelle che soddisfano il requisito di riduzione delle emissioni di gas serra nel ciclo di vita per il 73,4% per l'idrogeno, che si traduce in 3 CO₂eq/t H₂. Il decreto-legge del 30 aprile 2022 prevede l'esenzione dal pagamento degli oneri generali afferenti al sistema elettrico per il consumo di energia elettrica da fonti rinnovabili in impianti di elettrolisi per la produzione di idrogeno verde e che l'idrogeno verde non sia sottoposto ad accisa, se non direttamente utilizzato in motori termici come carburante. Nel settembre del 2022 è stato firmato il decreto attuativo in cui si individuano i soggetti beneficiari delle agevolazioni e definisce le condizioni tecniche per il loro riconoscimento [7]. L'obiettivo ultimo che si vuole raggiungere è quello di realizzare entro giugno 2026 una filiera con stabilimenti che producano elettrolizzatori per una potenza complessiva di 1 GW, oltre che di espandere il mercato dell'idrogeno [8].

1.2- L'idrogeno e i suoi utilizzi

L'idrogeno è il primo elemento della tavola periodica ed il più abbondante in tutto l'Universo, oltre ad essere anche l'elemento più leggero presente in natura, con una massa di 1,00794 g/mol [9]. Il potere calorifico superiore è 39,41 kWh/kg, mentre il potere calorifico inferiore è 33,33 kWh/kg [10]. Nonostante sia l'elemento più abbondante sulla Terra, l'idrogeno è scarsamente presente allo stato elementare, indice quindi della sua capacità di legarsi molto facilmente con gli altri elementi [11]. Data l'impossibilità di trovarlo in natura allo stato elementare, l'idrogeno rappresenta un vettore energetico e non una fonte di energia primaria. Per poterlo sfruttare come fonte di energia è necessario separarlo dall'altre molecole a cui si lega come per esempio l'ossigeno o il carbonio, fornendo l'energia sufficiente alla separazione. L'idrogeno è fortemente infiammabile nell'aria, tanto da poter accendersi con una carica elettrostatica o con una scintilla invisibile.

I settori che maggiormente sfruttano l'idrogeno sono l'industria dei metalli, le raffinerie del petrolio e nella produzione di fertilizzanti e ammoniaca. La gran parte della domanda di idrogeno viene prodotta nello stesso luogo dove viene consumato, senza che ci sia un effettivo scambio tra operatori diversi [12]. Un'interessante applicazione dell'idrogeno riguarda tutti quei settori "hard-to-abate" in cui l'elettrificazione risulta complessa poiché

richiedono grandi quantità di energia, come le fonderie o i trasporti navali ed aerei. Il settore dei trasporti è il secondo comparto industriale per emissioni di gas climalteranti e contemporaneamente quello che consuma maggiore energia, circa il 31% del totale. Attualmente l'integrazione di idrogeno nel settore dei trasporti è ancora ad uno stato iniziale, e la ricerca sta sviluppando parallelamente altri combustibili sintetici, ovvero gli e-fuel, prodotti anch'essi tramite elettrolisi che però possono essere utilizzati nei motori a combustione interna[13]. L'industria siderurgica è responsabile del 15% delle emissioni di anidride carbonica, per questa ragione stanno nascendo nuovi progetti volti all'integrazione sempre più profonda tra idrogeno e il settore siderurgico. Un esempio è quello di Enel che nel 2022 ha gettato le basi per realizzare un progetto per un'azienda siciliana che permetta di sostituire il 30% del gas naturale con l'idrogeno verde. Le aziende cartiere contribuiscono fortemente all'emissione di gas climalteranti e per questa ragione sarebbe una buona opportunità utilizzare l'idrogeno in alcuni settori come nelle cappe per l'essiccamento, o nei sistemi di cogenerazione per alimentare le turbine a gas che attualmente sfruttano gas naturale.

1.3- Tecniche di produzione idrogeno

L'idrogeno non è una fonte di energia primaria come il metano o il vento, bensì un vettore energetico e quindi non sfruttabile direttamente in quanto legato ad altri elementi. Per riuscire ad utilizzare l'idrogeno come fonte energetica è necessario eseguire dei processi in grado di staccare la molecola di idrogeno dalle altre molecole a cui è legata. In base alla tecnica che viene utilizzata si possono distinguere vari tipi di idrogeno:

- Idrogeno grigio: prodotto a partire da fonti energetiche fossili, tramite lo *steam reforming*. Attraverso un processo di conversione termochimica si ottiene idrogeno da gas naturale o dalla gassificazione del carbone. Nella prima fase il metano reagisce con il vapore producendo monossido di carbonio e idrogeno, successivamente il CO reagisce con l'acqua in modo da ottenere anidride carbonica e ulteriore idrogeno. Questi processi emettono CO₂. Con questa tecnica si produce circa il 94% di idrogeno [14]. Lo steam reforming viene eseguito a temperature di circa 800 °C ed a una pressione di 2,5 Mpa [15]. In figura 1.3 si può dedurre l'influenza della temperatura sulla produzione di idrogeno. Dal punto di vista molare idealmente si

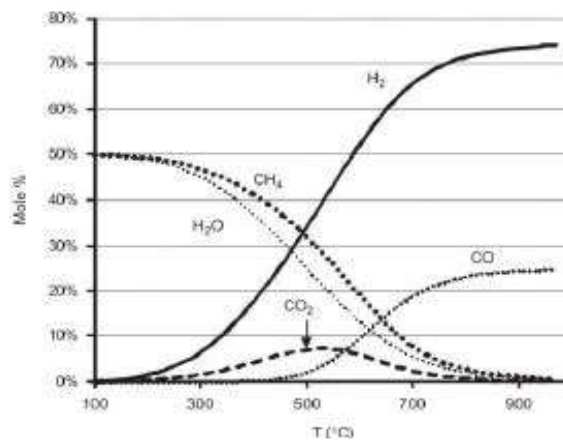


Figura 1.3 Moli di idrogeno in funzione della temperatura [16]

producono 4 moli di idrogeno da 1 mole di metano. Il rendimento del processo si attesta intorno al 60-80 % mentre la CO₂ emessa per tonnellata di metano utilizzato è di circa 9-10 tonnellate [16]. L'impianto di steam reforming, nel caso più semplice, è costituito da un'unità di desolfurazione in grado di pulire il gas naturale da acidi e zolfo per evitare che il catalizzatore si rovini. Successivamente il metano desolforato raggiunge un reattore in cui avviene il processo di steam reforming, quindi viene raffreddato prima dell'ingresso nei catalizzatori per il processo di water gas shift ed infine attraversa l'adsorbitore in cui viene estratto l'idrogeno, di cui una parte verrà utilizzata per eseguire il processo di desolfurazione. In figura 1.4 viene schematizzato l'impianto. Nell'unità di desolfurazione si esegue un pretrattamento con assorbimento a gas ancora freddo degli acidi con solventi amminici, successivamente si attua il processo di idro-desolfurazione attraverso letti assorbenti posti in parallelo

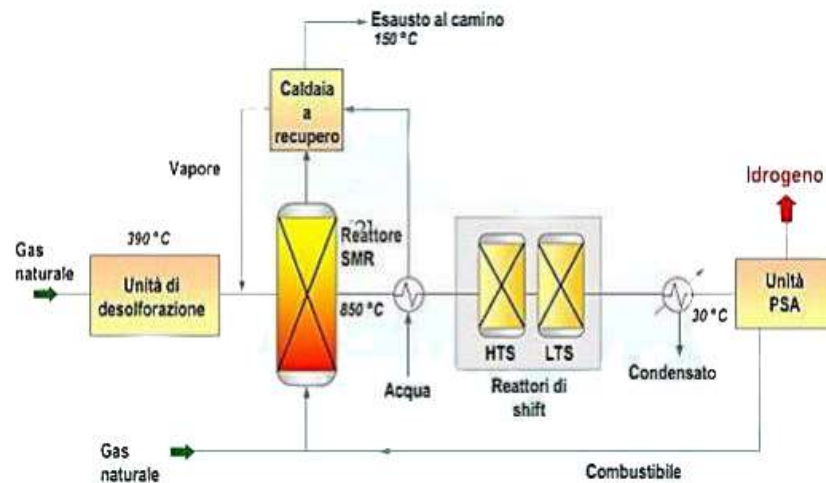


Figura 1.4 Schema impianto di steam reforming [16]

in cui gli ossidi di zinco reagiscono con l'acido solfidrico ottenendo acqua e solfuro di zinco; quest'ultimo quindi viene fatto reagire con l'ossigeno per formare nuovamente ossidi di zinco e anidride solforosa. La fase di steam reforming avviene in una camera coibentata alimentata da una fiamma esterna ottenuta dalla combustione di una parte del metano che viene spillato dal flusso in ingresso; all'interno della camera sono presenti dei reattori tubolari in grado di velocizzare l'intera reazione attraverso l'utilizzo di opportuni catalizzatori, solitamente realizzati in nichel o allumina. La reazione di water gas shift avviene tipicamente in reattori catalitici a strati adiabatici a letti fissi, ovvero in cui le particelle del catalizzatore rimangono ferme. Questa fase può essere eseguita in un singolo stadio ad alta temperatura, o con più stadi a temperature diverse, in cui lo stadio a temperatura maggiore sfrutta catalizzatori a base di ossidi di ferro e cromo, mentre quello a temperatura inferiore utilizza catalizzatori a base di ossidi di zinco e rame. Tutto il processo è realizzato a temperature maggiori di 300 °C. Nell'ultima parte del processo è presente un organo in grado di pressurizzare un letto fisso su cui viene posto un materiale adsorbente che cattura l'anidride carbonica e lascia passare il flusso di idrogeno prodotto dall'impianto. Il sistema opera in più fasi: in un primo momento la miscela entra nella zona in cui è presente il materiale adsorbente, successivamente si ha una caduta di pressione prima che l'adsorbente sia completamente saturo e si procede con la rigenerazione del materiale, nel terzo step

si ha il lavaggio, spesso in controcorrente, mentre nell'ultimo stadio si realizza una pressurizzazione che permette di ricominciare il ciclo.

- **Idrogeno blu:** si ottiene a partire da idrocarburi come avviene nella produzione di idrogeno grigio, con la differenza sostanziale che la CO₂ prodotta viene catturata ed immagazzinata [14]. Nella prima fase avremo quindi lo steam reforming che, come descritto al punto precedente, rilascia anidride carbonica; successivamente si realizza il processo di cattura della CO₂ che viene poi stoccata sottoterra, nei giacimenti esauriti di gas naturali o petrolio. La questione principale dello steam reforming riguarda l'emissione di anidride carbonica, che contribuisce fortemente al problema del cambiamento climatico. Una possibile via d'uscita in grado di ridurre notevolmente l'emissione di CO₂ in atmosfera prevede la cattura e successivo stoccaggio dell'anidride carbonica. Questo processo viene definito di confinamento geologico. La cattura può avvenire in due modalità, post-combustione, pre-combustione o ossicombustione. Nel primo caso la CO₂ viene catturata dai fumi di combustione tramite assorbimento mediante apposito solvente chimico e successivamente si realizza una separazione dal solvente per poi essere compressa e trasportata nel sito di stoccaggio. Nella pre-combustione il combustibile in ingresso viene convertito prima della combustione in una miscela di idrogeno e anidride carbonica attraverso un processo di gassificazione. Successivamente l'anidride carbonica è trasportata e stoccata mentre l'idrogeno viene sfruttato per alimentare l'impianto. Nell'ossicombustione si utilizza ossigeno puro in camera di combustione; attraverso questo processo si produce vapore e anidride carbonica concentrata che risulta essere più facilmente stoccabile [17]. Il trasporto della CO₂ avviene allo stato liquido attraverso camion cisterna, navi serbatoio o tubazioni, mentre lo stoccaggio avviene in una trappola geologica in disuso, ovvero un sito solitamente di giacimenti di idrocarburi in grado di contenere l'anidride carbonica per centinaia di anni. Il processo di stoccaggio, seppur utile alla causa del cambiamento climatico, è caratterizzato da alcuni rischi: l'improvviso rilascio di grandi quantitativi di CO₂ dovuti a eventi geologici con rischio di asfissia degli organismi che si trovano nelle vicinanze della perdita; una graduale fuoriuscita in atmosfera prolungata nel tempo

che vanificherebbe il processo di stoccaggio in toto. Negli ultimi anni le tecnologie hanno permesso di realizzare siti di confinamento molto profonde e per questa ragione si prevede che in futuro la probabilità di insuccesso di questi sistemi sia prossima allo 0.

- Idrogeno verde: ottenuto dall'elettrolisi dall'acqua utilizzando energia elettrica prodotta da una centrale alimentata da energie rinnovabili [14]. Il decreto ministeriale del 21 settembre 2022 introdotto dal ministero della transizione ecologica regola le condizioni per l'accesso alle agevolazioni sul consumo di energia rinnovabile in impianti di elettrolisi per la produzione di idrogeno verde, dando la definizione precisa di idrogeno verde: “gli impianti di produzione di idrogeno verde di cui al comma 1 soddisfano i seguenti requisiti:

a) sono collegati agli impianti di produzione di energia elettrica da fonti rinnovabili attraverso una rete con obbligo di connessione di terzi. In tal caso, l'energia elettrica fornita agli elettrolizzatori è munita di garanzie di origine rinnovabile ai sensi dell'art. 46 del decreto legislativo 8 novembre 2021, n. 199;

b) utilizzano energia elettrica prodotta da impianti a fonte rinnovabile direttamente connessi all'elettrolizzatore”, da cui è possibile dedurre che non necessariamente l'elettrolizzatore deve essere collegato ad una fonte rinnovabile, ma che è sufficiente comprare l'energia da un produttore che possiede la certificazione “Garanzia di Origine” che attesta l'origine rinnovabile delle fonti utilizzate.

La produzione di idrogeno verde è l'unica tecnica di produzione dell'idrogeno in assenza di emissioni dirette di CO₂, ma è comunque importante sottolineare che durante la realizzazione dell'elettrolizzatore ci potrebbe essere una produzione di anidride carbonica. Figura 1.5 mostra un riassunto con immagini dei tre tipi di idrogeno precedentemente elencati.

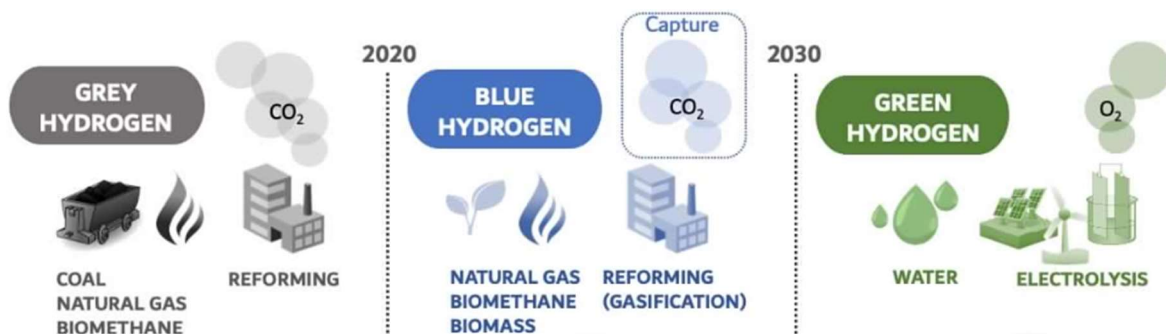


Figura 1.5 | 3 tipi di idrogeno [18]

1.4- Vantaggi dell'idrogeno

L'idrogeno presenta molteplici peculiarità che lo rendono una fonte energetica dai notevoli aspetti positivi. Dal punto di vista produttivo, può essere ottenuto senza emissioni attraverso l'elettrolisi dell'acqua, oltre a garantire maggiore stabilità alla rete caratterizzata da variazioni di produzione elettrica dovute alla non programmabilità delle fonti rinnovabili come eolico e solare. Con la produzione di idrogeno blu si è in grado di decarbonizzare grazie alla cattura della CO₂ prodotta durante il processo di reforming. L'idrogeno può anche essere sfruttato come sistema di stoccaggio di eventuali surplus di energia sottoforma di gas o di liquido. Inoltre, l'idrogeno potrebbe sostituire il metano all'interno dei gasdotti e quindi potrebbe distribuire l'energia tra zone diverse.

Per quanto riguarda gli usi finali, l'idrogeno può essere impiegato in settori anche molto differenti tra loro. Nel settore dei trasporti, si sta sviluppando una rete di veicoli elettrici sempre maggiore, ma, al giorno d'oggi, risulta ancora difficile elettrificare mezzi pesanti, come camion, treni o navi. Le tempistiche di rifornimento con mezzo ad idrogeno sono paragonabili a quelle dei motori termici tradizionali, mentre si parla di autonomie ben maggiori se comparate con quelle dei mezzi elettrici, se si adottano bombole da 700 bar. Gli interventi infrastrutturali sarebbero minimi perché già ora le aziende produttrici progettano i metanodotti in grado di permettere anche il flusso di idrogeno.

Un altro settore che rilascia molta anidride carbonica è quello del riscaldamento. A questo proposito, esistono già dei primordiali sistemi ad idrogeno che ridurrebbero fortemente le emissioni rispetto ai sistemi tradizionali, con una maggiore efficienza nella produzione di energia elettrica. Gli edifici utilizzano il 60% dell'energia domestica per riscaldare l'ambiente e utilizzare un combustibile pulito come l'idrogeno verde garantirebbe una riduzione significativa dell'emissioni inquinanti.

Il settore che più beneficia e potrebbe ulteriormente beneficiare dell'utilizzo di idrogeno come fonte energetica è quello industriale, che emette il 21% delle emissioni totali [19]. Ad oggi le raffinerie, le acciaierie, le cartiere sono settori hard-to-abate, ma con la progressiva immissione di idrogeno nel ciclo di produzione si potrebbero raggiungere abbattimenti di emissioni molto elevati. Anche se in alcune tipologie di industrie l'idrogeno è già presente,

L'idrogeno

bisogna sottolineare che attualmente la maggior parte dell'idrogeno prodotto è quello grigio e, quindi, con rilascio di anidride carbonica in atmosfera.

La produzione di idrogeno attraverso elettrolizzatori attualmente richiede una quantità di energia molto elevata e quindi, ottenere idrogeno verde potrebbe risultare sconveniente, sia in termini economici che energetici. L'idea che negli ultimi tempi sta prendendo sempre più piede è quella del così detto *sector coupling*, in cui si ha un'interazioni tra settore elettrico e quello del gas e si cerca di sfruttare l'energia prodotta in eccesso da impianti rinnovabili, intermittenti e non programmabili, per produrre idrogeno; questo a sua volta può essere utilizzato nella metanazione, in cui si ottiene metano partendo dall'anidride carbonica, o direttamente nei gasdotti.

L'idrogeno può inoltre essere sfruttato come storage di elettricità, e ritrasformato in energia quando se ne ha necessità. I sistemi d'accumulo di idrogeno possono essere sfruttati in applicazioni differenti in relazione allo sfruttamento delle fonti rinnovabili. Lo stoccaggio richiede serbatoi ad elevate pressioni o a temperature molto basse a causa della bassa densità della sostanza, e l'efficienza di riconversione non supera il 60%.

Una volta prodotto l'idrogeno, bisogna prevederne una linea di trasporto per far sì che possa essere sfruttato in maniera agevole nel sito di applicazione. Per il trasporto di idrogeno gassoso si può utilizzare la rete di distribuzione del gas già presente, tanto che alcuni Paesi, tra cui l'Italia, stanno già sperimentando una miscela idrogeno-metano con una percentuale di H₂ compresa tra il 2% ed il 10%. Il fatto di poter utilizzare una rete già presente può avere il vantaggio non indifferente di rendere più rapida la penetrazione dell'idrogeno all'interno del sistema energetico e quindi favorire la decarbonizzazione.

Riassumendo tutto ciò che è stato detto si possono elencare per punti i vantaggi che l'idrogeno come vettore di energia potrebbe apportare al sistema energetico:

- Produzione di H₂ che può avvenire senza emissioni di CO₂ attraverso l'utilizzo di fonti rinnovabili (idrogeno verde);
- Impiego H₂ come carburante nel settore dei trasporti;
- H₂ utilizzabile nei settori hard-to-abate come raffinerie e cartiere;

L'idrogeno

- Possibilità di attuare il sector-coupling che permette di garantire una maggiore flessibilità alla rete elettrica necessaria quando si ha un forte sfruttamento delle fonti rinnovabili;
- L'idrogeno può essere stoccato per molto tempo ed utilizzato nei momenti opportuni.

Noti i vantaggi che presenta l'idrogeno come vettore energetico, è bene elencare anche alcune problematiche a cui si va incontro nell'utilizzarlo. Dal punto di vista chimico questo elemento brucia molto più velocemente degli altri gas comuni e questo può provocare una diffusione molto più rapida di possibili fiamme; non ha nessun effetto nocivo né di tossicità sugli essere viventi ma se inalato in alta concentrazione può provocare asfissia per sostituzione dell'ossigeno dell'aria; la densità così bassa dell'idrogeno fa sì che i volumi degli storage siano molto elevati, o, alternativamente, che si usino pressioni elevate; il gas è incolore ed inodore e quindi può creare problemi alla sicurezza degli esseri viventi; i materiali metallici possono subire un infragilimento da idrogeno, in quanto degli atomi dell'elemento possono diffondersi nel metallo stesso [20].

In Figura 1.6 sono riassunti i vari settori in cui si può utilizzare l'idrogeno.

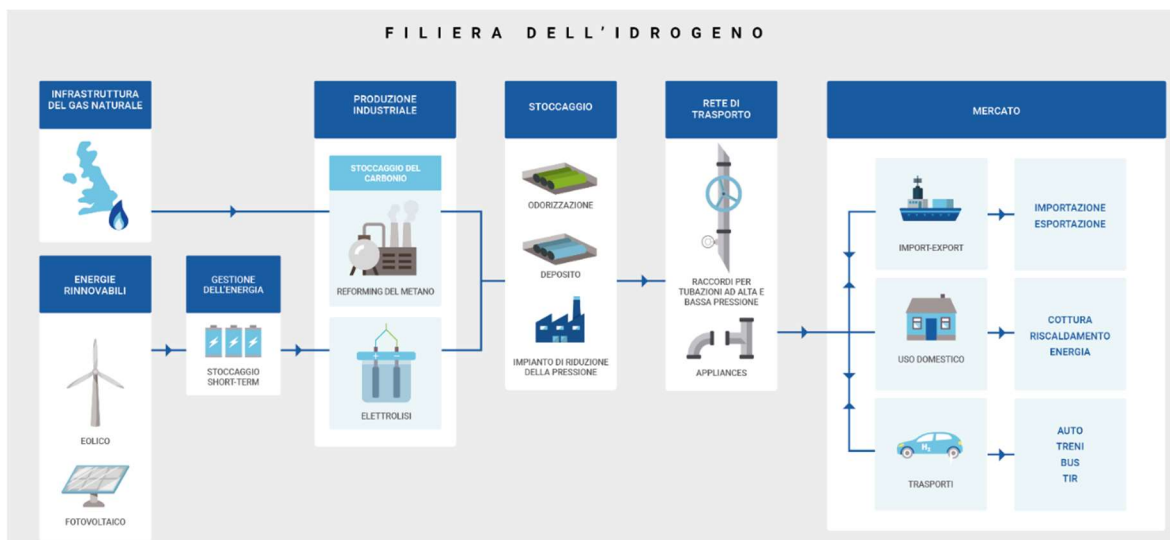


Figura 1.6 Settori in cui si può sfruttare l'idrogeno [21]

CAPITOLO 2

PRODUZIONE DI IDROGENO VERDE

2.1- Elettrolisi dell'acqua

L'idrogeno può essere prodotto in vari modi, ma l'unico considerato ad emissioni nulle è quello verde che viene ottenuto per elettrolisi dell'acqua. Questo processo realizza una separazione della molecola d'acqua in idrogeno e ossigeno attraverso un passaggio di corrente elettrica. La reazione chimica non è dunque spontanea ($\Delta G > 0$). È importante sottolineare che la richiesta di energia elettrica diminuisce all'aumentare della temperatura, e questo lo si evince dall'equazione della legge della termodinamica

$$\Delta H = \Delta G + T \cdot \Delta S$$

dove:

- $\Delta H \rightarrow$ variazione dell'entalpia. Rappresenta l'energia totale da fornire al sistema
- $\Delta G \rightarrow$ variazione dell'energia libera di Gibbs
- $T \rightarrow$ temperatura alla quale avviene la reazione
- $\Delta S \rightarrow$ variazione di entropia del sistema.

Dalla legge appena descritta, si può dedurre che l'energia necessaria al sistema la si può ottenere con un'integrazione di elettricità (ΔG) e calore ($T \cdot \Delta S$). In condizione standard (25 °C, 1 bar) questi parametri in forma specifica assumono i seguenti valori [22]:

$$\Delta h^0 = 285,88 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta g^0 = 237,23 \text{ kJ/mol}$$

$$T\Delta s^0 = 48,65 \text{ kJ/mol}$$

Il mix delle tue componenti può variare e, come si può dedurre dalla figura 2.1, ad alte temperature la richiesta di corrente elettrica diminuisce considerevolmente.

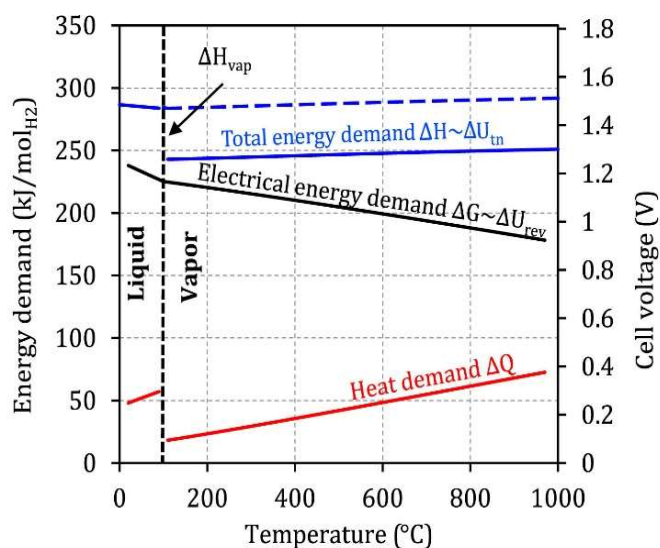
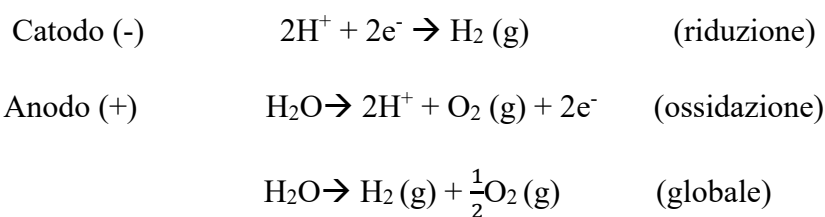


Figura 2.1 Andamento parametri che influenzano l'elettrolisi [23]

L'elettrolisi avviene all'interno della cella elettrolitica, normalmente composta da due elettrodi di metallo inerte, il catodo e l'anodo, separati da un diaframma che ha lo scopo di evitare il mescolamento tra l'idrogeno e l'ossigeno gassosi, garantendo, comunque, il passaggio di ioni [24], l'elettrolita che può essere liquido o solido. Sulle superfici degli elettrodi avvengono due semi reazioni, una di ossidazione all'anodo e una di riduzione al catodo, ottenendo quindi una reazione globale di ossidoriduzione:



In sostanza, la cella elettrolitica è una particolare cella elettrochimica che converte l'energia elettrica in energia chimica.

Attualmente il processo di elettrolisi richiede un quantitativo di energia molto elevato e quindi risulta poco conveniente se paragonato alle altre tecniche di produzione, ma si potrebbero ottenere vantaggi se si riuscisse a realizzare un'integrazione efficace con le energie rinnovabili, in modo da avere una rete elettrica maggiormente flessibile e non soggetta alle discontinuità di produzione di fotovoltaico ed eolico.

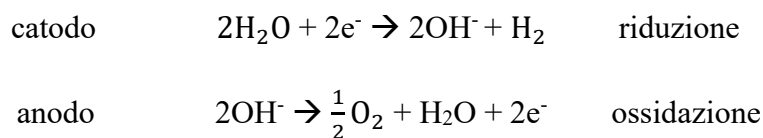
2.2- Tipologie di elettrolizzatori

La tecnica di produzione di idrogeno attraverso l'elettrolisi dell'acqua è una pratica conosciuta fin dai primi anni del 1800, mentre il primo impianto fu sviluppato intorno al 1890. Negli elettrolizzatori si applica una corrente continua ad una coppia di elettrodi, di cui quello positivo viene chiamato anodo dove avviene la semireazione di ossidazione, mentre quello negativo catodo, dove ha luogo la semireazione di riduzione. La tipologia di elettrolizzatore più antica è quella alcalina; successivamente sono stati sviluppati gli elettrolizzatori a membrana a scambio protonico (PEM) e quelli a membrana a scambio anionico (AEM); in fase ancora di sviluppo ci sono gli elettrolizzatori ad ossidi solidi, la cui differenza più grande rispetto agli altri è che opera a temperature molto elevate.

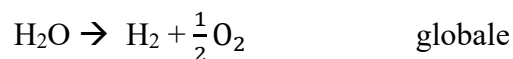
2.2.1- Elettrolizzatore alcalino (AEL)

L'elettrolisi alcalina rappresenta la tecnologia più matura tra le varie opzioni disponibili per la produzione di idrogeno in larga scala, con un impianto da 10'000 Nm³H₂/h realizzato nel 1939 [23].

L'elettrolizzatore alcalino è formato da una cella elettrolitica composta da due elettrodi, un catodo ed un anodo, generalmente di materiale contenente nichel, cobalto o ferro, immersi in una soluzione elettrolitica acquosa di idrossido di potassio (KOH) o idrossido di sodio (NaOH), separati da un diaframma che impedisce il miscelamento tra idrogeno e ossigeno, ma al tempo stesso risulta permeabile all'elettrolita. Quindi, per questa tipologia di elettrolizzatore viene utilizzato un elettrolita disciolto che è necessario perché l'acqua di per sé non è un buon conduttore ionico. Le reazioni di riduzione ed ossidazione coinvolte nel processo sono:



mentre la reazione globale è:



In figura 2.2 è schematizzato un esempio illustrativo dell'elettrolizzatore.

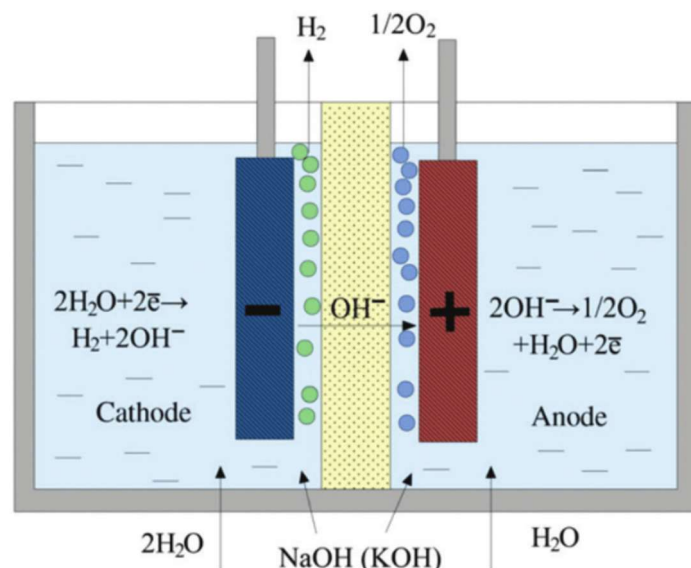


Figura 2.2 Elettrolizzatore alcalino [25]

La temperatura a cui opera l'elettrolizzatore può variare tra i 50 °C ed i 90°C, mentre la pressione di lavoro non supera i 30 bar. La densità di corrente si aggira tra gli 0,2 A/cm² e gli 0,4 A/cm², mentre la tensione varia tra 1,8 V e 2,4 V. La vita utile di questa tecnologia è molto elevata, essendo in grado raggiungere anche le 90'000 ore di lavoro, o i 40 anni di esercizio. L'efficienza massima arriva all'85%, mentre la purezza dell'idrogeno prodotto dall'elettrolizzatore non è ai livelli di altre tecnologie a causa della bassa densità di corrente a cui opera. Grazie al fatto che questa tecnologia risulta ben nota, i costi di investimento non superano i 1700 €/kWel. Il consumo elettrico per produrre 1 kg di idrogeno si aggira tra i 50 kWh ed i 70 kWh. Le applicazioni che si prestano meglio all'elettrolizzatore alcalino sono quelle stazionarie o quelle a processo continuativo poiché i tempi di avviamento del sistema sono alti. Le maggiori problematiche dell'elettrolizzatore riguardano l'elettrolita che, essendo fortemente corrosivo, fa sì che la manutenzione del sistema sia frequente per assicurare una buona efficienza di funzionamento. Inoltre, va tenuto in considerazione che gli

elettrolizzatori alcalini presentano ingombri elevati dovuti alla bassa densità di corrente a cui operano, implicando celle di maggiori dimensioni, intorno ai 4 m², per raggiungere delle alte potenze.

In tabella 2.1 sono schematizzate le caratteristiche sopracitate.

Tabella 2.1 Specifiche elettrolizzatore alcalino

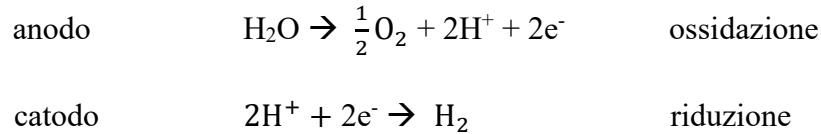
Specification	Units	Value
Technology maturity	/	Consolidata
Cell temperature	°C	50-85
Cell pressure	bar	< 30
Current density	A/cm ²	0,2-0,4
Cell voltage	V	1,8-2,4
Efficiency	%	45-70
Specific energy consumption	kWh/kg	50-70
Cell area	m ²	> 4
System lifetime	a	< 40
Stack lifetime	h	<90'000
Investment costs	€/kW	800-1700

2.2.2- Elettrolizzatore a membrana a scambio protonico (PEM)

La General Electric fu la prima azienda negli anni Sessanta del secolo scorso, ad introdurre l'elettrolizzatore a membrana a scambio protonico per la produzione di idrogeno. La tecnologia risulta, quindi, ben matura anche se non a livello dell'elettrolizzatore alcalino, ma in grado comunque di competere anche dal punto di vista commerciale.

L'elettrolizzatore PEM, a differenza di quello alcalino non sfrutta un elettrolita disciolto in acqua, bensì possiede una membrana che garantisce un'elevata conducibilità dei protoni, ma al tempo stesso ha una bassa permeabilità ai gas. La membrana è realizzata in polietilene perfluorurato con gruppi laterali solfonici, come il "Nafion", o carbossilici, come il "Flemion". Grazie alle proprietà della membrana che garantiscono elevata conducibilità, basso mescolamento ed elevate pressioni di lavoro, è possibile realizzare un sistema compatto, con ingombri minori se comparati con quelli alcalini. L'anodo è realizzato in titanio, mentre il catodo in carbonio poroso, ed entrambi gli elettrodi sono ricoperti da materiali catalizzatori [24].

Le reazioni di ossidazione e riduzione che si formano sono:



mentre la reazione globale è:



In figura 2.3 è rappresentato lo schema dell'elettrolizzatore PEM.

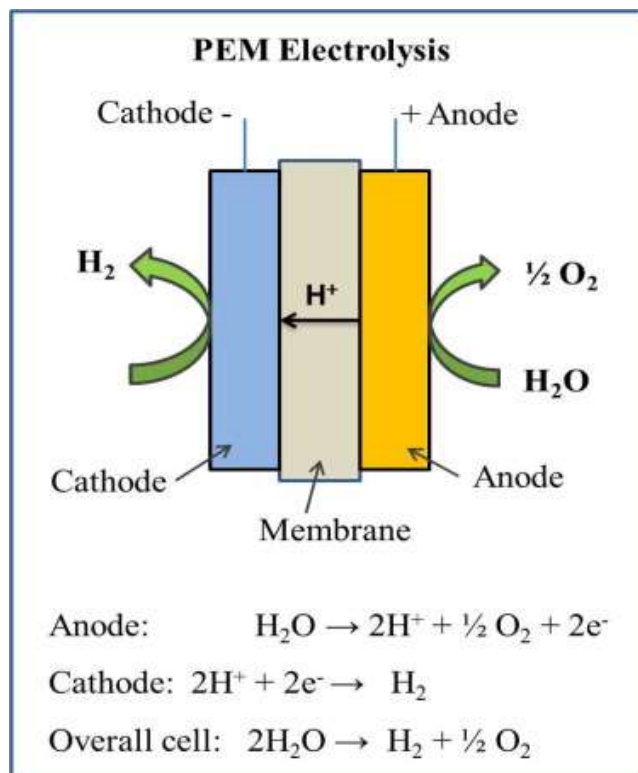


Figura 2.3 Elettrolizzatore PEM [26]

La temperatura di funzionamento dell'elettrolizzatore PEM varia tra i 50 °C ed i 90°C, mentre la pressione risulta essere minore di 30 bar. La densità di corrente può raggiungere i 2,2 A/cm², la tensione di lavoro è compresa tra 1,8 V e 2,2 V. L'efficienza del sistema raggiunge l'80%, con la vita utile che si attesta intorno alle 30'000 ore. Il costo per potenza è compreso tra 1400 €/kWel e 2100 €/kWel. Gli elettrolizzatori PEM sono in grado di rispondere più efficacemente alle fasi transitorie e discontinue, rispetto agli alcalini, anche grazie alla presenza della membrana che riduce notevolmente l'inerzia permettendo un

collegamento diretto a fonti rinnovabili. La richiesta energetica dell'elettrolizzatore a scambio protonico si attesta tra i 50,5 kWh/kg e gli 84,2 kWh/kg. La presenza di un elettrolita solido permette di realizzare un sistema molto compatto, con una superficie della cella che non supera gli 0,03 m²; inoltre, l'alta densità di corrente riduce i costi operativi e quindi il costo complessivo del processo. La purezza dell'idrogeno che viene prodotto risulta superiore a quello prodotto dall'elettrolizzatore alcalino, raggiungendo una percentuale del 99,99%. Tra gli aspetti negativi di questa tecnologia bisogna sottolineare che la membrana e i vari componenti della cella sono soggetti ad una degradazione significativa correlata con particolari condizioni di utilizzo e con le proprietà dei materiali. Una buona manutenzione è necessaria per evitare che la vita dell'elettrolizzatore sia troppo breve. Attualmente, il periodo di funzionamento di un elettrolizzatore varia tra le 20'000 ore e le 60'000 ore, mentre la vita utile dell'intero sistema non supera i 20 anni.

In tabella 2.2 sono riassunte le caratteristiche sopracitate.

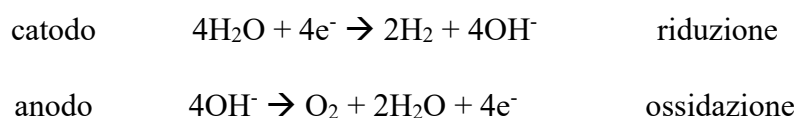
Tabella 2.2. Specifiche elettrolizzatore PEM

Specification	Units	Value
Technology maturity	/	Matura
Cell temperature	°C	50-90
Cell pressure	bar	< 30
Current density	A/cm ²	0,6-2,2
Cell voltage	V	1,8-2,2
Efficiency	%	50-80
Specific energy consumption	kWh/kg	50,5-84,2
Cell area	m ²	<0,03
System lifetime	a	10-20
Stack lifetime	h	20'000-60'000
Investment costs	€/kW	1440-2100

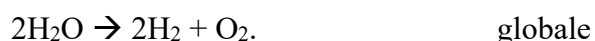
2.2.3- Elettrolizzatore a membrana a scambio di anioni (AEM)

L'elettrolizzatore a membrana a scambio di anioni è una delle tecnologie per la produzione di idrogeno più recenti, che sta avendo sviluppi interessanti grazie al fatto che è in grado di sfruttare vantaggi dell'elettrolizzatore alcalino e dell'elettrolizzatore PEM. Gli articoli di ricerca pubblicati sono ancora pochi, con il numero totale che nel 2018 non superava i 20 articoli [27]. Ulteriori informazioni devono essere investigate, come per esempio l'efficienza, la stabilità della membrana e la riduzione dei costi della cella.

In questo caso la cella elettrolitica è simile a quella alcalina con la differenza che non si ha il diaframma convenzionale, ma si ha una membrana a scambio di anioni (AEM). Lo scopo della membrana è quello di permettere il passaggio degli ioni dal catodo verso l'anodo e, allo stesso tempo, agire come barriera per i gas che si formano durante la reazione elettrochimica. I materiali utilizzati per realizzare la membrana solitamente sono polimeri, come polistirene o polisulfone, accoppiati con un gruppo funzionale a scambio di anioni, fondamentale per la capacità di scambio degli ioni. Una membrana ad alta stabilità meccanica con un'alta conducibilità ionica è ancora una sfida, poiché incrementando la presenza di gruppi funzionali si incrementa lo scambio anionico ma la resistenza meccanica diminuisce. Per quanto riguarda gli elettrodi, i materiali più utilizzati sono IrO₂, Ni e grafene per l'anodo, mentre Pt, Ni-Mo, CuCoO_x per il catodo. In questo sistema, l'acqua di alimentazione viene inviata al catodo dove si riduce formando idrogeno e ioni idrossili, con acquisto di elettroni; gli ioni attraversano la membrana e giungono all'anodo dove si forma acqua e ossigeno, mentre gli elettroni attraversano il circuito esterno. L'obiettivo futuro è quello di riuscire ad utilizzare materiali non nobili per contenere il più possibile il costo totale. Le reazioni che entrano in gioco in questo caso sono:



mentre la reazione globale è



In figura 2.4 è rappresentato uno schema di elettrolizzatore AEM.

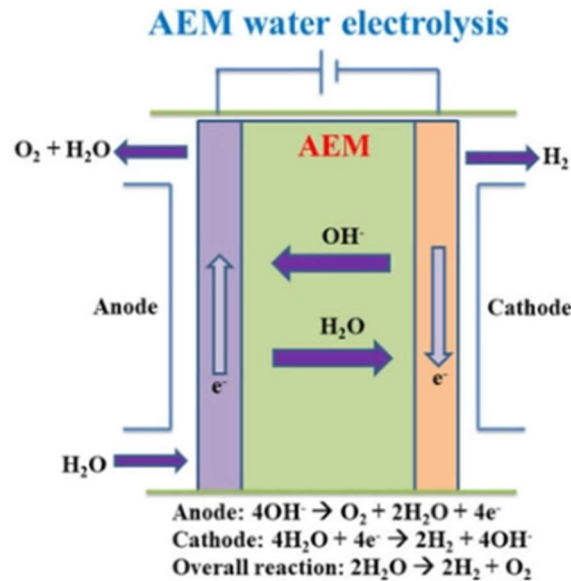


Figura 2.4 Elettrolizzatore AEM [28]

La temperatura di funzionamento dell'elettrolizzatore a membrana a scambio anionico varia tra i 30 °C ed i 70 °C, mentre la pressione di lavoro non supera i 30 bar. La densità di corrente è compresa tra gli 0,2 A/cm² e 0,5 A/cm², con la tensione che può andare da 1,8 V a 2,2 V. L'efficienza del sistema può al massimo raggiungere il 70%, mentre la vita utile è ancora difficile stimarla anche se in letteratura si parla di 30'000 ore di funzionamento. Il consumo energetico risulta paragonabile agli alcalini ed ai PEM, con un range che varia tra i 53 kWh/kg ed i 58,4 kWh/kg. La tecnologia è ancora in fase di sviluppo, quindi ancora non si ha una panoramica sui costi al kW ben delineata, sembrerebbero essere in linea con i costi degli elettrolizzatori alcalini, ne si conosce la possibile area di una cella per produzione industriale.

L'utilizzo della membrana presente nell'elettrolizzatore AEM garantisce alcuni potenziali vantaggi:

- Utilizzo di metalli di transizione rispetto ai metalli nobili
- Possibilità di utilizzare acqua distillata invece che una soluzione concentrata
- Assenza di un liquido corrosivo che evita possibili perdite, e permette di ridurre le dimensioni ed il peso dell'elettrolizzatore [27].

In tabella 2.3 sono riassunte le caratteristiche sopracitate.

Tabella 2.3 Specifiche elettrolizzatore AEM

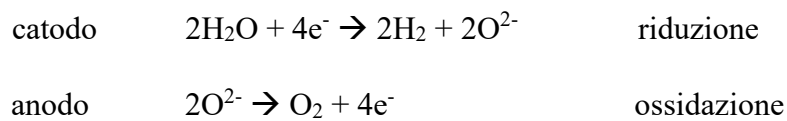
Specification	Units	Value
Technology maturity	/	R&D
Cell temperature	°C	30-70
Cell pressure	bar	< 30
Current density	A/cm ²	0,2-0,5
Cell voltage	V	1,8-2,2
Efficiency	%	39,7-70
Specific energy consumption	kWh/kg	53-58,4
Cell area	m ²	/
System lifetime	a	/
Stack lifetime	h	30'000
Investment costs	€/kW	750-1500

2.2.4- Elettrolizzatore ad ossidi solidi (SOEC)

L'elettrolizzatore ad ossidi solidi è la tipologia di elettrolizzatore più recente attualmente conosciuta. In questo caso, la caratteristica principale che bisogna sottolineare è la temperatura di lavoro che, rispetto agli altri elettrolizzatori, è sensibilmente più alta, potendo raggiungere anche i 1000 °C in alcuni sistemi. Il vantaggio che si ottiene nel lavorare a temperature così elevate è quello di dover fornire molta meno potenza per la scissione della molecola d'acqua, incrementandone significativamente l'efficienza che può raggiungere anche l'85%. Essendo la tecnologia più recente al giorno d'oggi, è chiaro che si è ancora in una fase sperimentale, ma sembrerebbe essere un'alternativa non trascurabile in un prossimo futuro.

In questo elettrolizzatore la cella elettrolitica è formata da due elettrodi separati da un elettrolita solido. Il materiale più utilizzato per l'elettrolita è l'ossido di zirconio grazie alla sua alta stabilità ed alta conducibilità degli ioni ossigeno. L'anodo è comunemente realizzato con stronzio dopato con ossido di perovskite, anche se la sua conducibilità degli ioni è quasi

inesistente; per superare questa problematica, si aggiungono ossidi con buona capacità di condurre ioni, come l'ossido di zirconio stabilizzato con ittrio. Per il catodo si utilizzano cermeti di nichel per il basso costo ed alta attività elettrolitica. Nel processo si ha una riduzione al catodo, chiamato elettrodo dell'idrogeno, del vapore acqueo in idrogeno e ioni ossigeno, quest'ultimi migrano attraverso l'elettrolita solido verso l'anodo, chiamato elettrodo dell'aria, dove si ossidano formando ossigeno e rilasciando elettroni. Il processo appena descritto può anche essere rappresentato attraverso le reazioni di riduzione ed ossidazione:



mentre la reazione globale è:



In figura 2.5 è presente uno schema dell'elettrolizzatore SOEC

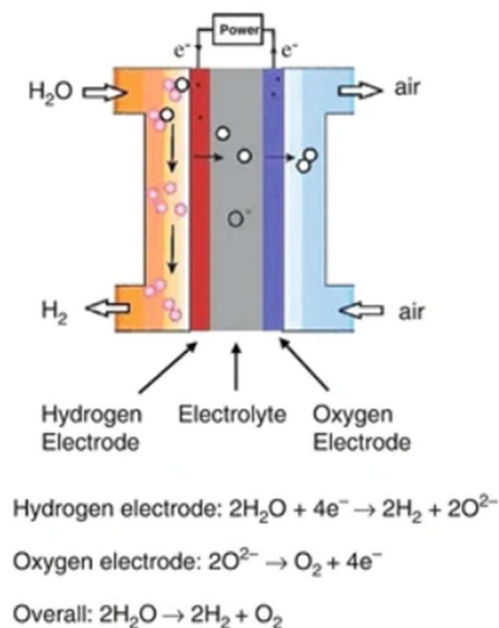


Figura 2.5 Elettrolizzatore SOEC [29]

Dal punto di vista operativo, l'elettrolizzatore SOEC lavora a temperature molto elevate, comprese tra i 600 °C ed i 1000 °C, mentre la pressione non supera i 30 bar. La densità di corrente varia tra gli 0,3 A/cm² e 1 A/cm², mentre la tensione si attesta tra 0,95 V e 1,5 V. L'efficienza che questo sistema potrebbe raggiungere è molto elevata, tra 81% e anche il

90%, con un consumo di energia compreso tra 41 kWh/kg e 50 kWh/kg. La vita utile, a causa anche delle elevate temperature di funzionamento non supera le 40'000 ore, ed il costo della cella supera i 2'000 €/kWel. In tabella 2.3.4 sono riassunte tutte le caratteristiche

L'elevata efficienza dell'elettrolizzatore garantisce una riduzione del costo di produzione, poiché la potenza richiesta per la separazione delle molecole è il fattore più influente sui costi finali. I SOEC sono capaci di lavorare anche nel senso opposto, ovvero come fuel cell ad ossido di solido (SOFC) e quindi di utilizzare l'idrogeno precedentemente prodotto come combustibile per generare energia elettrica [30].

I problemi principali riguardanti gli elettrolizzatori ad ossidi solidi sono causati dal funzionamento ad alte temperature della cella che è sottoposta a significativi stress termici. Attualmente, quindi, quello che si sta cercando di migliorare di questa tecnologia verte sul degrado degli elettrodi, sulla resistenza meccanica del sistema, ed in generale sul trovare una stabilità a lungo termine.

Tabella 2.4 Specifiche elettrolizzatore SOEC

Specification	Units	Value
Technology maturity	/	R&D
Cell temperature	°C	600-1'000
Cell pressure	bar	< 30
Current density	A/cm ²	0,3-1
Cell voltage	V	0,95-1,5
Efficiency	%	81-90
Specific energy consumption	kWh/kg	41-50
Cell area	m ²	/
System lifetime	a	/
Stack lifetime	h	<40'000
Investment costs	€/kW	>2'000

2.3- Confronto tra le varie tecnologie

Terminata la panoramica di tutti i tipi di elettrolizzatori attualmente conosciuti, si realizza un confronto tra le varie tecnologie. L'analisi sarà svolta considerando alcuni parametri analizzati nei paragrafi precedenti.

Partendo dal livello di maturità delle singole tecnologie, è evidente che l'elettrolizzatore alcalino è quello meglio conosciuto, visto che già nei primi decenni del secolo scorso è stato utilizzato per la produzione di idrogeno; anche il PEM risulta oramai una tecnologia matura anche se non a livello dell'alcalino; gli elettrolizzatori a membrana a scambio protonico sono già presenti sul mercato; attualmente, però, servirebbero ampi spazi per realizzare una produzione continuativa con elevati volumi di idrogeno; i SOEC sono in fase di sperimentazione e quindi bisognerà aspettare ancora del tempo prima di vederli in produzione.

La temperatura di lavoro della cella varia in un range tra i 50 °C e gli 80°C, del tutto simile tra i vari tipi di elettrolizzatori, a parte il SOEC che, come già visto, opera tra i 600°C ed i 1000 °C. Nonostante l'elevata temperatura di quest'ultimi, il consumo energetico, tra i 41 kWh/kg ed i 50 kWh/kg risulta del tutto comparabile con quello delle altre tecnologie, compreso tra i 50 kWh/kg e gli 84 kWh/kg, poiché un range di temperatura elevato permette di ridurre fortemente la richiesta di energia elettrica necessaria a realizzare l'elettrolisi. D'altro canto, è bene sottolineare che, attualmente, la vita utile degli elettrolizzatori SOEC è ancora decisamente bassa soprattutto a causa delle elevate temperature a cui opera.

L'efficienza più elevata risulta quella l'elettrolizzatore SOEC anche se è ancora in una fase sperimentale; tra le altre tecnologie, si hanno dei valori di efficienza molto simili tra AEL e PEM con un range che varia tra il 45% e 80%, mentre per gli AEM il rendimento scende a 39,7% fino a raggiungere il 70%.

Tutti gli elettrolizzatori presentati operano a pressioni che non superano i 30 bar, mentre la densità di corrente degli alcalini, degli AEM e dei SOEC è quella più bassa, poiché non superano i 1,0 A/cm², mentre gli AEL difficilmente arrivano a raggiungere gli 0,45 A/cm²; la tecnologia PEM invece riesce ad ottenere valori anche di 2,2 A/cm². Lo svantaggio di operare a basse densità di corrente si traduce nella necessità di utilizzare celle di dimensioni maggiori e dunque, gli alcalini e gli AEM risultano più ingombranti rispetto ai PEM che

solitamente non superano gli 0,03 m². La problematica dell'ingombro degli elettrolizzatori alcalini risulta meno importante se si considerano le capacità produttive degli impianti, che possono raggiungere anche i 15000 kg/h di idrogeno, contro i 5000 kg/h dei PEM ed i 112 kg/h dei SOEC.

Un vantaggio non indifferente degli elettrolizzatori alcalini è quello di utilizzare materiali non nobili, come Nichel, Cobalto o Ferro. Ciò non accade per i PEM i cui elettrodi sono rivestiti di materiali più costosi. Nella tecnologia AEM si utilizzano materiali meno costosi rispetto ai PEM, così come nei SOEC. Interessante notare che, mentre nella tecnologia alcalina, l'utilizzo di materiali non nobili si riflette su un costo di investimento più basso rispetto ai PEM, 800-1700 €/kW contro i 1400-2100 €/kW, la stessa cosa non accade con i SOEC che, essendo ancora in fase sperimentale, pur non utilizzando materiali nobili come nei PEM, il costo di investimento supera i 2000 €/kW.

Come già detto, la produzione di idrogeno verde può avvenire solo se l'elettrolizzatore è direttamente collegato ad una fonte di produzione di energia rinnovabile, o se utilizza elettricità certificata come rinnovabile. A questo proposito, risulta evidente come gli elettrolizzatori alcalini, caratterizzati da flessibilità e dinamicità limitate, siano difficilmente collegabili direttamente ad impianti rinnovabili, cosa che invece avviene con i PEM, i quali possiedono un'elevata capacità di produzione dinamica e quindi adatti ad essere collegati a fonti energetiche aleatorie e non programmabili come le rinnovabili.

Per gli elettrolizzatori AEM è interessante elencare alcuni vantaggi derivanti da una tecnologia caratterizzata da specifiche provenienti sia dall'alcalino che dal PEM:

- Problema della corrosione attenuato grazie all'utilizzo di un elettrolita una soluzione alcalina a bassa concentrazione invece che KOH concentrato presente nell'alcalino;
- Design compatto;
- Assenza di ioni metallici che garantisce una minore interazione tra membrana e CO₂.

In tabella 2.4 è schematizzato il confronto tra le varie tecnologie.

Tabella 2.4 Confronto quattro tecnologie

	Alkaline	PEM	AEM	SOEC
Technology maturity	Widespread Commercialization	Commercialization	Mature	Research & Development
Temperature [°C]	50-85	50-90	30-70	600-1000
Specific Energy consumption [kWh/kg]	50-70	50,5-84,2	53-58,4	41-50
Efficiency [%]	45-70	50-80	39,7-70	81-90
Pressure [bar]	<30	<30	<30	<30
Current density [A/cm ²]	0,2-0,4	0,6-2,2	0,2-0,5	0,3-1
Cell area [m ²]	>4	0,03	/	/
Hydrogen production per stack [kg/h]	15'000	5000		112
Noble metal	X	✓	✓	X
Specific CAPEX [€/kW]	800-1700	1400-2100		>2000
Flexibility	X	✓		
Corrosive Electrolyte		X		X

2.4- Elettrolizzatore ed alimentazione

Elencate tutte le più importanti differenze tra le varie tipologie di elettrolizzatori, adesso ci si sofferma sull'interazione tra l'elettrolizzatore e la corrente elettrica. Come già

sottolineato nei paragrafi precedenti, per produrre idrogeno è necessario un quantitativo di energia non indifferente e la fonte da cui ottenerla deve essere rinnovabile. Secondo quanto stabilito dal decreto legislativo del 21 settembre 2022 si hanno due possibilità per produrre idrogeno verde: collegando l'elettrolizzatore direttamente alla fonte di energia rinnovabile; comprando elettricità certificata come rinnovabile. Si analizzano entrambe le situazioni.

Nel caso di acquisto di corrente elettrica certificata, si dovrà tener conto dei costi relativi al trasporto dell'energia, oltre che dei servizi di sistema per le forniture. Il vantaggio importante in questa situazione è che si ha la possibilità di scegliere qualsiasi tipologia di elettrolizzatore, salvo problematiche che esulano dalla tematica trattata in questo paragrafo. Il costo da sostenere per produrre idrogeno acquistando elettricità è maggiore rispetto a quello che si avrebbe avendo a disposizione un impianto rinnovabile dedicato con conseguente aumento delle bollette per gli utenti finali.

Nel caso in cui si decidesse di optare per un impianto a energie rinnovabili dedicato si dovrà tenere in considerazione che, oltre allo spazio necessario per l'elettrolizzatore, è necessaria anche un'estesa area per il posizionamento dell'impianto di produzione di energia elettrica. In questo caso la possibilità di scegliere qualsiasi tipo di elettrolizzatore è preclusa dal fatto che, alcuni di essi, non possono lavorare in condizioni intermittenti e non programmabili poiché hanno un lungo start-up time, come nel caso degli alcalini. La tecnologia che meglio si adatta al collegamento diretto con impianto di energia rinnovabile è l'elettrolizzatore PEM che riesce a reagire tempestivamente agli improvvisi cambiamenti di produzione elettrica. I vantaggi che si hanno nello scegliere di possedere un impianto dedicato per l'alimentazione dell'elettrolizzatore sono che: non si deve pagare per il trasporto dell'elettricità, non si paga per i servizi ancillari di sistema. I costi di investimento risulteranno maggiori rispetto alla situazione in cui si compra corrente certificata data la necessità di realizzare un impianto rinnovabile dedicato, inoltre si devono considerare anche i costi di manutenzione e gestione della linea privata.

Alcune considerazioni riguardo il collegamento diretto tra elettrolizzatore ed impianto rinnovabile. Le due tecnologie che attualmente possono essere prese in considerazione per la produzione di idrogeno verde sono l'eolico ed il fotovoltaico. Entrambi le fonti dipendono da fenomeni metereologici, il vento ed il sole ed entrambi sono quindi soggetti a variabilità ed intermittenza. Dal punto di vista tecnico si avranno periodi in cui la produzione di elettricità sarà del tutto assente, la notte per il fotovoltaico e le ore in cui non si ha vento a sufficienza per muovere le pale per l'eolico. Questo fattore potrebbe determinare la necessità di costruire impianti di potenza molto elevata, quindi una superficie molto elevata, per riuscire a produrre una quantità di idrogeno sufficiente.

La strategia impiantistica deve essere realizzata scegliendo tra dimensionare un

The Capacity Factor

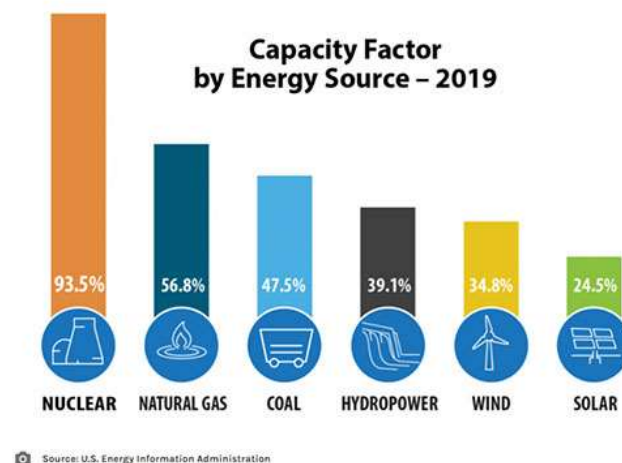


Figura 3 Capacity factor diverse tecnologie in US [31]

elettrolizzatore per la massima potenza dell'impianto rinnovabile e optare per un elettrolizzatore meno potente in modo da contenere i costi di investimento. Nel primo caso si potrà sfruttare tutta la potenza dell'impianto eolico o fotovoltaico, ma i costi di investimento saranno maggiori dato che si realizza un elettrolizzatore con una capacità maggiore. Nel secondo caso l'elettrolizzatore costerà meno, ma sarà in grado di sfruttare solo una parte dell'energia fornita dall'impianto a fonte rinnovabile [31].

CAPITOLO 3

ANALISI ACQUA DA FORNIRE ALL'ELETTROLIZZATORE

3.1- Normativa ASTM D 1193-99

Il processo di elettrolisi prevede l'utilizzo di un'acqua che abbia delle specifiche ben definite, onde evitare problemi durante il funzionamento del processo. Solitamente, la normativa presa come riferimento per l'acqua utilizzata in questi tipi di processi è la ASTM D 1193-99, in cui sono elencate le specifiche che l'acqua deve avere a seconda del processo chimico o fisico che bisogna realizzare, come mostrato in tabella 3.1:

Tabella 3.5 Normativa ASTM D 1193-99

	Tipo 1	Tipo 2	Tipo 3	Tipo 4
Conduttività elettrica, $\mu\text{S}/\text{cm}$ a 25 °C	0,056	1,0	0,25	5,0
Resistività elettrica, min, $\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$ a 25 °C	18	1,0	4,0	0,2
pH a 25 °C	/	/	/	5,0-8,0
TOC, max, $\mu\text{g}/\text{L}$	50	50	200	No limit
Sodio, max, $\mu\text{g}/\text{L}$	1	5	10	50
Cloruri, max, $\mu\text{g}/\text{L}$	1	5	10	50
Silice totale, max, $\mu\text{g}/\text{L}$	3	3	500	No limit

La misurazione del pH nell'acqua di tipo 1, 2, 3 non è presente nelle specifiche perché non ci sono abbastanza costituenti da alterare significativamente il pH.

Nella normativa è specificato inoltre che processi bisognerebbe sfruttare per ottenere i 4 tipi di acqua:

- Tipo 1: per ottenere il livello di purezza richiesto, è necessario eseguire un processo di distillazione o trattamento equivalente, seguito da un processo di lucidatura attraverso un letto formato da materiale a scambio di ioni e una membrana con filtri di 0,2 μm ;
- Tipo 2: in questo caso si esegue sempre un processo di distillazione, usando un distillatore designato per ottenere un distillato con una conduttività inferiore a 1,0 $\mu\text{S/cm}$ a 25°C; potrebbero essere necessari pretrattamenti nel caso in cui con solo uno step non sia possibile ottenere le specifiche desiderate;
- Tipo 3: l'acqua in questo caso dovrebbe essere preparata attraverso distillazione, scambio di ioni, osmosi inversa o una combinazione di queste e, successiva lucidatura con membrana da 0,45 μm ;
- Tipo 4: si ottiene realizzando gli stessi processi del tipo 3 ma senza eseguire la lucidatura successiva.

Per la produzione di idrogeno da elettrolisi è sufficiente avere una qualità dell'acqua in ingresso nell'elettrolizzatore che sia di tipo 3, in cui si hanno concentrazioni molto basse dei vari solidi presi in considerazione, senza però raggiungere i valori estremamente spinti del tipo 2 e tipo 1.

3.2- Classificazione delle acque ed il problema dell'approvvigionamento

Il 70% della superficie terrestre è ricoperta di acqua, di cui il 96,5% è localizzata negli oceani ed è quindi salata; il 3,5 % è acqua dolce, ma quella potabile non supera l'1% [32]. L'acqua può essere classificata in modi differenti, in base a cosa si vuole prendere in considerazione nell'analisi; le 3 categorie fondamentali in cui si può suddividere l'acqua sono:

- classificazione idrologica, che suddivide l'acqua in base alla provenienza: acque meteoriche che provengono dalle precipitazioni atmosferiche, acque superficiali che a sua volta sono divise in acque dolci e salate, acque telluriche che sono quelle che

- si trovano nel sottosuolo, acque sorgive che affiorano in superficie dopo essere penetrate nel terreno;
- classificazione chimica che si basa principalmente sul residuo fisso (RF), ovvero la quantità di sali contenuti nell'acqua: acque meteoriche con un RF compreso tra 10 e 80 mg/, acque dolci con un RF tra 100 e 400 mg/l, acque salate con un RF maggiore di 30'000 mg/l;
 - classificazione di utenza, basata sull'utilizzo dell'acqua: acque potabili, ovvero che sono rese tali dopo processi di potabilizzazione, oppure acque sorgive; le acque minerali sono quelle che sgorgano spontaneamente da sorgenti naturali e create dall'uomo; acque industriali che vengono impiegate nei processi industriali, come processi di raffreddamento, produzione nell'industria cartaria o nell'industria agro-alimentare [33].

Il rapporto mondiale delle Nazioni Unite sullo sviluppo delle risorse idriche 2020 descrive la critica situazione che devono affrontare già quattro miliardi di persone nel mondo, le quali vivono in condizioni di grave scarsità d'acqua per almeno un mese all'anno, mentre cinquecento milioni di persone vivono in Paesi in cui il consumo d'acqua è doppio rispetto alla quantità che la pioggia riesce a reintegrare, causando un degrado delle falde acquifere. Il consumo dell'acqua è aumentato di sei volte negli ultimi cento anni e la maggior parte dell'acqua dolce viene sfruttata per l'irrigazione (69%). Il problema dell'approvvigionamento dell'acqua è dovuto anche al cambiamento climatico che sta causando siccità, ma, al tempo stesso, violente precipitazioni che inondano e distruggono territori. Bisogna considerare che ci sono Paesi che, pur avendo la disponibilità fisica dell'acqua, non possono sfruttarla a causa della mancanza di infrastrutture adeguate, mentre in Africa, America latina e Asia hanno i fiumi fortemente inquinati. Una previsione al 2050 realizzata dalla *World Meteorological Organization* contempla uno scenario in cui oltre cinque miliardi di persone non potranno avere un accesso adeguato all'acqua per almeno un mese l'anno. La situazione che tutto il mondo sta vivendo richiede un cambiamento nel modo in cui vengono utilizzate le risorse rese disponibili dalla natura. A questo proposito, già più di 174 Paesi sfruttano processi di desalinizzazione dell'acqua di mare che permettono di garantire acqua potabile ad oltre trecento milioni di persone. Il 44% di questi impianti di

depurazioni si trova in Medio Oriente, ma nazioni come Brasile, Cina e Stati Uniti stanno spingendo a ritmi molto elevati su queste tecnologie.

In Italia, nonostante sia uno dei Paesi europei più ricchi in termini di risorse idriche, si hanno non pochi problemi di approvvigionamento sia a causa dei cambiamenti climatici, sia per le infrastrutture già malandate poiché gli impianti sono troppo vecchi e le rotture sono frequenti. La situazione è molto differente in base alla zona che si analizza; i dati mostrano infatti che il 53% delle risorse idriche si concentra al nord, mentre il 21% al sud e il 7% nelle isole che si trovano frequentemente a dover interfacciarsi con il razionamento periodico dell'acqua. Negli ultimi anni questa problematica sta influenzando anche il nord Italia dove si sta verificando un abbassamento dei livelli delle riserve idriche. Dal punto di vista delle infrastrutture in Italia, secondo i dati pubblicati dall'ISTAT, si hanno perdite che ammontano circa a 44 metri cubi di acqua per km di rete, valore che raggiunge i 100 metri cubi in alcuni comuni del sud e ciò è dovuto sia alle condizioni degli impianti sia al comportamento umano visto che molta acqua viene sprecata. In percentuale le perdite raggiungono valori del 37,3% che per arrivare fino al 45% nelle situazioni peggiori. Questi dati mostrano che l'Italia è tra i primi tre Paesi per spreco di acqua in Europa [34]. Nell'estate del 2022 si è vissuto uno dei periodi peggiori per quanto concerne le riserve di acqua disponibili, tanto che alcune regioni hanno attivato lo stato di emergenza. Tra le varie opzioni disponibili per cercare di arginare il problema dell'approvvigionamento idrico bisogna sicuramente puntare su soluzioni che riducano i consumi di acqua potabile, come irrigazioni a goccia o sistemi di scarico che possano funzionare con acque non depurate.

3.3- Processi per il trattamento delle acque reflue

Molte delle attività umane che tutti i giorni vengono svolte producono acque di scarico, chiamate reflui, che devono essere trattate prima di poter essere rilasciate in ambiente essendo caratterizzate da una concentrazione di sostanze inquinanti che terreni, fiumi e mari non sono in grado di depurare in modo sufficiente ad evitare danni all'ecosistema. L'acqua di scarto può essere divisa in due macrogruppi:

- acque reflue urbane, ovvero tutte quelle acque provenienti da attività domestiche, da fenomeni meteorologici e quelle utilizzate per la pulizia delle strade;

- acque reflue industriali che derivano dagli scarichi di attività industriali e possono contenere differenti concentrazioni di inquinanti a seconda del tipo di processo per cui sono state utilizzate.

Le acque reflue possono essere catalogate in base alla determinazione di una serie di parametri fisici, chimici e biologici a seconda di cosa è importante valutare. Dal punto di vista fisico si analizzano: la temperatura, la conducibilità elettrica che si correla al valore del residuo fisso poiché una maggiore concentrazione delle sostanze disciolte determinano una maggiore conducibilità elettrica, i solidi sospesi, il colore, e l'odore; dal punto di vista chimico i valori che si prendono in considerazione sono il pH, l'alcalinità che fornisce un'indicazione della somma di tutte le basi, COD o BOD, che permettono di valutare la quantità di sostanze inquinanti organiche ed inorganiche presenti nell'acqua, TOC utile per monitorare la quantità dei contaminanti organici disciolti o in sospensione, l'azoto, il fosforo, oli e grassi, oli minerali, tensioattivi, sostanze tossiche, ossigeno disciolto. I parametri biologici che si tengono in considerazione sono i coliformi totali, i coliformi fecali, gli streptococchi fecali, l'escherichia coli e le salmonelle.

Le acque reflue, come già accennato precedentemente, non possono essere rilasciate in ambiente senza previo trattamento di depurazione che eviti di causare danni all'ecosistema. Per questo motivo si realizzano dei processi atti a limitare le sostanze inquinanti presenti nei reflui. La direttiva sulle acque 2000/60/CE istituisce un quadro per l'azione comunitaria in materia di acque superficiali, di transizione, costiere e sotterranee, con scopi che riguardano sia il profilo ambientale che quello più prettamente economico e sociale della gestione della risorsa. Gli obiettivi presenti all'interno della Direttiva sono:

- prevenire il deterioramento, proteggere e migliorare lo stato degli ecosistemi acquatici e degli ecosistemi terrestri dipendenti;
- assicurare un utilizzo idrico sostenibile a lungo termine;
- perseguire la graduale riduzione e arresto degli scarichi di sostanze inquinanti;
- assicurare la graduale riduzione dell'inquinamento delle acque sotterranee impedendone anche l'aumento;
- contribuire a mitigare gli effetti dell'inondazione e della siccità;

- riconoscere ai servizi idrici il giusto prezzo attraverso l'introduzione di principi dell'analisi economica.

Con questa direttiva, per la prima volta, si segue un approccio basato sul principio fondante che l'acqua non è un prodotto commerciale ma un patrimonio che va protetto, difeso e trattato come tale [35]. Il recepimento della direttiva all'interno dell'ordinamento nazionale è avvenuto attraverso il *decreto legislativo n° 152 del 2006*, il quale tratta la questione degli scarichi delle acque reflue, evidenziando la concentrazione massima di una determinata sostanza nel refluo da scaricare a seconda del sito di scarico, che può essere la rete fognaria, il sottosuolo, le acque superficiali. Per rispettare i valori previsti dal decreto si eseguono dei processi divisi in più stadi, ognuno dei quali si occupa di una funzione ben specifica. I vari steps a cui viene sottoposta l'acqua reflua si dividono in pretrattamenti, trattamenti primari, trattamenti secondari e trattamenti terziari, dove quelli primari generalmente si riferiscono a processi fisici, quelli secondari a processi chimici e biologici, mentre i terziari ad una combinazione dei tre. In figura 3.1 è visualizzabile schematizzato l'intero processo.

In conclusione, i trattamenti primari provvedono a rimuovere i solidi sospesi totali (TSS)

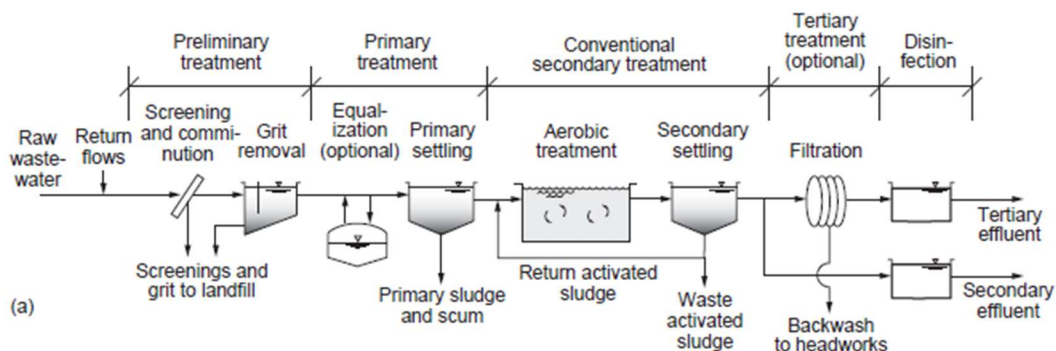


Figura 3.1 Fasi trattamento acque reflue [36]

principalmente di natura organica; i trattamenti secondari si occupano di abbattere le sostanze organiche e di rimuovere i solidi non sedimentabili e quindi non separabili con processo fisico; i trattamenti terziari hanno lo scopo di ridurre la presenza di metalli pesanti, azoto, fosforo e tutte quelle sostanze che nel processo secondario non sono state abbattute a sufficienza.

3.3.1- Trattamenti primari

I trattamenti primari delle acque reflue sono dei processi fisici che hanno lo scopo di rimuovere le sostanze sedimentabili e biologiche; solitamente questi processi prevedono la grigliatura, la dissabbiatura, la sgrassatura e la sedimentazione primaria:

- Grigliatura: caratterizzata da un'operazione di filtrazione meccanica grossolana con lo scopo di trattenere i solidi di dimensioni maggiori, sia sedimentabili che non. Questo processo è importante per evitare che si creino ostruzioni nelle tubature, giranti, alberi, oltre che a mantenere un'efficienza elevata nei successivi stadi della filtrazione. In questo processo l'acqua passa attraverso una griglia che può avere le aperture di dimensioni differenti, andando da grossolana (30-60 mm), passando per quella fine (15-25 mm) fino alla setacciatura (1-3 mm). In figura 3.2, figura 3.3 e figura 3.4 vediamo le tre tipologie.



Figura 3.2 Grigliatura grossolana



Figura 3.3 Grigliatura fine



Figura 3.4 Setacciatura

- Dissabbiatura: è un trattamento meccanico che elimina materiali inorganici di diametro compreso tra 0,2 mm e 2,5 mm sospesi nel refluo. Anche questo processo è importante per evitare che ci siano abrasioni ai vari macchinari e tubature. Il principio di funzionamento si basa sullo sfruttamento della forza di gravità che permette l'eliminazione dei solidi con peso specifico maggiore di quello dell'acqua che andranno a depositarsi sul fondo della vasca, chiamata dissabbiatore. Questa

vasca viene quindi attraversata dall'acqua reflua ad una velocità normalmente compresa tra 20-30 cm/s in grado di provocare la decantazione dei materiali solidi [37]. In figura 3.5 è rappresentato uno schema del dissabbiatore;

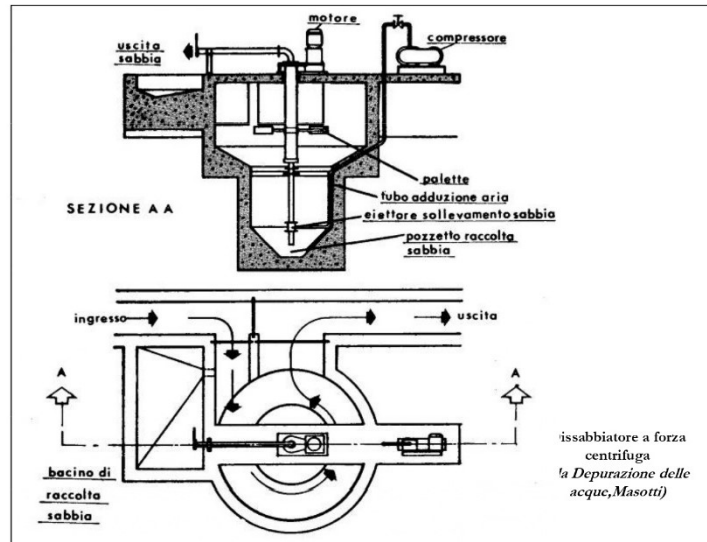


Figura 3.5 Schema Dissabbiatore [38]

- Sgrassatura: processo che avviene a valle di griglie e dissabbiatori; esso viene utilizzato per recuperare oli e grassi nei reflui per poterli poi riutilizzare. In questo caso, si sfrutta la proprietà del peso specifico che risulta essere inferiore a quello dell'acqua per cui gli oli ed i grassi tendono a rimanere in superficie. L'importanza di separare gli oli ed i grassi dall'acqua risiede nel fatto che queste sostanze possono creare dei film oleosi che ricoprono le eventuali sostanze da ossidare e quindi rendendo il sistema di depurazione meno efficiente. Inoltre, se non eliminate, potrebbero portare alla formazione di schiume ed emulsioni di difficile abbattimento [39]. La fase di sgrassatura solitamente avviene nella stessa vasca della dissabbiatura come risulta evidente dalla figura 3.6;

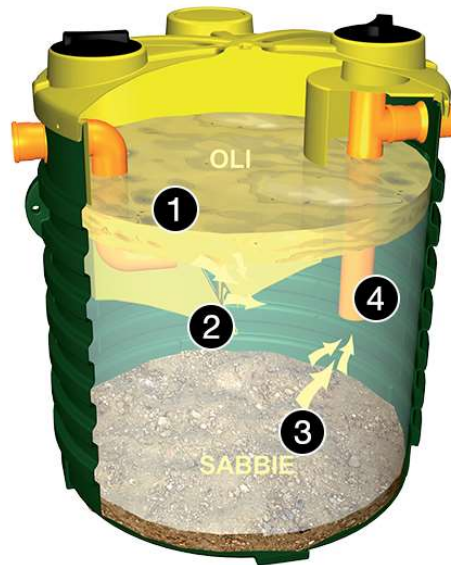


Figura 3.6 Schema vasca dissabbiatore-sgrassatore [40]

- Sedimentazione primaria: vasche all'interno delle quali si realizza la decantazione per separazione dei solidi sospesi che garantisce una riduzione del 10% di azoto, del 10% di fosforo e del 30% del BOD₅, parametro che esprime la quantità di ossigeno necessaria per l'ossidazione di alcune sostanze presenti nell'acqua da parte di microrganismi aerobici e, quindi, una misura indiretta della quantità di sostanze organiche presenti. I sedimentatori sono di forma circolare e non molto profondi (1,8 m), solitamente garantiscono un tempo di permanenza dell'acqua compreso tra 1 e 3 ore. In figura 3.7 è rappresentato uno schema della vasca.

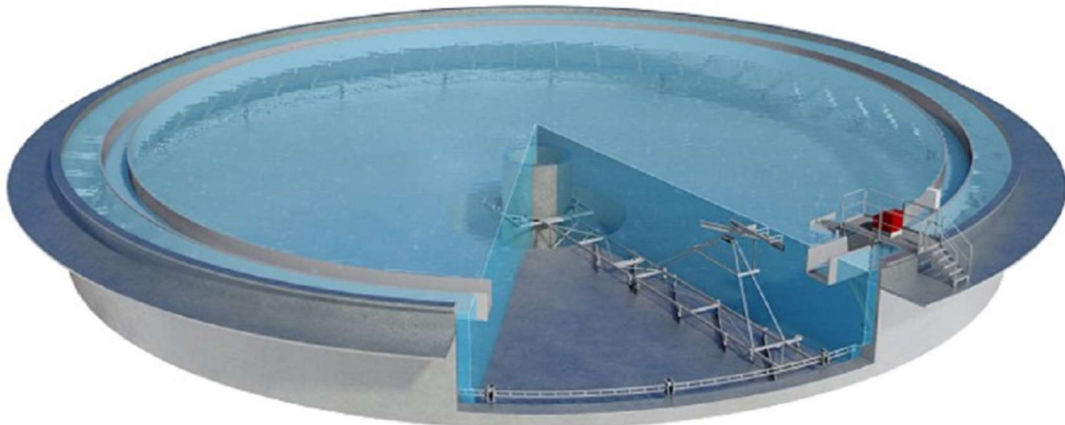


Figura 3.7 Schema sedimentazione primaria [41]

3.3.2- Trattamenti secondari

Lo scopo dei processi di filtrazione secondari è quello di rimuovere le sostanze organiche biodegradabili e i solidi in forma colloidale, non sedimentabili e quindi non separabili con trattamenti di tipo fisico [42]. I processi che normalmente rientrano in questa categoria si dividono in anaerobici ed aerobici, dei quali i primi sono i più utilizzati:

- **Digestione anaerobica:** le sostanze organiche vengono degradate attraverso l'azione di microrganismi che operano in condizioni di assenza di ossigeno libero, ovvero un trattamento di fermentazione. Questo processo può essere diviso in quattro fasi: idrolisi, in cui le molecole organiche si scindono andando a formare composti più semplici; acidogenesi, che realizza un'ulteriore scissione delle molecole; acetogenesi che realizza una digestione delle molecole semplici precedentemente formate; metanogenesi che è la fase in cui si produce metano, acqua e biossido di carbonio [43]. Il processo avviene all'interno di un reattore biologico chiamato filtro percolatore. In figura 3.8 viene mostrato uno schema del reattore in cui avviene il processo;

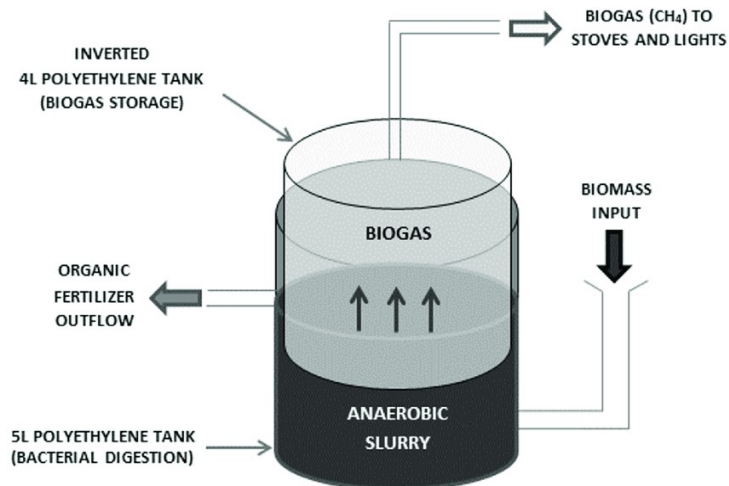


Figura 3.8 Reattore anaerobico [44]

- Digestione aerobica: la materia organica viene consumata da batteri che operano in presenza di ossigeno, che permettono l'eliminazione del carico organico e dell'azoto, portando principalmente alla formazione di anidride carbonica e acqua. Questo trattamento, denominato a fanghi attivi, viene svolto all'interno di un reattore biologico. L'ossigeno necessario per far avvenire il processo viene fornito da un sistema di aerazione, meccanico e ad insufflamento [45], che lo convoglia all'interno della vasca. La figura 3.9 mostra uno schema della vasca aerobica.

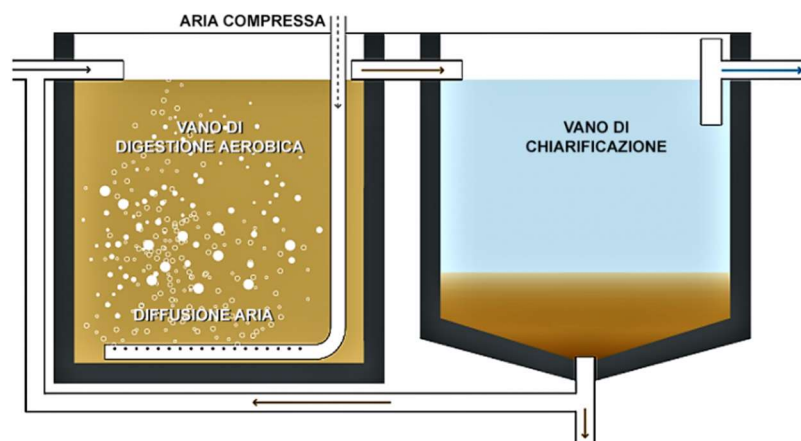


Figura 3.9 Depuratore a fanghi attivi [45]

3.3.3- Trattamenti terziari

I trattamenti terziari vengono effettuati per migliorare la qualità dell'acqua ottenuta nel processo secondario, in particolare riducendo fosforo, azoto e metalli pesanti, oltre che le

sostanze con tempi di biodegradabilità elevati e quindi che non possono essere eliminati attraverso il lavoro dei microrganismi. Generalmente sono costituiti da sistemi di filtrazione in pressione o per gravità. I processi che intervengono in questa fase sono molteplici e l'applicazione o meno di uno di questi dipende da quale obiettivo di purezza dell'acqua bisogna raggiungere. I principali trattamenti che si possono realizzare sono: elettrodialisi, adsorbimento, microfiltrazione, ultrafiltrazione, nanofiltrazione, osmosi inversa; successivamente a questi trattamenti spesso si realizzano anche dei processi di sterilizzazione e disinfezione attraverso raggi ultravioletti o cloro.

3.3.3.1- Adsorbimento

Il trattamento di adsorbimento viene utilizzato per rimuovere sostanze in soluzione attraverso l'accumulo di queste sostanze sulla superficie di un condensato. La sostanza che viene rimossa dalla fase liquida all'interfaccia si chiama adsorbito; l'adsorbente è il condensato solido, liquido, o aeriforme in cui l'adsorbito si accumula.

Lo scopo di questo processo è quello di rimuovere costituenti organici refrattari e costituenti inorganici come azoto, metalli pesanti e solfuri. In condizioni ottimali il COD può essere ridotto fino a 10 mg/l. In alcuni casi questo trattamento può anche essere usato per controllare i precursori che potrebbero formare composti tossici durante la disinfezione [36].

I principali adsorbenti che vengono utilizzati in questo trattamento sono il carbone attivo, alluminia, resine e polimeri, argilla e la scelta tra i vari adsorbimenti dipende da che sostanze bisogna adsorbire. Il più comune tra quelli elencati è il carbone attivo perché è relativamente economico. Il processo di adsorbimento si realizza in almeno tre steps: macrotrasporto in cui gli adsorbibili raggiungono l'adsorbente, microtrasporto in cui si ha la diffusione attraverso

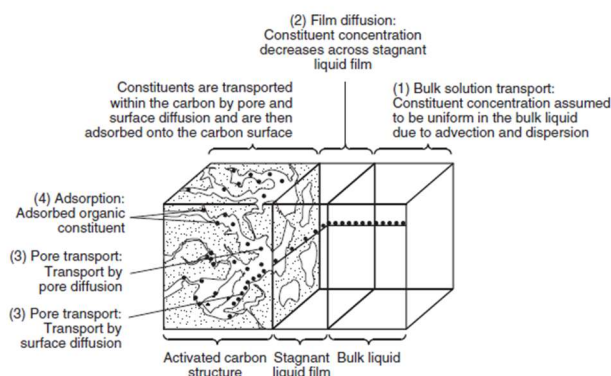


Figura 3.10 Sketch adsorbimento costituente organico [36]

i pori, adsorbimento in cui gli adsorbibili vengono agganciati nel sito di adsorbimento. Nell'ultima fase quindi, il materiale da essere adsorbito si attacca all'adsorbente in una zona di adsorbimento. In figura 3.10 è rappresentato uno schema dell'adsorbimento.

Data la presenza di vari steps in serie durante il processo, è chiaro che la velocità con cui si realizza la filtrazione è limitata dallo step più lento. La quantità di adsorbito che può essere sottratto dall'adsorbente dipende sia dalle caratteristiche e concentrazione dell'adsorbito che dalla temperatura. Generalmente il totale del materiale adsorbito è determinato in funzione della concentrazione a temperatura costante, con la relativa curva che viene chiamata adsorbimento isoterma. In figura 3.11 viene mostrato l'andamento della curva, in cui sull'asse x è rappresentata la concentrazione residua, mentre sulle ordinate il totale dei costituenti adsorbiti per grammo di carbone, l'adsorbente di questo esempio.

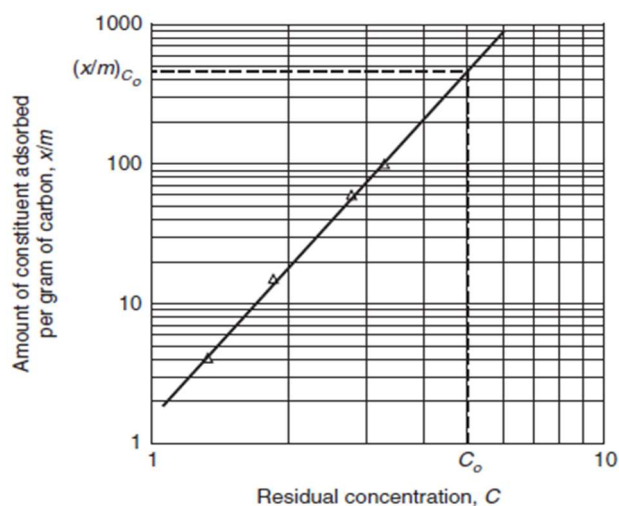


Figura 3.11 Isoterma di adsorbimento [36]

3.3.3.2- Processi a membrana

I trattamenti terziari che verranno trattati in questo paragrafo e nei successivi riguardano processi di filtraggio che prevedono l'utilizzo di membrane che permettono di separare l'acqua dai costituenti disciolti in essa, i quali possono avere dimensioni anche di 0,0001 μm . La membrana ha il compito di fungere da barriera selettiva in grado di permettere il passaggio di alcuni costituenti e di bloccarne altri [36].

Nella trattazione di questo argomento è necessario fare un'introduzione terminologica generale. L'acqua che viene fornita al sistema è detta acqua di alimentazione, il liquido che è passato attraverso la membrana è il permeato, mentre la porzione di acqua bloccata viene chiamata ritentato o concentrato. Le membrane possono essere realizzate in modi differenti e le principali tipologie ad oggi utilizzate sono le tubolari, quelle a fibra cava e quelle a spirale, come si può vedere in figura 3.12

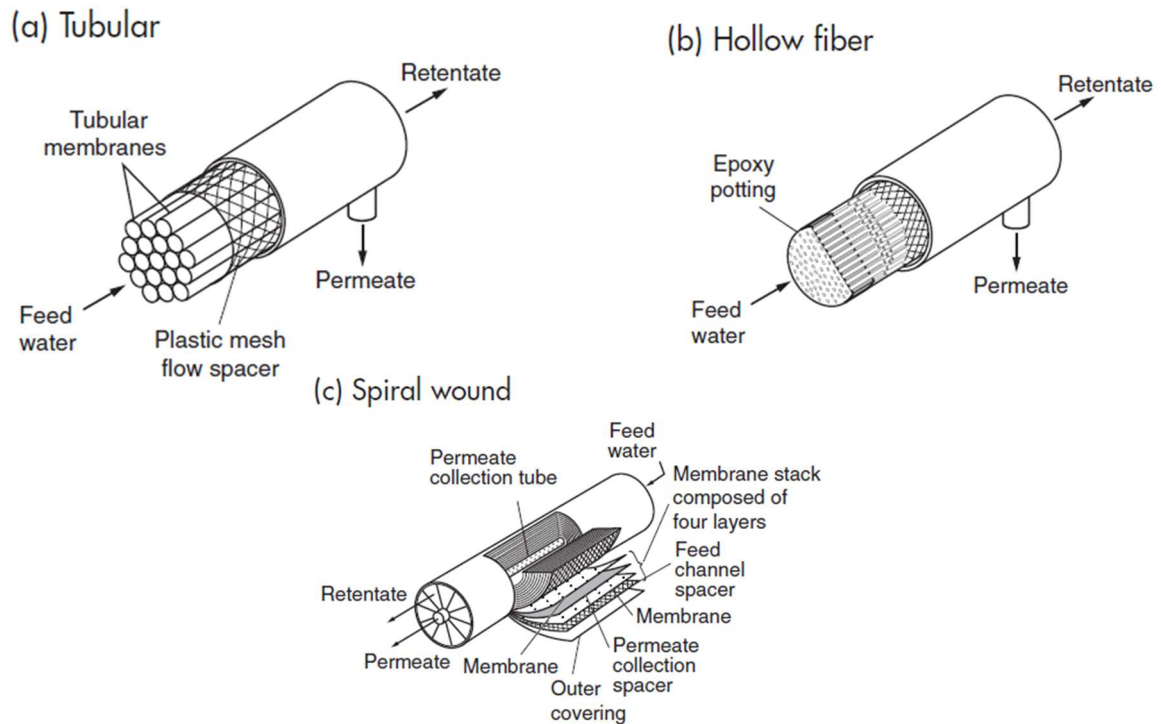


Figura 3.12 Tipologie di membrane, tubolari (a), fibre cave (b), spirale (c) [36]

La maggior parte delle membrane commerciali prodotte sono quelle tubolari o a fibra cava ed in generale le membrane possono essere simmetriche, asimmetriche e a film sottile composito: le simmetriche possono variare da microporose a nonporose; quelle asimmetriche sono formate da uno strato molto sottile ed uno strato poroso più spesso che è in grado di permettere un flusso molto elevato; le membrane a film sottile sono realizzate legando uno strato molto sottile di poliammide, acetato di cellulosa o altri strati attivi, con un substrato poroso più spesso che garantisce stabilità. Tipicamente, le membrane utilizzate per processi di filtrazione di acqua reflua sono realizzate con materiale organico, anche se in alcuni casi si trovano membrane ceramiche.

In questi trattamenti a membrana è importante tenere in considerazione due fenomeni che possono causare problemi importanti durante la fase di lavoro: il fouling, ovvero l'accumulo

dei costituenti sulla membrana, e lo scaling che riguarda la formazione di incrostazioni dovute alla presenza di sali poco solubili, come carbonati, idrossidi, solfati e fosfati. Il fouling può manifestarsi in quattro forme differenti: fouling da particolato, fouling organico, fouling biologico e fouling dovuto alla precipitazione di sali inorganici [36]. Questo fenomeno dipende dalle caratteristiche fisiche, chimiche e biologiche dell'acqua in ingresso. Quando le performance del sistema diventano troppo basse è necessario procedere con particolari procedure di pulizia, che normalmente vengono effettuate tra le due e le quattro volte l'anno. Lo scaling deve essere tenuto sotto controllo cercando di evitare la formazione di carbonato di calcio e solfato. Per il fenomeno di scaling l'acqua può essere divisa in tre categorie in base alla capacità o meno di disciogliere i sali: sottosatura, bilanciata e sovrasatura. Per evitare che si generi il problema dello scaling bisognerebbe avere un prodotto ionico non superiore all'80% del valore del prodotto di solubilità [46].

3.3.3.3- Elettrodialisi

L'elettrodialisi è un processo che viene realizzato con lo scopo di allontanare i sali dalle soluzioni applicando in modo alternato membrane cationiche e anioniche all'interno di una vasca in modo da consentire il passaggio solo degli ioni positivi, come sodio e potassio, e di quelli negativi, come fosfato e cloruri. Questo trattamento viene condotto all'interno di reattori chiamati celle di elettrodialisi in cui viene applicata una corrente continua con un certo differenziale di modo che gli ioni positivi attraversino la membrana cationica, mentre quelli negativi la membrana anionica. Terminato il processo si avranno zone dissalate e zone arricchite o di cationi o di anioni. In figura 3.13 è possibile visualizzare uno schema della cella di elettrodialisi (a) ed un esempio della migrazione degli ioni attraverso le membrane (b)

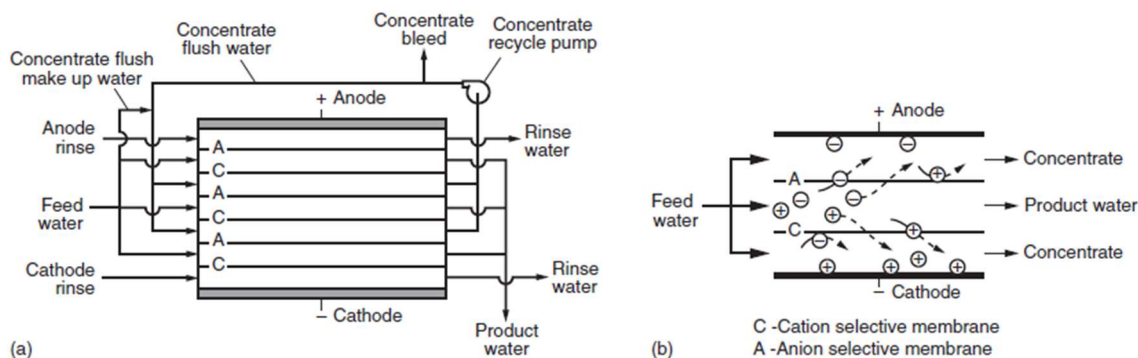


Figura 3.13 Cella di elettrodialisi (a) e migrazione degli ioni (b) [36]

(b). Come è possibile notare in figura 3.13 (a), il catodo e l'anodo sono posti all'estremità opposte della cella; quando viene applicato il voltaggio, il potenziale rappresenta la forza che guida gli ioni, con le membrane che formano delle barriere nei confronti degli ioni di carica opposta. La forza che guida il processo è elettromotrice, con le membrane che fungono da selettori di ioni. Il fatto di prevedere una forza elettromotrice necessita una richiesta maggiore di energia rispetto agli altri trattamenti, tanto che il consumo si aggira tra 1,1 e 2,2 kWh/m³.

Questo processo è influenzato da vari fattori, tra cui la temperatura dell'acqua in ingresso, il totale della corrente che passa nella cella, i tipi di ioni e la quantità totale, la permeabilità delle membrane, potenziali problematiche di fouling e scaling dell'acqua in ingresso.

Il consumo energetico dell'elettrodialisi è dovuto alla potenza che bisogna impiegare per permettere il trasferimento degli ioni attraverso le membrane, oltre che per il pompaggio dell'acqua nel sistema.

Una singola cella, in base alle caratteristiche dell'acqua in ingresso, è in grado di rimuovere tra il 25% e il 60% di TDS; se si richiedono valori di filtrazione più elevati è necessario procedere sfruttando più celle posizionate in serie.

La vita media delle membrane si aggira intorno ai 10 anni prima di essere sostituite, ma con una pulizia frequente, si può estendere la vita delle membrane, oltre che migliorare la qualità dei prodotti e diminuire il consumo energetico [36].

3.3.3.4- Microfiltrazione e Ultrafiltrazione

La microfiltrazione è un processo che viene utilizzato quando si ha la necessità di rimuovere materiali come sabbia, fango, argilla, alghe ed alcune specie batteriche. Molto spesso la microfiltrazione viene anche usata come pretrattamento di processi maggiormente selettivi come l'osmosi inversa. Le membrane che vengono utilizzate in questo trattamento sono le più presenti nel mercato ed anche le più economiche. Dal punto di vista delle proprietà della membrana, nella microfiltrazione si ha una percentuale di permeato tra 85% e 95%, mentre l'energia necessaria per il processo è compresa tra 0,2 kWh/m³ e 0,3 kWh/m³ (assumendo un valore di TDS compreso tra 800 mg/l e 1200 mg/l) [36].

Le membrane per l'ultrafiltrazione sono utilizzate per le stesse applicazioni della microfiltrazione; alcune membrane che presentano dei pori più piccoli possono essere in grado di rimuovere composti disciolti con peso molecolare elevato, come i colloidi, le proteine ed i carboidrati. La distinzione più importante tra microfiltrazione e ultrafiltrazione è che quest'ultima può essere utilizzata anche per la rimozione dei virus, mentre la microfiltrazione no. Tipicamente l'ultrafiltrazione viene impiegata in applicazioni industriali per la produzione di acqua di risciacquo ad elevata purezza, poiché quella che viene sfruttata in queste casistiche risulta fortemente inquinata. Un altro impiego importante di questa tecnologia è quello di pretrattamento al processo di osmosi inversa perché in questo modo è possibile preservare maggiormente la membrana RO dai problemi di fouling. Dal punto di vista delle proprietà della membrana, nell'ultrafiltrazione si hanno sostanzialmente gli stessi valori della microfiltrazione, sia per quanto riguarda il consumo, sia per la percentuale di permeato [36].

3.3.3.5- Nanofiltrazione ed Osmosi inversa

La nanofiltrazione è un trattamento a membrana che viene usato per rimuovere sostanze colloidali disciolte attraverso un mezzo solido impermeabile con pori che misurano circa 0,001 μm . Rispetto a nanofiltrazione ed ultrafiltrazione, in questo caso la pressione richiesta è maggiore anche se non elevata. Questa proprietà si riversa anche sul consumo energetico che per la nanofiltrazione si aggira intorno ai 0,4-0,5 kWh/m^3 , con un permeato leggermente inferiore a quello dei processi precedentemente descritti [36]. Attraverso la nanofiltrazione è possibile rimuovere cisti, batteri e virus, ridurre la durezza, ma è bene prestare attenzione alla corrosività dell'acqua prodotta poiché la membrana è in grado di rimuovere l'alcalinità del fluido [47]. La filtrazione è ad un livello molto elevato, tanto che i requisiti di disinfezione vengono minimizzati e l'acqua raggiunge valori di purezza tali da poter essere utilizzata anche nei processi più stringenti dal punto di vista della qualità del fluido. La percentuale di rimozione di ioni monovalenti, come cloruri e sodio è molto ampio, tra il 50% e 90%, e dipende dal materiale e dal tipo di membrana utilizzata. La membrana nella nanofiltrazione è meno soggetta a problemi di fouling e scaling rispetto all'osmosi inversa, e per questo motivo spesso viene posta come pretrattamento al processo di osmosi inversa.

L'osmosi inversa (RO) è un trattamento terziario usato principalmente per la dissalazione dell'acqua. Dal punto di vista della depurazione delle acque reflue, la RO è utilizzata per rimuovere i sali disciolti che non sono stati rimossi dai processi precedenti. La membrana che viene impiegata nell'osmosi inversa è in grado di bloccare gli ioni ma necessita di pressioni molto elevate al fine di ottenere acqua deionizzata. Generalmente l'osmosi inversa permette di ottenere una percentuale tra 80% e 85% di permeato con una concentrazione di TDS non superiore a 1200 mg/l, mentre con concentrazioni intorno a 35000 mg/l (paragonabile ad acqua di mare) la percentuale scende al 30-50%. L'energia che viene consumata durante il processo varia tra 0,5-0,65 kWh/m³ per bassi livelli di TDS, e 9-12 kWh/m³ quando si usa acqua con elevati valori di TDS [36]. Data la necessità di produrre una pressione molto elevata, si cerca di recuperare energia durante il processo attraverso dei dispositivi in grado di immagazzinare energia dal ritentato e di trasferirla all'acqua di alimentazione per ridurre l'energia totale necessaria nel trattamento. I dispositivi che vengono utilizzati per questo scopo possono sfruttare principi diversi: recupero di energia isobarico, turbocompressore idraulico, amplificatore di pressione, turbina Pelton. La turbina Pelton è collegata al motore che muove la pompa adibita alla pressurizzazione dell'acqua di alimentazione; il turbocompressore idraulico è usato quando si ha la girante della pompa montata sullo stesso albero della turbina, mentre il motore non è presente. I dispositivi isobarici sfruttano il principio della camera isobarica per trasferire l'energia da un flusso ad alta pressione, in questo caso il liquido di scarto, verso l'acqua di alimentazione a bassa pressione. L'efficienza di tutte queste tecniche appena descritte risulta essere bassa a causa della relativa bassa pressione dell'acqua di alimentazione usata nell'osmosi inversa; in particolare con la turbina Pelton si hanno recuperi di energia tra il 25% e il 45%, mentre per i dispositivi isobarici il range varia tra il 45% e il 65%. In generale, la riduzione totale di energia si attesta tra il 6% e il 12% per il trattamento delle acque reflue, mentre per la desalinizzazione si può arrivare anche al 75%. In figura 3.14 vediamo due esempi per il recupero di energia [36].

Ultimamente si stanno investigando delle tipologie di osmosi che sfruttano la naturale pressione osmotica invece di quella inversa e per questo motivo sono chiamate osmosi dirette. In questo tipo di trattamento, l'acqua di alimentazione permea attraverso la membrana per diluire una soluzione maggiormente concentrata, chiamata *draw solution* in

termini inglesi. La pressione osmotica della draw solution deve essere maggiore di quella dell'acqua di alimentazione. I vantaggi riscontrati in fase sperimentale dell'osmosi diretta includono una richiesta di pressione minima ed un alto livello di bloccaggio di una grande varietà di costituenti da parte della membrana. Sembrerebbe inoltre, che questa tecnologia sia meno soggetta a fenomeni di clogging, ovvero l'intasamento della membrana, anche se ancora bisogna fare molta ricerca a riguardo [36].

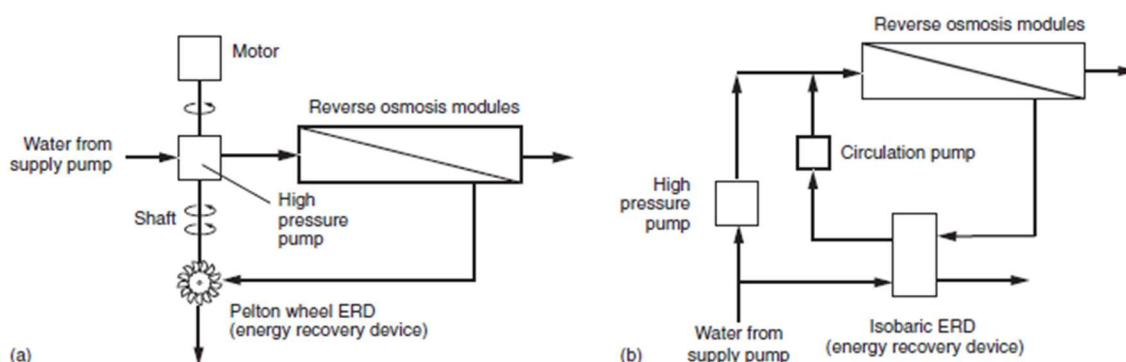


Figura 3.14 Osmosi inversa con recupero di energia con turbina Pelton (a), con dispositivo isobarico (b) [36]

3.4- Processi per lo smaltimento del concentrato

Uno dei problemi principali da tenere in considerazione durante la depurazione delle acque reflue riguarda il concentrato da smaltire poiché è caratterizzato da una grande quantità di metalli pesanti, microrganismi, molecole organiche e da un'elevata durezza, se rilasciato in ambiente senza le dovute attenzioni, potrebbe creare problematiche all'ecosistema [36]. Come già citato nella sezione 3.3 in Italia si fa riferimento al decreto legislativo n° 152 del 2006 per quanto riguarda la regolamentazione degli scarichi. Nell'allegato 5 del d.lgs. sono presenti delle tabelle che mostrano i limiti massimi dei vari parametri presi in considerazione riguardanti le acque di scarico. Le prime due tabelle, mostrate in figura 3.15 e 3.16, si riferiscono alle acque reflue urbane da scaricare in un corpo idrico superficiale o in aree sensibili; la tabella n° 3, in figura 3.17 si riferisce agli scarichi industriali da versare in corpo

Potenzialità impianto in A.E. (abitanti equivalenti)	2.000 - 10.000		> 10.000	
	Concentrazione	% di riduzione	Concentrazione	% di riduzione
Parametri (media giornaliera) [1]				
BOD5 (senza nitrificazione) mg/L [2]	≤ 25	70-90 [5]	≤ 25	80
COD mg/L [3]	≤ 125	75	≤ 125	75
Solidi Sospesi mg/L [4]	≤ 35 [5]	90 [5]	≤ 35	90

Figura 3.15 Limiti di emissione per gli impianti di acque reflue urbane

Analisi acqua da fornire all'elettrolizzatore

Parametri (media annua)	Carico generato dall'agglomerato in A.E.			
	10.000 - 100.000		> 100.000	
	Concentrazione	% riduzione di	Concentrazione	% riduzione di
Fosforo totale (P mg/L) [1]	≤ 2	80	≤ 1	80
Azoto totale (N mg/L) [2] [3]	≤ 15	70-80	≤ 10	70-80

Figura 3.16 Limiti di emissione per gli impianti di acque reflue urbane recapitanti in aree sensibili

idrico superficiale e in fogna; in figura 3.18 la tabella n° 4 invece presenta i limiti per le

Numero parametro	PARAMETRI	unità di misura	Scarico in acque superficiali	Scarico in rete fognaria (*)
1	pH	5,5-9,5	5,5-9,5	
2	Temperatura	°C	[1]	[1]
3	colore		non percettibile con diluizione 1:20	non percettibile con diluizione 1:40
4	odore		non deve essere causa di molestie	non deve essere causa di molestie
5	materiali grossolani		assenti	assenti
6	Solidi speciali totali [2][2-bis]	mg/L	≤80	≤200
7	BOD5 (come O2) [2]	mg/L	≤40	≤250
8	COD (come O2) [2]	mg/L	≤160	≤500
9	Alluminio	mg/L	≤1	≤2,0
10	Arsenico	mg/L	≤0,5	≤0,5
11	Bario	mg/L	≤20	-
12	Boro	mg/L	≤2	≤4
13	Cadmio	mg/L	≤0,02	≤0,02
14	Cromo totale	mg/L	≤2	≤4
15	Cromo VI	mg/L	≤0,2	≤020
16	Ferro	mg/L	≤2	≤4
17	Manganese	mg/L	≤2	≤4
18	Mercurio	mg/L	≤0,005	≤0,005
19	Nichel	mg/L	≤2	≤4
20	Piombo	mg/L	≤0,2	≤0,3
21	Rame	mg/L	≤0,1	≤0,4
22	Selenio	mg/L	≤0,03	≤0,03
23	Stagno	mg/L	≤10	
24	Zinco	mg/L	≤0,5	≤1,0
25	Cianuri totali (CN)	mg/L	≤0,5	≤1,0
26	Cloro attivo libero	mg/L	≤0,2	≤0,3

Figura 3.17 Valori limiti di emissione in acque superficiali e in fognatura

Analisi acqua da fornire all'elettrolizzatore

acque sia urbane che industriali da scaricare su suolo.

		unità di misura	(il valore della concentrazione deve essere minore o uguale a quello indicato)
1	pH		6-8
2	SAR		10
3	Materiali grossolani	-	assenti
4	Solidi sospesi totali	mg/L	25
5	BOD5	mgO ₂ /L	20
6	COD	mgO ₂ /L	100
7	Azoto totale	mg N/L	15
8	Fosforo totale	mg P/L	2
9	Tensioattivi totali	mg/L	0,5
10	Alluminio	mg/L	1
11	Berillio	mg/L	0,1
12	Arsenico	mg/L	0,05
13	Bario	mg/L	10
14	Boro	mg/L	0,5
15	Cromo totale	mg/L	1
16	Ferro	mg/L	2
17	Manganese	mg/L	0,2
18	Nichel	mg/L	0,2
19	Piombo	mg/L	0,1
20	Rame	mg/L	0,1
21	Selenio	mg/L	0,002
22	Stagno	mg/L	3
23	Vanadio	mg/L	0,1
24	Zinco	mg/L	0,5
25	Solfuri	mgH ₂ S/L	0,5
26	Solfiti	mgSO ₃ /L	0,5
27	Solfati	mgSO ₄ /L	500
28	Cloro attivo	mg/L	0,2
29	Cloruri	mgCl/L	200
30	Fluoruri	mgF/L	1
31	Fenoli totali	mg/L	0,1

Figura 3.18 Limiti di emissione per le acque reflue urbane ed industriali che recapitano sul suolo

Gli scarichi di impianti di piccole dimensioni (inferiori a 2000 AE) hanno limiti meno restrittivi allo scarico e, comunque, sanciti dai diversi Piani di Tutela delle Acque. Diversamente, gli impianti di maggiori dimensioni hanno la necessità di rispettare i limiti della 152/06. Per valutare la qualità e la quantità del ritentato prodotto dai trattamenti a membrana si può usare una formula semplificata:

$$C_r = \frac{(Q_f C_f - Q_p C_p)}{Q_r} \quad [3.4]$$

dove:

C_r = concentrazione ritentato

Q_f = portata acqua di alimentazione

C_f = concentrazione acqua di alimentazione

Q_p = portata permeato

C_p = concentrazione permeato

Q_r = portata ritentato

Utilizzando la formula [3.4] è possibile valutare qual è la concentrazione del ritentato e, quindi, valutare che tipo di post trattamenti è necessario applicare e dove è possibile smaltirlo secondo il decreto legislativo precedentemente citato.

I trattamenti esistenti riguardanti il ritentato sono molteplici, tra i quali si elencano [36]:

- Cristallizzazione: processo in cui i solidi disciolti nel liquido solidificano ottenendo una forma cristallizzata, rendendoli separabili dal solvente;
- Evaporatori solari: l'acqua del ritentato evapora quando viene fornito calore solare, lasciando a terra i solidi precedentemente disciolti in essa;
- Spray dryer: tecnica in grado di trasformare le sospensioni liquide acquose in polveri attraverso un processo detto di atomizzazione;
- Distillazione a membrana: l'acqua viene fatta evaporare, il vapore attraversa una membrana porosa e successivamente condensa in un refrigeratore;
- Osmosi diretta.

Oltre ai trattamenti necessari allo smaltimento del ritentato, esistono anche diverse possibili modalità per eliminare lo scarto del processo.

3.4.1- Scarico in acque superficiali

Una possibile modalità di smaltimento del concentrato è lo scarico in acque superficiali. In questo caso si adottano le misure più stringenti riguardo i contaminanti presenti. La prima cosa che bisogna eseguire è un'analisi dell'acqua in cui si vuole scaricare il ritentato, in modo da capire in che modo effettuare lo scarico senza che ne risenta l'ecosistema. Successivamente, noti i limiti di scarico, si valutano ulteriori fattori, come i costituenti da limitare, la concentrazione dei costituenti limitati, variazioni stagionali permesse per i costituenti, limiti di tossicità per ogni costituente, informazioni riguardanti la portata, la qualità e le specifiche del flusso di ricezione. Questa modalità di smaltimento del ritentato risulta una delle più utilizzate, anche per i bassi costi operativi [48]. Lo scarico in acque di mare invece, pur risultando molto conveniente dal punto di vista economico, viene sfruttato quasi esclusivamente dalle infrastrutture che operano in zone costiere e va, comunque, approfondito rispetto ad aspetti ambientali. Figura 3.19 mostra un esempio di scarico superficiale



Figura 3.19 Scarichi in acque superficiali [49]

3.4.2- Scarico in fogna

Lo scarico in fogna risulta essere anch'esso una delle opzioni più economiche per lo smaltimento del ritentato. La regolamentazione in questo caso è del tutto simile a quella dello scarico in acque superficiali, con il vantaggio in questo caso di poter diluire lo scarto prodotto dal trattamento di depurazione con altri scarti e quindi di limitare i controlli dei costituenti, oltre al fatto di poter sfruttare una struttura già esistente. La questione più importante da tenere in considerazione in questa modalità è che lo scarico può essere effettuato solo se limitato a piccoli flussi verificandone la fattibilità con i vari strumenti



Figura 3.20 Scarico in fogna [50]

regolatori (Piano di Tutela delle Acque regionali e Regolamenti Fognari). In figura 3.20 un'immagine di una classica rete fognaria.

3.4.3- Applicazioni su suolo

L'irrigazione dei campi con il ritentato può essere realizzato in tutti quei terreni in cui sono presenti piante adatte a tollerare concentrazioni molto elevate di sali, come anche le erbe presenti in parchi e prati. In generale il limite massimo di TDS tollerabile dalle piante è

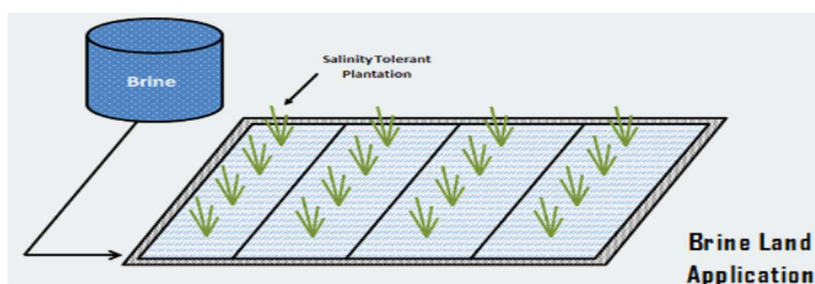


Figura 3.21 Applicazioni terriere [51]

inferiore a 500 mg/l anche se esistono alcune particolari specie, le alofite, che possono essere irrigate con concentrazioni di TDS maggiori di 2000 mg/l. L'utilizzo di questa modalità di smaltimento può generare dei problemi alle acque sotterranee, che potrebbero essere soggette ad un incremento della salinità, mentre le acque marine non vengono influenzate poiché non vi è un collegamento diretto con il ritentato [48]. La scelta di adottare o meno questo metodo dipende da diversi fattori come il clima, la disponibilità delle terre, la domanda di irrigazione e la qualità delle acque sotterranee. La figura 3.21 rappresenta la tecnica appena descritta.

3.4.4- Deep-well injection

La *deep-well injection*, che potremmo tradurre come iniezione in pozzo profondo, prevede di immettere il ritentato nel terreno, attraverso una falda acquifera sotterranea adeguatamente isolata dalle altre falde sopra di essa. Questo metodo può essere usato per qualsiasi taglia di impianto. Il ritentato viene iniettato nel pozzo caratterizzato da numerosi strati di rivestimenti e stuccatura; successivamente si sfruttano rocce porose per contenere il ritentato, mentre argilla ed altre rocce impermeabili vengono usate per ostacolare i contaminanti presenti nel liquido. La profondità a cui normalmente si trova il pozzo varia tra i 500 metri e i 1500 metri in base alle condizioni geologiche del sito di interesse. Per

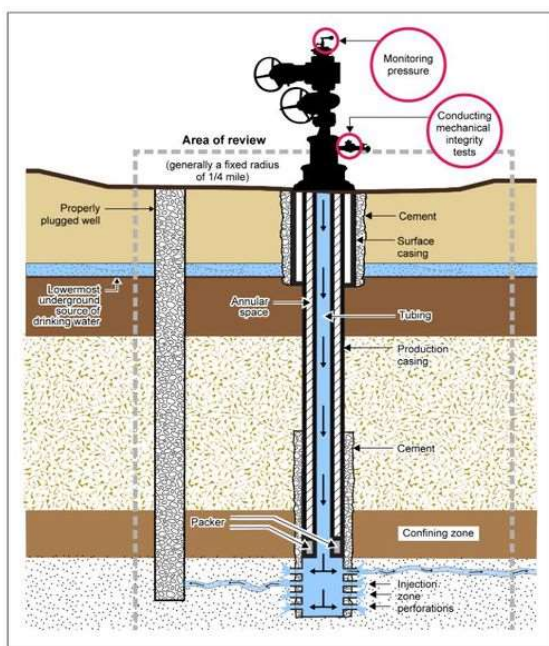


Figura 3.22 Deep-well injection [52]

questa tecnologia si hanno dei costi di investimento molto elevati, quindi, è un metodo da sfruttare solo in assenza di altre possibilità. Inoltre, si potrebbe verificare la contaminazione di acque presenti in falde vicine, insieme a problemi relativi alla possibile sismicità della zona [48]. In figura 3.22 vi è una rappresentazione schematica del metodo.

3.4.5- Stagni di evaporazione

Il ritentato viene immesso in uno stagno e, con un processo molto lento, l'acqua evapora attraverso l'energia diretta del Sole, come è evidente nella figura 3.23 Una volta che tutta l'acqua è evaporata, i minerali precipitano in cristalli di sale che vengono periodicamente

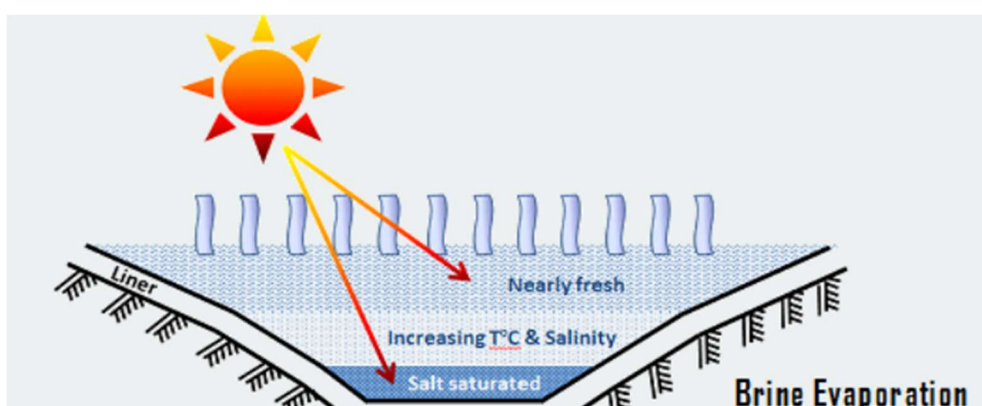


Figura 3.23 Stagni di evaporazione [53]

raccolti ed eliminati. Questa tecnica è stata principalmente adottata in quelle zone fortemente aride dove la presenza di energia solare è elevata. È molto importante proteggere le falde nelle vicinanze dello stagno, cosicché, nel caso in cui ci siano delle perdite di permeato, si potrebbe inquinare fortemente l'ambiente circostante; se il permeato è caratterizzato da alti livelli di metalli si provvede a due stagni allineati. La scelta di questo metodo dipende da vari fattori come le condizioni climatiche, la disponibilità del terreno e la qualità dell'acqua presente nelle falde limitrofe [48].

Le autorizzazioni per lo scarico dei concentrati stanno diventando sempre più restrittive, in particolare riguardo gli ecosistemi, e di conseguenza le tecniche di smaltimento illustrate nei paragrafi 3.4.1, 3.4.2, 3.4.3, 3.4.4, 3.4.5 potrebbero non ottenere il permesso necessario allo scarico. Per le acque superficiali molto spesso bisogna valutare la concentrazione del ritentato e valutare se c'è la possibilità di scarico in fiume o, più raramente, in falda. I concentrati dei trattamenti terziari a membrana per acque reflue sono spesso inviati in linea fanghi e trattati come rifiuti.

CAPITOLO 4

ANALISI ENERGETICA ED ECONOMICA

4.1- Consumi energetici e costi

In questo capitolo ci si concentrerà sull'analisi di ciò che è stato indagato durante il tirocinio. In particolare, si analizzerà la parte energetica che potrebbe influenzare un sistema caratterizzato dall'elettrolizzatore e da tutti quegli impianti necessari alla produzione di idrogeno con acqua reflua come fonte iniziale. Come processo di depurazione dell'acqua per ottenere quella prevista dalla scheda tecnica dell'elettrolizzatore, si è scelto di vertere sul trattamento ad osmosi inversa, in grado di garantire i miglior risultati in termini di filtrazione delle sostanze, come ampiamente illustrato nel capitolo precedente.

Gli elementi fondamentali della filiera sono: depuratore di pretrattamento per l'acqua reflua proveniente da scarichi industriali o civili, trattamento ad osmosi inversa per ottenere acqua demi di tipo 3, elettrolizzatore per la produzione di idrogeno, impianto di post trattamento per il ritentato ottenuto durante il processo a membrana. Figura 4.1 mostra lo schema descritto.

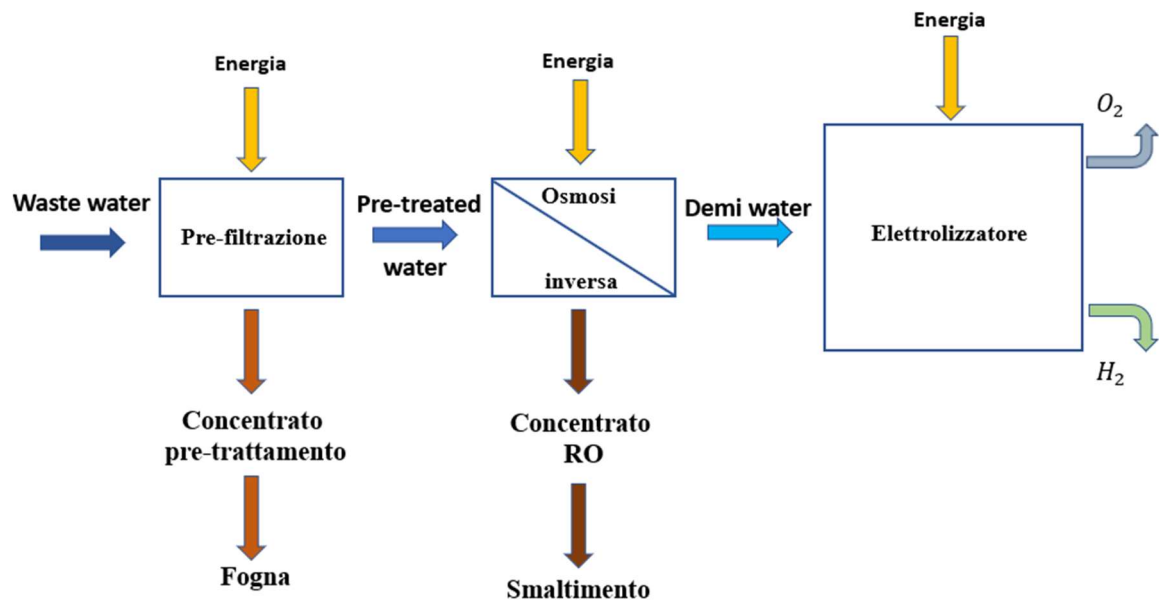


Figura 4.1 Filiera trattamenti acqua

Per analizzare in modo più efficace l'influenza di ogni singolo step si è scelto di procedere a ritroso nella filiera, poiché non è detto che tutti gli elementi precedentemente elencati siano sempre necessari, in particolare riguardo il tipo di acqua che si sceglie di utilizzare a monte del sistema.

La prima situazione che si è presa in considerazione è quella in cui si ha in ingresso un'acqua già di tipo 3, la quale non necessita di particolari trattamenti prima di entrare nell'elettrolizzatore. I parametri elencati in figura 4.2 sono stati presi dalla normativa ASTM D 1193-99. In questo caso è chiaro che non si avrà la necessità di smaltire il ritentato poiché non è stato realizzato alcun processo di filtrazione a monte dell'elettrolizzatore.

	Type I	Type II	Type III	Type IV
Electrical conductivity, max, $\mu\text{S}/\text{cm}$ at 298 K (25°C)	0.056	1.0	0.25	5.0
Electrical resistivity, min, $\text{M}\Omega\text{-cm}$ at 298 K (25°C)	18	1.0	4.0	0.2
pH at 298 K (25°C)	A	A	A	5.0 to 8.0
Total organic carbon (TOC), max, $\mu\text{g}/\text{L}$	50	50	200	no limit
Sodium, max, $\mu\text{g}/\text{L}$	1	5	10	50
Chlorides, max, $\mu\text{g}/\text{L}$	1	5	10	50
Total silica, max, $\mu\text{g}/\text{L}$	3	3	500	no limit
Microbiological contamination—When bacterial levels need to be controlled, reagent grade types should be further classified as follows:				
		Type A	Type B	Type C
Maximum heterotrophic bacteria count		10/1000 mL	10/100 mL	100/10 mL
Endotoxin, EU/ml ^a		<0.03	0.25	not applicable

Figura 4.2 normativa ASTM D 1193-99

Dal punto di vista energetico l'unica tecnologia da considerare è l'elettrolizzatore; si riportano quindi i consumi per kg di idrogeno prodotto che caratterizzano le quattro tipologie di elettrolizzatori descritti nel capitolo 2:

- Elettrolizzatore alcalino (AEL): tra i 50 kWh/kg ed i 70 kWh/kg;
- Elettrolizzatore PEM: tra i 50,5 kWh/kg e gli 84,2 kWh/kg;
- Elettrolizzatore AEM: tra i 53 ed i 58,4 kWh/kg;
- Elettrolizzatore SOEC: tra i 41 kWh/kg ed i 50 kWh/kg.

La richiesta energetica tra i vari tipi di elettrolizzatori è del tutto paragonabile, anche se, per alcuni di essi, in particolare per i PEM, il range è molto ampio. Si prende un valore medio di 54 kWh/kg per poter avere una visualizzazione dei costi per la produzione di idrogeno verde.

Il decreto del 21 settembre 2022, come già scritto nel capitolo 1, stabilisce le condizioni per l'accesso all'agevolazioni sul consumo di energia rinnovabile in impianti per la produzione di idrogeno verde. In questo capitolo, per l'analisi dei costi relativi al consumo di energia elettrica, verrà considerato solamente il caso di acquisto di elettricità e non quello dell'autoproduzione da fonti rinnovabili. Per ricavare i valori di consumo e di costo si ipotizza un elettrolizzatore da 2,5 MW. La capacità produttiva dell'impianto, stabilita la richiesta energetica di 54 kWh/kg, è di 44,5 kg/h. Il prezzo dell'energia attualmente si attesta su 0,36 €/kWh, di conseguenza il costo di produzione di 1 kg di idrogeno di un impianto, come quello appena descritto, è circa 19,44 €/kg; ipotizzata una capacità di 44,5 kg/h di idrogeno si può valutare che il costo operativo per ogni ora di produzione è di 865,08 €/h, mentre per un impiego h24 dell'impianto, il costo è di 20'761,92 €. In tabella 4 è riassunto il caso appena descritto.

Tabella 4 Riepilogo consumi e costi con acqua tipo 3

Caso 1: Elettrolizzatore da 2,5 MW, acqua tipo 3, costo energia 0,36 €/kWh			
	Consumo specifico	Consumo orario (44,5 kg di H ₂)	Consumo h24
Elettrolizzatore	54 kWh/kg _{H₂}	2403 kWh	57'672 kWh
Osmosi inversa	/	/	/
Smaltimento concentrato osmosi (deep-well injection o stagni evaporativi)	/	/	/
Pretrattamenti (UF+NF)	/	/	/
Smaltimento concentrato pretrattamenti	/	/	/
Costo totale	19,44 €/kg _{H₂}	865,08 €	20'761,97 €

Il secondo caso prevede l'utilizzo di acqua potabile. In figura 4.3 vengono mostrati alcuni dei parametri che caratterizzano l'acqua di rubinetto.

Parametro	Misura	Valori di Parametro D.L. 31 del 02/02/2001	AN 55 - Centrale Borgo Rodi
Comune: Ancona			
Categoria: Parametri Indicatori			
◆ Torbidità	NTU	Accettabile per i consumatori e senza variazioni anomale (Nota 1)	0,17
◆ pH	Unit◆ pH	6,5-9,5	7,8
◆ Conduttività◆ a 20◆C	◆s/cm	2500	539
◆ Cloruri	mg/l	250	28,5
◆ Solfati	mg/l	250	82,3
◆ Calcio	mg/l	(*)	87,6
◆ Magnesio	mg/l	(*)	10,9
◆ Litio	◆g/l	(*)	3,9
◆ Sodio	mg/l	200	18,2
◆ Potassio	mg/l	(*)	1,5
◆ Durezza	◆F	(Nota 2)	26,4
◆ Residuo secco a 180◆C	mg/l	(Nota 3)	351
◆ CO2 libera	mg/l	-	5,7
◆ Bicarbonati	mg CaCO3/l	(*)	198,7
◆ Carbonati	mg CaCO3/l	-	1,3
◆ Ammonio	mg/l	0,5	0,01
◆ Cloro residuo	mg/l	(Nota 4)	0,07

Figura 4.3 Analisi parametri acqua Ancona [54]

I valori dei parametri presi in esame nel campionamento eseguito nella zona di Ancona sono fortemente inferiori rispetto a quelli stabiliti dalla legge e ciò permette di evitare dei pretrattamenti prima che venga eseguito il trattamento ad osmosi inversa. Di conseguenza, alla richiesta energetica già calcolata al primo step va aggiunto anche il consumo dovuto alla filtrazione dell'acqua e quello necessario per lo smaltimento del ritentato. Il consumo energetico dell'osmosi inversa, considerando un valore di TDS inferiore a 1200 mg/l, si attesta tra 0,5 kWh/m³ e 0,65 kWh/m³ di acqua trattata. Per la produzione di 1 kg di idrogeno dal punto di vista stechiometrico servirebbero 9 kg di acqua, ma, tenendo conto anche di un'efficienza di conversione, generalmente si devono fornire circa 12 kg di acqua all'elettrolizzatore. Il costo medio per questo processo si ottiene moltiplicando i 12 kg di acqua necessari alla produzione di idrogeno per il costo dell'energia ed il consumo energetico della tecnologia, si ottiene un valore di 0,00248 €/kg_{H₂}. Il trattamento ad osmosi inversa possiede una percentuale di permeato tra 80-85 %, per questa ragione, a monte del processo a membrana vanno garantiti circa 14,4 kg di acqua. Attraverso la formula [3.4] si calcola la concentrazione del ritentato:

$$C_r = \frac{(Q_f C_f - Q_p C_p)}{Q_r}$$

prendendo $Q_f = 14,4$ kg, $C_f = 300 \frac{mg}{l}$, $Q_p = 12$ kg, $C_p = 15$ mg/l, $Q_r = 2,4$ kg

ottenendo una concentrazione di TDS C_r , pari a $1725 \frac{\text{mg}}{\text{l}}$. Come si può vedere dal risultato ottenuto, il valore della concentrazione passa da 300 mg/l prima del trattamento a 1725 mg/l nel ritentato, quindi quantità molto elevate. Per capire se l'acqua di scarto può essere smaltita direttamente bisognerebbe analizzare i singoli costituenti presenti nel ritentato, in ogni caso per questa trattazione si scelgono due post-trattamenti, uno più costoso, l'altro meno, per evidenziare anche i consumi energetici necessari all'eliminazione delle sostanze dal fluido. Le due tecniche di smaltimento prese in considerazione sono la deep-well injection e gli stagni di evaporazione. Nel primo caso si ha un costo in funzione del ritentato smaltito compreso tra $0,54 \text{ €/m}^3$ e $2,65 \text{ €/m}^3$, mentre per la seconda tecnologia si assume un range compreso tra $3,28 \text{ €/m}^3$ e $10,04 \text{ €/m}^3$ [48]. Come è evidente, i costi degli stagni evaporativi sono superiori a quelli della deep-well injection e decisamente maggiori alle altre tecniche viste nel capitolo 3. Supponendo che la percentuale di permeato ottenuto dall'osmosi inversa sia del 83,3 %, si ha una portata di ritentato pari a 2,4 kg per kg di idrogeno prodotto. Lo smaltimento del concentrato avrà un costo compreso tra $0,001296 \text{ €/kg}$ e $0,00636 \text{ €/kg}$ per la deep-well injection; la spesa per gli stagni di evaporazione sarà invece varia da $0,007872 \text{ €/kg}$ a $0,0241 \text{ €/kg}$.

Riprendendo i costi relativi al primo caso è possibile valutare l'influenza dell'osmosi inversa e dei metodi di smaltimento del concentrato sul costo totale. Per la produzione di 1 kg di idrogeno è necessario spendere circa 19,44 €; se a questo valore si aggiunge il processo di osmosi inversa si ottiene una spesa media di 19,442 € e considerando anche lo smaltimento del ritentato si arriva a 19,446 € per la deep-well injection e 19,458 € per gli stagni di evaporazione. Da queste considerazioni è evidente che i costi relativi ai trattamenti dell'acqua sono minimi se confrontati con quelli dell'elettrolizzatore. In un'ora di attività si consumano circa 0,3065 kWh per il trattamento dell'acqua potabile con un costo totale che raggiunge gli 865,31 € con la deep well injection e 865,85 € con gli stagni di evaporazione, se si considera una produzione h24 di idrogeno si devono aggiungere circa 2,65 € per il processo di osmosi inversa e 4,08 € per le deep-well injection e 17,04 € per gli stagni di evaporazione. Riprendendo il costo di produzione di idrogeno nell'arco della giornata calcolato precedentemente, 20'761,92 €, è chiaro che in termini relativi non c'è paragone tra il consumo dell'elettrolizzatore e quello degli altri trattamenti, ma in termini assoluti,

considerando l'intera vita utile di un sistema di produzione, vanno tenuti in considerazione anche i costi dei processi di filtrazione. In tabella 4.2 è riassunto il caso appena descritto.

Tabella 4.2 Riepilogo consumi e costi con acqua potabile

Caso 2: Elettrolizzatore da 2,5 MW, acqua potabile, costo energia 0,36 €/kWh			
	Consumo specifico	Consumo orario (44,5 kg di H ₂)	Consumo h24
Elettrolizzatore	54 kWh/kg _{H₂}	2403 kWh	57'672 kWh
Osmosi inversa	0,575 kWh/m ³ _{H₂O}	0,307 kWh	7,366 kWh
Smaltimento concentrato osmosi (deep-well injection o stagni evaporativi)	1,595 €/m ³ _{H₂O}	0,17 €	4,08 €
	6,66 €/m ³ _{H₂O}	0,71 €	17,04 €
Pretrattamenti (UF+NF)	/	/	/
Smaltimento concentrato pretrattamenti	/	/	/
Costo totale	19,446-19,458 €/kg _{H₂}	865,31-865,85 €	20'768,7-20781,7 €

Il successivo step prevede di introdurre come acqua di alimentazione un refluo derivante da scarti urbani o industriali. La differenza sostanziale tra l'utilizzo di acqua potabile e l'utilizzo di acqua reflua risiede nei livelli di concentrazione delle varie sostanze presenti nell'acqua, infatti, nell'acqua reflua si possono considerare valori di TDS superiori anche a 80'000 mg/l. Come già descritto nel capitolo 3, oltre ai citati problemi di fouling, scaling e clogging, la membrana dell'osmosi inversa deve essere controllata periodicamente perché è l'elemento più suscettibile al deterioramento. Una soluzione che potrebbe garantire una maggior durata della vita della membrana, oltre ad una pulizia regolare, prevede l'esecuzione di pretrattamenti che permettano l'eliminazione di una buona parte dei solidi presenti nell'acqua reflua. Tra le principali tecniche conosciute come processo antecedente l'osmosi inversa sono presenti la microfiltrazione, l'ultrafiltrazione, la nanofiltrazione, impianti a carboni attivi e di addolcimento. Sul mercato sono presenti delle aziende che si occupano di sistemi di pre-filtrazione delle acque in grado di ottenere acqua con concentrazione dei vari costituenti comparabili con quelle dell'acqua potabile, ovvero il tipo di fluido che si vuole ottenere prima di entrare nel trattamento di osmosi inversa. A titolo di esempio in figura 4.4 si riporta la scheda tecnica di un produttore di sistemi di trattamento acque reflue che mostra

CARATTERISTICHE ACQUA REFLUA DA TRATTARE E ACQUA TRATTATA					
PARAMETRO	U.M.	REFLUO DA PRODUZIONE	ACQUA AL RIUTILIZZO	SCARICO IN FOGNATURA	LIMITI D.L. 152/06
pH		3 ÷ 7	6,5 ÷ 7,5	6,5 ÷ 7,5	5,5 ÷ 9,5
COD	mg/L	200 ÷ 450	< 100 (*)	< 500	500
Tensioattivi totali	mg/L	< 2	< 2	< 2	< 4
Fosforo (P)	mg/L	< 5	< 2	< 10	< 10
Cloruri (Cl ⁻)	mg/L	50 ÷ 250	40 ÷ 200	30 ÷ 150	1.200
Solfati (SO ₄ ²⁻)	mg/L	50 ÷ 450	5 ÷ 45	< 1.000	1.000
Oli e Grassi	mg/L	< 10	< 1,0	< 5,0	40
Idrocarburi	mg/L	< 10	< 0,1	< 0,1	10
Ferro	mg/L	< 5	< 0,2	< 4,0	4
SST	mg/L	< 100	< 1,0	< 10	200

Figura 4.4 Parametri acqua in ingresso e in uscita impianto di depurazione [55]

i parametri dell'acqua in ingresso e in uscita dall'impianto. Come si nota dalla scheda tecnica, le concentrazioni dei parametri presi in considerazione per l'acqua reflua in ingresso sono molto elevati, ben superiori rispetto a quelli considerati nel secondo step, in cui si partiva da acqua di rubinetto. Per ottenere i risultati dichiarati nella scheda tecnica,

L'impianto presenta un processo di depurazione diviso in due parti, un'ultrafiltrazione seguita da una nanofiltrazione, oltre ad un impianto chimico-fisico per il recupero dei concentrati del primo stadio. L'impianto è in grado di produrre circa 85 m³ al giorno di acqua, anche se solitamente vengono modulati in più linee parallele per ottenere maggiori portate. Il rendimento del sistema varia tra il 65% ed il 70% di acqua recuperata. Si assumono i valori di consumo energetico riguardo i trattamenti di ultrafiltrazione e nanofiltrazione presentati nel capitolo 3, rispettivamente 0,2-0,3 kWh/m³ e 0,4-0,5 kWh/m³. Assumendo un rendimento medio del 67,5% e, considerando che sono necessari 14,4 kg di acqua da fornire all'impianto di osmosi inversa per la produzione di 1 kg di idrogeno, si valuta il consumo energetico del processo di pretrattamento. L'acqua necessaria in ingresso la si ottiene dividendo la quantità da fornire all'osmosi inversa per il rendimento medio previsto dalla scheda tecnica, ricavando che si devono prevedere 21,4 kg d acqua reflua. Il processo consuma circa 0,005 kWh di energia per la produzione di 1 kg di idrogeno. Il costo di cui bisogna farsi carico si aggira sui 0,00343 €/kg_{H₂}. Per una produzione giornaliera si devono prevedere circa 22'855 litri di acqua reflua ed il costo finale per la filtrazione diventa 3,663 €/g. Come riscontrabile in figura 4.3 sono presenti anche i valori delle concentrazioni riferite al ritentato ottenuto dai pretrattamenti. In questo caso, diversamente da quanto illustrato nel processo di osmosi, si procede con lo scarico in fogna del concentrato poiché, secondo quanto dichiarato dall'azienda produttrice, il ritentato presenta valori accettabili per lo scarico in pubblica fognatura. Per questa tecnica di smaltimento i costi da sostenere si aggirano tra 0,32 €/m³ e 0,66 €/m³ e di conseguenza per produrre 1 kg di idrogeno il costo dello scarico in fogna sarà compreso tra 0,00223 €/kg_{H₂} e 0,00459 €/kg_{H₂} che calcolato nell'arco della giornata arriva fino a 3,66 €/g in media. Anche in questo caso, i processi descritti non sono paragonabili dal punto di vista energetico con l'elettrolizzatore, ma va sempre tenuto in considerazione il costo in termini assoluti dei singoli trattamenti. In tabella 3 è riassunto il caso appena descritto.

Tabella 6 Riepilogo consumi e costi con acqua reflua

Caso 3: Elettrolizzatore da 2,5 MW, acqua reflua, costo energia 0,36 €/kWh			
	Consumo specifico	Consumo orario (44,5 kg H ₂)	Consumo h24
Elettrolizzatore	54 kWh/kg _{H₂}	2403 kWh	57'672 kWh
Osmosi inversa	0,575 kWh/m ³ _{H₂O}	0,306516 kWh	7,356 kWh
Smaltimento concentrato osmosi (deep-well injection o stagni evaporativi)	1,595 €/m ³ _{H₂O}	0,17 €	4,08 €
	6,66 €/m ³ _{H₂O}	0,71 €	17,07 €
Pretrattamenti (UF+NF)	0,35 kWh/m ³ _{H₂O}	0,22428 kWh	5,3827 kWh
Smaltimento concentrato pretrattamenti	0,49 €/m ³ _{H₂O}	0,1526 €	3,662 €
Costo totale	19,451-19,463 €/kg _{H₂}	865,54-866,08 €	20'774,29-20787,29 €

4.2- Risultati e commenti

Come visto nel paragrafo 4.1, dopo aver realizzato un approfondito studio sullo stato dell'arte degli elettrolizzatori e dei vari tipi di trattamenti di depurazione delle acque, l'obiettivo dell'elaborato consiste nel mettere in luce i consumi e i costi operativi predominanti, relativi alla produzione di idrogeno, utilizzando acqua reflua come fonte iniziale. Nell'analisi di tutta la filiera si è deciso di procedere a ritroso con l'obiettivo di mostrare in modo chiaro il peso del singolo trattamento sul processo totale. In figura 4.5 è schematizzata la filiera. I consumi sono sempre stati valutati in kWh/kg, sia per l'elettrolizzatore che per i processi di filtrazione dell'acqua, con i valori di densità valutati in condizioni standard, ovvero 1 atm e 0°C per l'idrogeno, 1 atm e 4°C per l'acqua, ottenendo

rispettivamente $0,089 \text{ kg/m}^3$ e 1000 kg/m^3 . Il valore del costo dell'energia è stato preso pari a $0,36 \text{ €/kWh}$.

Il processo nettamente più energivoro è l'elettrolisi la quale mediamente ha un consumo di 54 kWh/kg_{H_2} che comporta una spesa di circa $19,44 \text{ €/kg}_{H_2}$. L'energia richiesta per il trattamento ad osmosi inversa è circa $0,000575 \text{ kWh/kg}_{H_2O}$ e quindi la spesa totale per ottenere 1 kg di idrogeno è circa $0,00248 \text{ €}$ considerando i 12 kg di acqua necessari all'elettrolizzatore. Tenendo in considerazione che l'osmosi inversa ha un'efficienza di filtrazione dell'83%, per ottenere 12 kg di acqua filtrata andranno previsti 14,4 kg di acqua in ingresso. Per l'osmosi inversa va anche tenuto in considerazione il concentrato che si genera durante la filtrazione, il quale è caratterizzato da concentrazioni molto elevate di costituenti. A causa dell'elevata concentrazione, il ritentato non può essere smaltito direttamente in ambiente ma molto spesso deve subire dei post-trattamenti. Nel paragrafo 4.1, tra le possibili tecniche disponibili si è scelto di presentarne solo due, la *deep-well injection* e gli stagni di evaporazione. Nel primo caso il costo per smaltire il ritentato è di circa $1,595 \text{ €/m}^3$, mentre nel secondo caso di $6,66 \text{ €/m}^3$ di acqua smaltita. Nel terzo step è stata presa in considerazione l'acqua reflua e quindi bisognava prevedere l'aggiunta di un pretrattamento dell'acqua prima che venisse filtrata dall'osmosi inversa. Nel caso trattato si sono presi in considerazione un'ultrafiltrazione ed una nanofiltrazione poste in serie tra loro

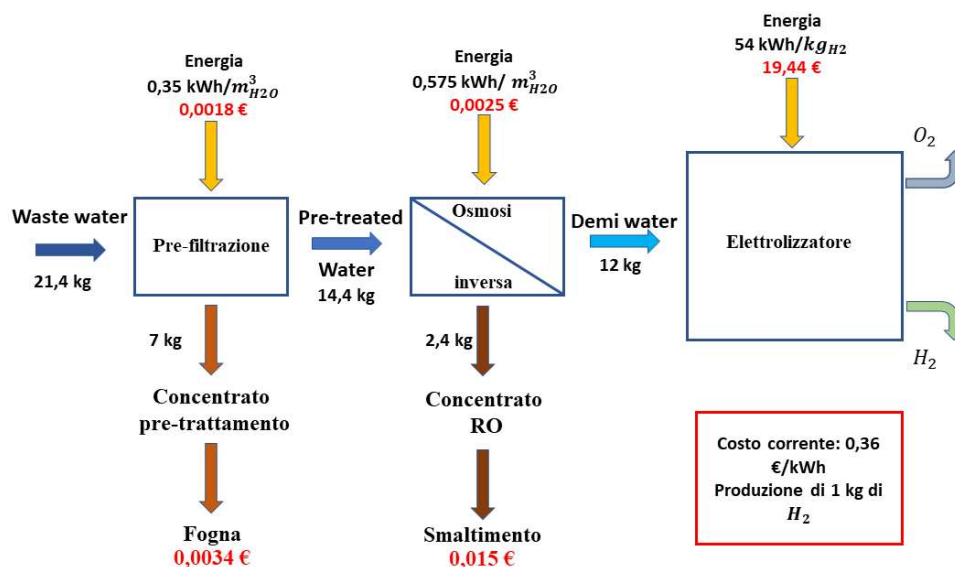


Figura 4.4 Filiera produzione idrogeno con costi

in un sistema di trattamento adibito al filtraggio di acqua reflua industriale. Le due tecnologie hanno un consumo di energia totale di circa 0,35 kWh/m³ di acqua quindi il costo totale dell'impianto essere scaricato in fogna ed il costo dello smaltimento è di circa 0,49 €/m³ di acqua che per 1 kg di idrogeno vale 0,0034 € considerando il rendimento del sarà di circa 0,0018 € per 1 kg di idrogeno. Il pretrattamento garantisce un ritentato che può sistema pari a 0,67.

I calcoli appena eseguiti mostrano l'incidenza dei singoli trattamenti sul totale, mettendo in evidenza quanto sia determinante l'elettrolizzatore sul consumo complessivo in termini relativi. Nella realizzazione di un progetto è doveroso considerare anche i parametri in termini assoluti poiché anche un costo relativamente ininfluenza se confrontato con gli altri, può avere un peso importante. Nel caso preso in considerazione si può eseguire un calcolo in relazione alla vita utile dell'elettrolizzatore. Si stima una durata di 40'000 ore della cella. Il costo totale dell'elettrolizzatore ammonta a 34'603'200 €; l'osmosi inversa contribuisce al costo totale con 4'421,52 €; il sistema di pretrattamento richiede una spesa di 3'229,632 €; la deep-well injection incide per 6'813,84 €, mentre gli stagni di evaporazione per circa 28'451,52 €; infine, lo smaltimento in fogna ha un costo di 6'192,62 €. Il costo totale, escludendo l'elettrolizzatore, raggiunge i 20'657,612 con le deep-well injection e i 42'295.292 € con gli stagni di evaporazione. I calcoli appena svolti dimostrano l'importanza di considerare anche i consumi in termini assoluti. Oltre ai costi operativi direttamente attribuibili alle varie fasi di produzione, bisogna tener conto anche di tutti quei sistemi ed azioni, come dispositivi di sicurezza, manutenzione e pulizia, necessari affinché la filiera funzioni in modo corretto, complicando ulteriormente il processo; tali attività potrebbero non essere necessari se si utilizzasse demineralizzatori che può andare direttamente nell'elettrolizzatore.

Attualmente produrre idrogeno verde non è economicamente sostenibile e ciò è dovuto alla tecnica utilizzata per ottenere questo vettore energetico, ovvero l'elettrolisi, processo che richiede molta più energia rispetto a quella necessaria per la produzione di idrogeno grigio. Quello che attualmente si sta cercando di realizzare è un'integrazione sempre più profonda tra le varie fonti di energia rinnovabile che sono intermittenti e non programmabili e quindi in grado di creare instabilità nella rete. L'idrogeno verde è visto come una delle possibili

soluzioni alla problematica appena citata sull'energie rinnovabili, poiché nei momenti di picco di produzione di elettricità, si potrebbe sfruttare questo surplus in un elettrolizzatore visto che l'idrogeno può fungere da immagazzinatore di energia, ma allo stesso tempo è utilizzato come combustibile in ambienti differenti. Tra i vari obiettivi che sono stati posti per lo sviluppo sostenibile dell'Agenda 2030 c'è quello di raggiungere un'economia circolare, con lo scopo di recuperare e riciclare le risorse anziché di gettarle dopo averle consumate come avviene nell'economia lineare [56]. A questo proposito l'idea di analizzare un impianto di produzione idrogeno che utilizzasse acqua reflua industriale o urbana nasce con l'intento di valutare se sia fattibile, soprattutto dal punto di vista ambientale, realizzare l'elettrolisi senza prelevare acqua potabile già fortemente utilizzata per altri scopi.

4.3- Sviluppi futuri

Il problema dell'emissione di CO₂ nell'aria sta diventando sempre più frequente negli ultimi anni soprattutto perché si stanno verificando fenomeni atmosferici sempre più estremi, come violenti nubifragi, lunghi periodi di siccità e giornate sempre più calde. Tutto ciò è dovuto al surriscaldamento globale causato dall'aumento dell'anidride carbonica, un gas serra in grado di trattenere il calore prodotto dalla radiazione solare che colpisce la Terra. L'obiettivo stabilito dall'accordo di Parigi del 2015 punta a limitare l'innalzamento della temperatura media terrestre di massimo 2 °C, anche se al giorno d'oggi non sono stati fatti grandi passi in questa direzione. L'approccio che dovrà essere seguito nei prossimi anni sarà sempre di più volto a limitare se non eliminare completamente le emissioni di gas, sia da un punto di vista industriale che individuale. La decarbonizzazione è un processo che richiederà tempi più o meno lunghi che dipendono dal settore preso in considerazione. Nel breve termine le azioni da compiere sono indirizzate verso l'efficienza energetica in grado di ridurre gli sprechi e quindi di dipendere sempre meno dalle fonti fossili, verso la digitalizzazione delle tecnologie come manutenzioni da remoto, algoritmi di *machine learning* e reti intelligenti [57]. Attualmente sono già presenti aziende che hanno posto l'obiettivo di diventare *carbon neutral*, cioè in grado di avere emissioni nette di CO₂ pari a zero entro il 2030, che potrebbe garantir loro vantaggi in termini economici, sociali ed ambientali: dal punto di vista economico queste aziende potrebbero differenziarsi sul mercato con un miglioramento della competitività del proprio business, oltre che migliorare la propria immagine e reputazione; dal punto di vista sociale si potrebbero raggiungere nuovi potenziali clienti e al tempo stesso

i dipendenti avrebbero un'importante leva motivazionale; l'ambiente ne beneficerebbe grazie alla diminuzione dell'anidride carbonica emessa, oltre che ad un maggior risparmio energetico [58].

L'idrogeno è già ampiamente utilizzato nelle aziende molto energivore ma viene prodotto per più del 90% attraverso le steam reforming che rilascia CO₂ nell'aria e quindi non è considerato un prodotto sostenibile. Note le numerose peculiarità dell'idrogeno si pensa che questo vettore energetico, se prodotto senza rilascio di anidride carbonica, nel prossimo futuro possa diventare determinante per la decarbonizzazione di molti settori, dall'industrie hard-to-abate, fino alla rete elettrica. Attualmente produrre idrogeno verde non è economicamente sostenibile e ciò è dovuto alla tecnica utilizzata per ottenere questo vettore energetico, ovvero l'elettrolisi, processo che richiede molta più energia rispetto a quella necessaria per la produzione di idrogeno grigio. Quello che attualmente si sta cercando di realizzare è un'integrazione sempre più profonda tra le varie fonti di energia rinnovabile che sono intermittenti e non programmabili e quindi in grado di creare instabilità nella rete. L'idrogeno verde è visto come una delle possibili soluzioni alla problematica appena citata sull'energie rinnovabili, poiché nei momenti di picco di produzione di elettricità, si potrebbe sfruttare questo surplus in un elettrolizzatore visto che l'idrogeno può fungere da immagazzinatore di energia, ma allo stesso tempo è utilizzato come combustibile in ambienti differenti. Un altro settore che sarà sempre più influenzato dall'utilizzo dell'idrogeno verde è quello del gas con l'obiettivo di trasportare gas interamente decarbonizzato con un mix di idrogeno verde e biometano. In questo senso si sta già muovendo l'azienda Snam, attualmente uno dei principali operatori europei nel trasporto e stoccaggio di gas naturale, che si è posta l'obiettivo entro il 2050 di utilizzare solamente gas che non rilasci CO₂ in atmosfera. L'azienda ha deciso di utilizzare materiali compatibili con il trasporto di idrogeno fino al 100% del gas totale per i nuovi tratti della rete. Importante sottolineare che Snam ha già iniziato degli esperimenti sul campo nell'aprile del 2019, con l'immissione di un mix di idrogeno al 5% in volume e gas naturale per alimentare due imprese industriali ottenendo ottimi risultati, tanto che l'esperimento è stato replicato a dicembre 2019 ma raddoppiando la percentuale di idrogeno nel mix. L'applicazione di un 10% di idrogeno nell'intera rete gestita da Snam comporterebbe un abbattimento dell'emissioni di CO₂ di circa 5 milioni di tonnellate [59].

Tra i vari obiettivi che sono stati posti per lo sviluppo sostenibile dell'Agenda 2030 c'è quello di raggiungere un'economia circolare, che si pone lo scopo di recuperare e riciclare le risorse invece di gettarle dopo averle consumate come avviene nell'economia lineare. Questo concetto può essere riferito anche al problema dell'acqua. Un'economia circolare nella gestione dell'acqua segue quattro punti fondamentali:

- Riduzione degli sprechi lungo tutta la filiera;
- Favorire il riutilizzo nei processi produttivi in modo da evitare il più possibile gli scarichi finali;
- Ottimizzare i trattamenti depurativi in ottica di recupero di materia e di valorizzazione energetica, come le bioraffinerie che riescono a produrre biocarburanti partendo da rifiuti e residui agricoli;
- Favorire il riutilizzo sicuro e sostenibile degli effluenti depurati e dei fanghi di depurazione, soprattutto in ambito agronomico. A questo proposito nel 2020 è stato presentato un regolamento europeo sul riutilizzo delle acque reflue che definisce una nuova filiera di gestione dei reflui depurati e le soglie di qualità ammissibile in base agli usi previsti [60].

L'agricoltura è uno di quei settori che utilizza più acqua e per poter riutilizzare le acque reflue in questo campo è necessario porre l'attenzione su alcuni fattori come la prevenzione dell'inquinamento alla fonte, la raccolta e trattamento efficace e diffuso dei reflui, l'affinamento dei reflui in modo da poter essere sfruttati per l'irrigazione oltre che dalle industrie, la possibilità di recuperare materiali quali fosforo e cellulosa se riutilizzabili in agricoltura e industria.

I trattamenti per la depurazione delle acque reflue necessari per realizzare un'economia circolare sono già in fase di sperimentazione da qualche anno ed in particolare si stanno studiando i trattamenti anaerobici avanzati in grado di recuperare energia dai reflui domestici, i processi a scambio ionico per il recupero dei fertilizzanti che permettono di ottenere un fertilizzante alternativo chiamato struvite, trattamenti per la produzione di sostanze organiche come fosforo e polioidrossialcanoati [61].

A questo proposito l'idea di analizzare un impianto di produzione idrogeno che utilizzi acqua reflua industriale o urbana nasce con l'intento di valutare se sia fattibile soprattutto

dal punto di vista ambientale realizzare l'elettrolisi senza prelevare acqua potabile già fortemente utilizzata per altri scopi. Un'opportunità interessante potrebbe essere quella di realizzare elettrolizzatori di taglia piccola ponendoli in prossimità della zona di utilizzo dell'idrogeno deve essere utilizzato in modo da minimizzare il trasporto del gas, fattore importante da sottolineare poiché le molecole di idrogeno possono facilmente fuoriuscire dalle tubazioni, sfruttando l'acqua reflua domestica ed industriale che si trova nelle vicinanze [62]. Produttori di elettrolizzatori stanno già sviluppando dei prototipi in grado di ottenere idrogeno utilizzando in ingresso direttamente acqua reflua industriale, come nel caso dell'azienda Graforce che afferma di poter produrre idrogeno a costi inferiori rispetto alle attuali tecnologie presenti sul mercato poiché il consumo energetico si attesterebbe sui 10 kWh/kg_{H2} [63].

La tematica della decarbonizzazione è sicuramente una delle questioni che sempre più entrerà nel dibattito poiché abbraccia qualsiasi campo, dalla scienza all'industria fino al sociale; le sfide da superare saranno molto complesse ma ora esiste una maggiore consapevolezza del problema e ciò potrebbe portare a risultati anche nel breve periodo e quindi scongiurare una crisi mondiale che sembra sempre più vicina.

CAPITOLO 5

CONCLUSIONI

Le emissioni di CO₂ nel mondo sono in costante crescita da sempre. Il rapido sviluppo tecnologico e l'aumento della popolazione stanno portando ad un incremento significativo del rilascio di anidride carbonica nell'aria. Questa situazione si riflette su un aumento della temperatura media che potrebbe raggiungere anche i 4°C con conseguenze disastrose per gli esseri viventi. Da qualche anno si sta cercando di rallentare il riscaldamento globale attuando politiche che favoriscano processi meno impattanti sull'ambiente. La produzione di idrogeno verde va in questa direzione e per questo nell'ultimo periodo si è cercato di incentivare fortemente questo settore. La sostenibilità ambientale tratta anche la questione dell'economia circolare, che ingloba il problema dell'acqua potabile, fonte sempre più sotto stress tanto che alcune popolazioni si trovano a dover fronteggiare lunghi periodi di siccità durante l'anno.

Lo scopo dell'elaborato, dopo aver realizzato un approfondito studio sullo stato dell'arte degli elettrolizzatori e dei vari tipi di trattamenti di depurazione delle acque, consisteva, come visto nel capitolo 4, nel mettere in luce i consumi e i costi operativi predominanti, in riferimento alla produzione di idrogeno, utilizzando acqua reflua come fonte iniziale.

Attualmente esistono quattro tipi di elettrolizzatori, alcalino, PEM, AEM e SOEC. I primi due sono quelli noti da più tempo, il terzo è in produzione ma poco diffuso, mentre l'ultimo è ancora in una fase sperimentale. L'elettrolizzatore PEM è caratterizzato da breve start-up e quindi può essere collegato direttamente ad una fonte di energia rinnovabile, mentre con gli altri elettrolizzatori è preferibile un'alimentazione continua, comprando corrente dalla rete. Dal punto di vista energetico le 4 tecnologie sono equiparabili ed il consumo specifico varia in un range compreso tra 40 kWh/kg_{H₂} e gli 80 kWh/kg_{H₂}. Il consumo energetico molto elevato dell'elettrolizzatore rende la tecnologia ancora economicamente non sostenibile, se confrontata con altre tecniche produttive come lo steam reforming, ma attualmente potrebbe essere sfruttato quando si ha del surplus di produzione dalle fonti rinnovabili non programmabili.

Per la produzione di idrogeno attraverso l'elettrolisi è necessario alimentare il sistema con un quantitativo di acqua non indifferente. Ogni chilogrammo di idrogeno richiede circa 12 kg di acqua che, per un elettrolizzatore da 2,5 MW, possono arrivare anche a 12816 kg al giorno. L'acqua potabile sta diventando un bene sempre più prezioso e quindi si sta pensando di sfruttare l'acqua reflua di processi industriali o civili nell'elettrolisi in modo da non stressare ulteriormente la rete idrica. Il refluo deve essere trattato in modo che l'elettrolizzatore sia alimentato con acqua che presenta caratteristiche previste dalla normativa ASTM D-1193-99, spesso utilizzata in questi contesti. Nell'analisi dei vari processi si è optato per un pretrattamento di ultrafiltrazione e nanofiltrazione, mentre per la filtrazione principale si è scelta l'osmosi inversa. Nella filiera è stato considerato anche lo smaltimento dello scarto ottenuto durante il filtraggio dell'acqua reflua. I processi previsti per il trattamento dell'acqua sono molto meno energivori se comparati con l'elettrolizzatore. L'osmosi inversa, con acque particolarmente inquinate, può consumare fino a 0,012 kWh/kg_{H₂O}, che diventano 0,144 kWh per ottenere 1 kg di idrogeno. I pretrattamenti, così come lo smaltimento, sono meno energivori dell'osmosi inversa. Analizzando tutta la filiera e considerando dei valori medi di consumi di energia si ottengono i seguenti risultati riferiti alla produzione di 1 kg di idrogeno:

- Pretrattamenti: 0,01 kWh;
- Osmosi inversa: 0,0068 kWh;
- Elettrolisi: 54 kWh;
- Smaltimento: 0,011 kWh.

I valori elencati mostrano che l'elettrolisi è il processo nettamente più energivoro tanto da rappresentare più del 99% del consumo totale. In termini relativi, quindi, l'influenza dei trattamenti necessari alla filtrazione del refluo è impercettibile, mentre in termini assoluti i costi di questi processi possono portare a spese di migliaia di euro se si considera l'intera vita utile dell'elettrolizzatore.

L'elaborato ha voluto dare una visione generale di ciò che è necessario tenere in considerazione se si vuole realizzare un impianto in grado di utilizzare acqua reflua per realizzare idrogeno verde. L'analisi si è concentrata sui consumi operativi delle varie

Conclusioni

tecnologie, ulteriori studi dovrebbero valutare i vari costi indiretti che i sistemi di trattamento delle acque reflue apporterebbero all'impianto.

Bibliografia/Sitografia

- [1] <https://lab24.ilsole24ore.com/cop27-dati-CO2-mondo/>
- [2] <https://www.terna.it/it/sistema-elettrico/statistiche/pubblicazioni-statistiche#:~:text=In%20dettaglio%20la%20produzione%20nazionale,eolica%20%2B11%2C5%25%2C>
- [3] <https://www.rinnovabili.it/energia/politiche-energetiche/rinnovabili-in-italia-scenari-terna-snam/>
- [4] https://www.ansa.it/canale_ambiente/notizie/acqua/2021/06/17/onu-il-mondo-rischia-crisi-idrica-globale-nel-2030_7c909e5e-62ca-48a9-b127-74df0adfb1ce.html#:~:text=Gi%C3%A0%20oggi%204%20miliardi%20con%20problemi%20idrici%20almeno%201%20mese%20all'anno&text=Il%20mondo%20potrebbe%20affrontare%20un,sviluppo%20delle%20risorse%20idriche%202020.
- [5] <https://www.rinnovabili.it/ambiente/scarsita-acqua-problema-grave-333/>
- [6] [https://www.mise.gov.it/images/stories/documenti/Strategia_Nazionale_Idrogeno_Linee_guida_preliminari_nov20.pdf].
- [7] <https://www.mase.gov.it/pagina/riforma-3-2-misure-promuovere-la-competitivita-dell-idrogeno>
- [8] <https://www.ticonsiglio.com/agevolazioni-idrogeno-verde/>
- [9] https://it.wikipedia.org/wiki/Elementi_per_numero_atomico
- [10] http://www.fisr-h2-fc.unige.it/index.php?mod=05_Tecnologie/05_Tabella_dati_H
- [11] https://www.treccani.it/enciclopedia/idrogeno_%28Enciclopedia-dei-ragazzi%29/
- [12] <https://www.enelgreenpower.com/it/learning-hub/energie-rinnovabili/idrogeno/faq>
- [13] <https://www.innovationpost.it/tecnologie/energia-efficienza/idrogeno-essenziale-alla-decarbonizzazione-dei-settori-hard-to-abate-ma-litalia-e-indietro-sulla-produzione/>
- [14] <https://www.soloecologia.it/idrogeno-grigio-blu-verde-viola-le-differenze/>

- [15] <https://www.energoclub.org/page/steam-reforming>
- [16] <https://www.e-nsight.com/2020/10/20/idrogeno-steam-reforming/>
- [17] https://it.wikipedia.org/wiki/Cattura_e_sequestro_del_carbonio
- [18] <http://www.chem4us.be/blue-green-gray-the-colors-of-hydrogen/>
- [19] <https://www.ilpost.it/2019/09/14/cause-emissioni-gas-serra-settori/>
- [20] https://www.linde-gas.it/it/images/Propriet%C3%A0%20e%20rischi%20dell%E2%80%99idrogeno_tcm335-169742.pdf
- [21] <https://www.kiwa.com/it/it/themes/idrogeno/approfondimenti/la-filiera-dellidrogeno/>
- [22] file:///C:/Users/fabio/Downloads/TESI+Paolo+Vitulli+laurea+magistrale_pdfa.pdf
- [23] <https://www.scielo.br/j/qn/a/KyQvF9DMHK6ZJXyL5zQNy7N/?lang=en>
- [24] https://amslaurea.unibo.it/10870/1/Malagoli_Elena_-_Tesi.pdf
- [25] https://www.researchgate.net/figure/Schematic-diagram-of-the-alkaline-electrolysis-cell-34_fig4_327179309
- [26] <https://www.researchgate.net/post/How-to-calculate-membrane-potential-of-a-membrane-within-a-PEM-Electrolysis-Cell>
- [27] <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032117309127>
- [28] <https://chemistry-europe.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/celc.202001329>
- [29] https://www.researchgate.net/figure/Scheme-of-a-solid-oxide-fuel-cell_fig1_347783408
- [30] <https://backend.orbit.dtu.dk/ws/portalfiles/portal/5454110/S%C3%B8ren.pdf>
- [31] <https://astrolabio.amicidellaterra.it/node/2334>
- [32] <https://acquadelrubinetto.gruppocap.it/acqua-e-scienza/percentuale-acqua-sulla-terra/>.
- [33] <https://wonderfil.it/it/classificazione-delle-acque/>

- [34] <https://acquadelrubinetto.gruppocap.it/ambiente/problema-acqua-in-italia/>
- [35] <https://www.mase.gov.it/pagina/dqa-2000-60-ce>
- [36] Wastewater Engineering- Treatment and Resource Recovery- METCALF & EDDY
- [37] <https://www.guardiacivica.it/sito/documenti/acquereflue.pdf>
- [38]
https://docs.dicatechpoliba.it/filemanager/278/COSTRUZIONI%20IDRAULICHE/36_depurazione_riepilogo.pdf
- [39] <https://core.ac.uk/download/pdf/11915998.pdf>
- [40] <https://rototec.it/deoliatori-gravitazionali/>
- [41] <https://www.northtec.it/sedimentatori-circolari/>
- [42] <https://www.isprambiente.gov.it/it/attivita/acqua/fonti-di-inquinamento/livello-di-trattamento-dei-reflui>
- [43] https://it.wikipedia.org/wiki/Digestione_dei_fanghi
- [44]https://www.researchgate.net/figure/Schematic-of-a-typical-domestic-anaerobic-digester-for-biomass-designed-in-the-context-of_fig2_268689034
- [45] <https://www.acquereflue.it/depuratore-ad-ossidazione-totale-a-fanghi-attivi/>
- [46] LUCIDI MEMBRANE.doc.pdf"
- [47]https://it.wikipedia.org/wiki/Nanofiltrazione_delle_acque_reflue#:~:text=La%20nanofiltrazione%20delle%20acque%20reflue,che%20misurano%20circa%200.001%20%C2%B5m
- [48] <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969719334655>
- [49] <https://www.prontoprofessionista.it/articoli/attivita-produttive-il-controllo-delle-acque-ingegneri-ingegneria-civile-e-ambientale-r-s-a-srl-napoli-napoli-campania-2218.html?author=f>
- [50] <https://www.spurghi-milano.net/spurgo-fognature-saronno/>

- [51] <https://www.lenntech.com/processes/brine-land-application.htm>
- [52] https://ballotpedia.org/File:Class_II_Injection_Well_with_Safeguards.jpg
- [53] <https://www.lenntech.it/processes/brine-evaporation-ponds.htm>
- [54] <https://www.vivaservizi.it/analisicomuni/Ancona.HTM>
- [55] <https://www.idro.net/upload/blocchi/depliant-Lowara.pdf>
- [56] <https://www.sogeam.it/differenza-tra-economia-lineare-e-circolare/>
- [57] <https://www.lifegate.it/decarbonizzazione-tecnologie>
- [58] <https://www.lumi4innovation.it/carbon-neutral/>
- [59] https://www.snam.it/it/transizione_energetica/idrogeno/snam_e_idrogeno/
- [60] <https://economiecircolare.com/economia-circolare-acqua/>
- [61] https://www.fondazionevilupposostenibile.org/wp-content/uploads/dlm_uploads/Dossier-Ciclo-dellacqua-ed-economia-circolare.pdf
- [62] <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/acs.est.2c02439>
- [63] <https://www.graforce.com/en/>