

POLITECNICO DI TORINO

Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali

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

Tesi di Laurea Magistrale

**PowerToGas, Biometanazione dell'idrogeno in reattori
anaerobici operanti in situ.**



Relatori

Prof. Ssa Maria Chiara Zanetti

Prof. Giuseppe Campo

Candidato
Federico Fiore

Ottobre 2023

Sommario

Abstract.....	1
1.Introduzione.....	1
1.1 La necessità di Energia Rinnovabile	1
1.2. Lo stoccaggio di Energia.....	2
1.3. Lo stoccaggio sottoforma di H₂ : limiti e problematiche.....	3
1.4. La metanazione ed il concetto di “Power to Gas”	3
1.5. Power To Gas e “BioGas Upgrading”	5
1.6. Contesto e obiettivi del lavoro di tesi, suddivisione dell’elaborato.....	7
2.La Digestione Anaerobica.....	9
2.1. Fondamenti.....	9
2.1.1. Idrolisi.....	9
2.1.2 Acidogenesi.....	10
2.1.3 Acetogenesi.....	10
2.1.4. Metanogenesi.....	11
2.2. Parametri di processo.....	12
2.2.1. Temperatura	12
2.2.2. pH.....	12
2.2.3. Tempo di residenza (HRT)	12
2.2.4. Solidi volatili (SV).....	13
2.2.5 Il COD (Chemical Oxygen Demand)	13
2.2.6 Il rapporto C/N	13
2.3. Il Biogas.....	14
2.3.1. L’Upgrading del Biogas	15
2.3.2. Il BioMetano in Europa	16
2.3.3. Il sistema di incentivi e i vincoli legislativi in Italia.....	17
3.La Biometanazione in situ: stato dell’arte.....	21
3.1. Limiti e problematiche.....	22
3.1.1. Il mass transfer dell’idrogeno	22
3.1.2 L’accumulo di acidi grassi volatili (VFA) e le variazioni di pH	22
3.2. Sperimentazioni sulla Biometanazione in-situ.....	23
3.2.1. V.Corbellini et al :BIS da fango primario con sistema CSTR semi-continuo [21].....	23
3.2.2. H.Jiang et.al : Confronto tra condizioni mesofile e termofile e aggiunta di CO₂ esogena [20].....	25
3.2.3. Girma Mulat et.al : BIS termofila (52°C) in reattori batch. [25]	26
3.2.4. Xu et.Al: BIS in reattori “Anaerobic Sludge Blanket”: idrogeno e syngas da biomassa di scarto [26].....	27

3.2.5. <i>Wahid et. Al: BIS batch mesofila con iniezione di idrogeno pulsata nello spazio di testa [18]</i>	28
3.2.6. <i>VoelKlein et.al: BIS batch termofila con reattori CSTR [19]</i>	30
3.2.7. <i>Hafuka et.al: BIS con reattori a membrana [27]</i>	31
3.2.8. <i>Considerazioni generali</i>	32
4. <i>La campagna sperimentale</i>	35
4.1. <i>Materiali e Metodi</i>	35
4.1.1. <i>Il rapporto FOS/TAC</i>	37
4.1.2. <i>La composizione del Biogas</i>	38
4.1.3. <i>Analisi Solidi Volatili (SV) e determinazione della quantità di Biometano Prodotta</i>	38
4.1.4 <i>Determinazione del COD (Chemical Oxygen Demand)</i>	39
4.1.6 <i>Analisi della concentrazione di Azoto in forma ammoniacale</i>	41
4.2. <i>Risultati</i>	42
4.2.1. <i>Produzione e qualità del Biometano</i>	42
4.2.2. <i>Il Mass Transfer: valutazione del k_{la}</i>	48
5 <i>Possibili ottimizzazioni di processo</i>	51
5.1. <i>La Biometanazione “Ibrida”</i>	51
5.2. <i>La “Co-digestione” con scarti acidi</i>	52
5.2.3. <i>BIS con produzione in-situ di idrogeno</i>	53
6. <i>Considerazioni tecno-economiche</i>	55
7. <i>Conclusioni</i>	57
<i>Lista dei simboli</i>	59
<i>Bibliografia</i>	60

Abstract

Le tecnologie Power to Gas si prefiggono l'obiettivo di creare un ponte tra la griglia di distribuzione dell'energia elettrica e quella di distribuzione del Gas naturale, tramite processi chimico-fisici in cui i surplus di energia tipici della produzione da fonti rinnovabili sono trasformati in combustibili gassosi (principalmente metano). Tra queste tecnologie, la Biometanazione in-situ, ossia una digestione anaerobica in cui viene iniettato H_2 esogeno nel reattore per favorire la metanogenesi, si presenta come una di quelle più attraenti dal punto di vista della sostenibilità, in quanto lavora in condizioni operative blande e non necessita di apparecchiature aggiuntive. Inoltre, essa acquisisce anche rilevanza strategica nell'ambito dello stoccaggio di idrogeno, permettendo di bypassare il problema dello stoccaggio di grandi volumi di H_2 tramite la sua trasformazione in metano, la cui griglia di distribuzione è presente in maniera capillare su tutto il territorio mondiale. Inoltre, il consumo di CO_2 che caratterizza la reazione rende questa tecnologia capace di contribuire anche alla "CO₂ capture".

L'obiettivo di questo elaborato è quello di analizzare la fattibilità di sviluppare tecnologie Power to Gas basate sul processo di Biometanazione in-situ che lavorino su uno specifico substrato: i fanghi provenienti dagli impianti di trattamento acque. Grazie ad una collaborazione tecnica ormai consolidata tra il Politecnico di Torino e SMAT (Società Metropolitana Acque Torino) è stato possibile allestire un reattore di Biometanazione di laboratorio (Temperatura operativa: 38 °C) operante con fanghi provenienti dall'impianto di trattamento acque di Castiglione Torinese (TO). L'idrogeno prodotto in loco nei laboratori del DIATI mediante elettrolisi è stato iniettato in maniera pulsata nel reattore, aumentando periodicamente la portata. Dai risultati si evince che il sistema è completamente in grado di utilizzare l'idrogeno esogeno come substrato: sono state ottenute concentrazioni di metano nel Biogas con valori di picco tra il 90% ed il 92%, associate ad una produttività specifica di $487.3 \text{ NmLCH}_4 \text{ (gVS)}^{-1}$. Le conversioni di idrogeno ottenute sono rimaste stabilmente sopra il 98% durante tutta la sperimentazione, e non si sono verificati aumenti significativi di pH, che si è sempre mantenuto al di sotto di 8. Gli Acidi Grassi Volatili (VFA) hanno subito temporanei accumuli in corrispondenza delle variazioni di portata di idrogeno, che però non hanno mai compromesso la stabilità del sistema. Una analisi sperimentale del coefficiente di scambio di materia $k_L a$ dimostra che il reattore utilizzato non presenta limitazioni di mass transfer, con valori di $k_L a$ di circa un ordine di grandezza superiori a quelli tipici delle sperimentazioni presenti in letteratura. Il principale problema tecnico riscontrato riguarda il tenore di CO_2 nel Biometano, che non è mai sceso oltre l'8% in volume. Tale valore rende impossibile l'immissione di questa miscela in griglia, ed inficia il bilancio energetico, rendendo ancora necessario uno step di upgrading, e pertanto è necessario lo sviluppo di metodologie volte a minimizzarne la presenza nel prodotto finale. Lavorare con eccesso spinto di idrogeno potrebbe essere risolutivo, ma il rischio è quello di incorrere in uno shutdown del sistema causa inibizione dell'acetogenesi o in un arricchimento eccessivo di idrogeno nella miscela finale.

1.Introduzione

1.1 La necessità di Energia Rinnovabile

Il mondo contiene una quantità finita di risorse. Questo concetto, tanto basilare quanto difficile da cogliere per il genere umano, è diventato sempre più autoevidente nell'ultimo ventennio. Contestualmente, le emissioni di gas climalteranti causate dall'utilizzo intensivo di combustibili fossili che ha caratterizzato l'ultimo secolo si sono rivelate dannose per il clima e per gli ecosistemi. Ciò ha causato un cambio di paradigma nell'approccio al consumo delle risorse, ed ha spianato la strada ,almeno in termini di pianificazioni future, all'utilizzo massiccio di energie rinnovabili. Con il termine "energia rinnovabile" si indica qualsiasi forma di energia che è prodotta a partire da risorse presenti in natura in grado di riprodursi in una scala dei tempi compatibile con quella delle attività antropiche .Esempi classici sono l'energia eolica, l'energia solare e l'energia prodotta a partire da biomasse. L'utilizzo di queste fonti permette di svincolare la produzione di energia elettrica dal consumo di combustibili fossili ,e presenta il doppio vantaggio di ridurre le emissioni di CO_2 in atmosfera e garantire indipendenza da una risorsa in esaurimento.

Secondo gli ultimi dati dell'*Eurostat* [1], le energie rinnovabili coprono il 17.4% dell'energy mix europeo (Figura 1.1.1), e questa percentuale è certamente destinata ad aumentare in futuro. L' "European Green Deal ", un insieme di accordi ed iniziative politiche intraprese dai paesi membri dell'UE, stabilisce che entro il 2030 le emissioni di gas serra devono essere ridotte almeno del 55% rispetto ai valori del 1990, e che entro il 2050 l'Unione Europea dovrà diventare "Il primo continente a impatto climatico zero"[2]. Pertanto, in poco meno di 30 anni si dovrà necessariamente avere un energy mix composto da energia rinnovabile nella sua quasi totalità.

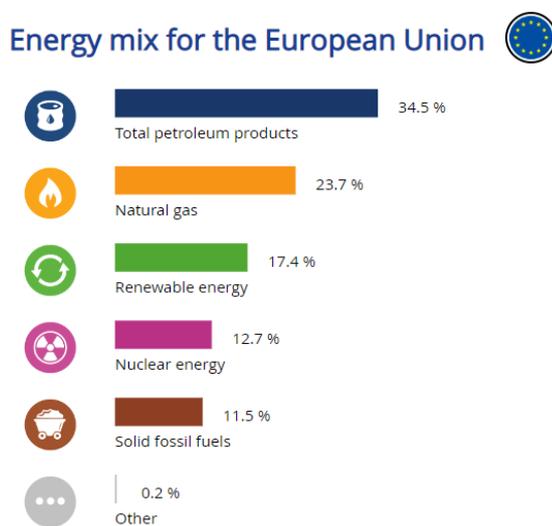


Figura 1.1.1 Energy mix Europeo ,dati al 2020. Figura tratta da [1].

Oltre ai sopracitati vantaggi ambientali ,lo switch ad un energy mix rinnovabile presenta anche evidenti vantaggi di tipo geopolitico. L'Unione Europea non possiede abbastanza riserve fossili, e pertanto si è sempre appoggiata a partner extraeuropei per l'approvvigionamento di gas (principalmente Metano) e combustibili. Utilizzare solamente fonti rinnovabili permetterebbe di essere totalmente indipendenti da altri Paesi, rendendo l'Unione Europea meno debole e più autoritaria in termini di Politica Estera.

1.2. Lo stoccaggio di Energia

Per loro intrinseca natura, le energie rinnovabili sono soggette a fluttuazioni. Queste ultime sono inoltre spesso prevedibili con un livello di confidenza scarso, in quanto strettamente legate al contesto meteorologico. Le oscillazioni sono evidenti sia su base oraria (basti pensare alla disponibilità di energia solare al variare dell'orario), sia su base annua (basti pensare ai cambiamenti delle caratteristiche di un clima al variare delle stagioni)[3]. Questa situazione fa sì che ci sia uno squilibrio tra la richiesta di energia e la sua disponibilità (Figura 1.2.1),e che quindi vi siano momenti in cui si ha un surplus di energia e momenti in cui si ha un deficit.

Pertanto, al fine di aumentare la quota parte di energy mix coperto da rinnovabili, un asset assolutamente imprescindibile è quello dell'Energy Storage, che permetterebbe di poter stoccare l'energia nei momenti in cui vi è un surplus per poi immetterla nella rete nei momenti di deficit. Il disaccoppiamento tra domanda e richiesta di energia è quindi un punto cardine per lo scenario energetico futuro.

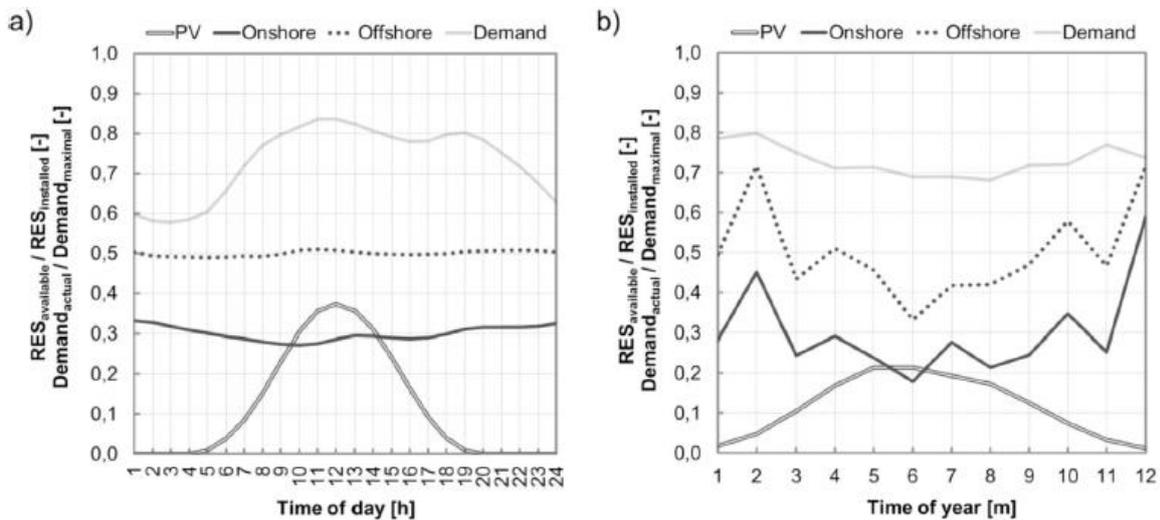


Figura 1.2.1. Disponibilità di energia solare, eolica onshore ed eolica offshore paragonata con la energy demand, sia su base oraria(a) che su base annua(b). Figura presa da [3].

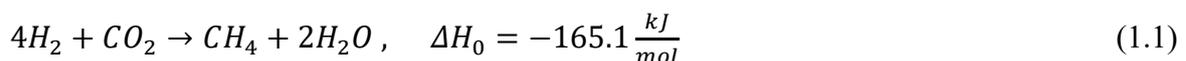
1.3. Lo stoccaggio sottoforma di H_2 : limiti e problematiche

Tra le numerose tecnologie disponibili per lo stoccaggio di energia, una di quelle caratterizzate dalle maggiori capacità e dal maggiore “discharge time”, ossia il tempo per il quale una data tecnologia è in grado di stoccare efficientemente energia, è lo stoccaggio chimico sottoforma di Idrogeno (H_2). Tramite l’utilizzo di dispositivi denominati “elettrolizzatori” è possibile sfruttare l’energia elettrica per produrre idrogeno partendo da acqua (H_2O), ottenendo ossigeno (O_2) come co-prodotto, mediante un meccanismo di “lisi” (rottura dei legami $H - O$) che sfrutta l’energia elettrica. In questo modo è possibile utilizzare il surplus di energia negli elettrolizzatori, ottenere H_2 , e riconvertire l’energia chimica contenuta nell’ H_2 in energia elettrica nei momenti di deficit, disaccoppiando così la richiesta di energia elettrica dalla sua produzione e garantendo la possibilità di un energy mix ad alto contenuto di rinnovabile.

Il problema che sussiste con quanto sopra descritto è che allo stato della tecnica attuale vi sono molti problemi, sia tecnici che infrastrutturali, nello stoccaggio di grandi volumi di Idrogeno. L’Idrogeno è un gas caratterizzato da un peso molecolare molto basso ($MW = 2 \frac{g}{mole}$) e con una temperatura di liquefazione pari a $-252.9 \text{ }^\circ C$. Per il suo stoccaggio sono pertanto necessarie o bassissime temperature (stoccaggio di Idrogeno liquido) o altissime pressioni (Stoccaggio in pressione). Entrambe le soluzioni sono fortemente energivore, attualmente inefficienti e richiedono costi sia fissi che operativi non indifferenti [4]. Inoltre, vi sono numerosi problemi connessi con la scelta del materiale per degli ipotetici serbatoi di Idrogeno, in quanto le sue piccole dimensioni ed il suo bassissimo peso molecolare fanno sì che sia una molecola fortemente fuggitiva, capace di penetrare in molti dei materiali solidi convenzionali. La descrizione dettagliata delle tecnologie per lo stoccaggio di Idrogeno esula dagli obiettivi di questa tesi. Il concetto che invece risulta rilevante è che lo stoccaggio di Idrogeno ad oggi rappresenta il collo di bottiglia per lo stoccaggio di energia elettrica sottoforma di energia chimica.

1.4. La metanazione ed il concetto di “Power to Gas”

Un percorso alternativo che permetterebbe di bypassare il problema dello stoccaggio di grandi volumi di Idrogeno è quello che negli ultimi anni è stato denominato come “Power to Gas”(P2G). Si tratta di un processo a due step in cui l’Idrogeno prodotto tramite elettrolisi utilizzando il surplus di energia elettrica viene fatto reagire con la CO_2 , formando metano (CH_4) e vapore acqueo (H_2O) mediante la reazione di “metanazione”, anche soprannominata “reazione di Sabatier”(1.1):



Questa reazione può essere sia di tipo catalico, sia di tipo biocatalitico, ossia portata avanti da specifici microrganismi mantenuti in apposite condizioni operative. In questo caso si parla di “Biometanazione”.

L’aggiunta di questo secondo step permette di stoccare il surplus di energia rinnovabile sottoforma di Metano, immettendolo direttamente nella griglia di distribuzione già esistente

(Figura 1.4.1). Il Metano prodotto mediante questo processo è solitamente denominato “Synthetic Natural Gas (SNG)“. In termini di capacità di stoccaggio e di “discharge time”, il SNG si sovrappone totalmente all’ H_2 come tecnologia di Energy storage. (Figura 1.4.2).

Se la reazione viene portata avanti con una tecnologia flessibile, è possibile utilizzare in continuo l’Idrogeno prodotto ed evitare totalmente il problema dello stoccaggio. Se invece la reazione di metanazione viene portata avanti in un sistema meno flessibile, vi sarà comunque la necessità di uno stoccaggio temporaneo di Idrogeno, ma quest’ultimo riguarderà volumi molto minori rispetto a quelli dello scenario in cui non vi è lo step di metanazione, e pertanto sarà meno difficile trovare soluzioni efficienti.

La creazione di un “ponte” tra la griglia di distribuzione dell’energia elettrica e la griglia di distribuzione del gas tramite un processo di elettrolisi+metanazione risulta quindi una soluzione che calza perfettamente nella società attuale, poiché permette di risolvere il problema delle fluttuazioni delle energie rinnovabili senza il bisogno di una eccessiva innovazione tecnologica nell’ambito delle griglie di distribuzione, integrandosi perfettamente nelle infrastrutture già esistenti. Secondo i dati riportati nello studio di *Götz et al [5]*, la capacità mondiale di stoccaggio di Energia sottoforma di Gas è maggiore di $3600 TWh$, mentre la produzione di energia rinnovabile (solare ed eolica) si aggira attorno al migliaio di TWh (al 2012 era pari a $639 TWh$). I valori sono pertanto totalmente compatibili, anche in uno scenario futuro in cui lo share di rinnovabili aumenterà.

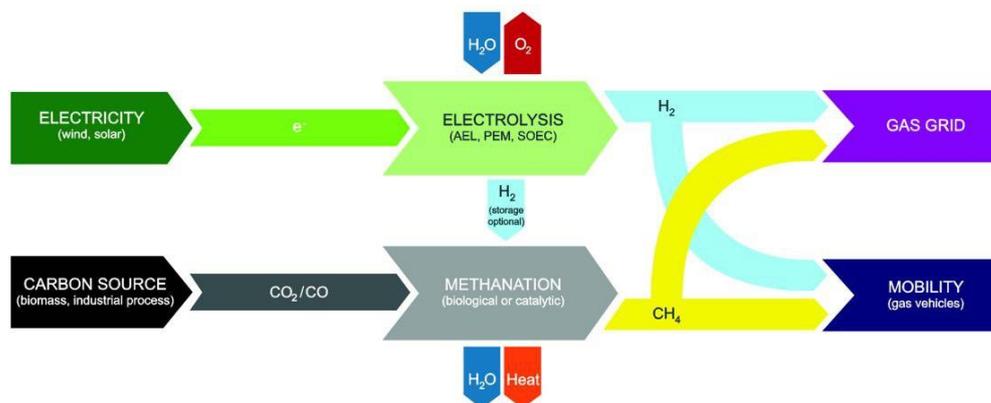


Figura 1.4.1. Rappresentazione schematica del concetto di “Power to Gas”. [5].

Inoltre, c’è da sottolineare che la reazione di metanazione è una delle rare e fortunate reazioni presenti nella chimica in cui la CO_2 è un reagente. Pertanto, il concetto di P2G assume rilevanza strategica anche nell’ambito della “ CO_2 capture”.

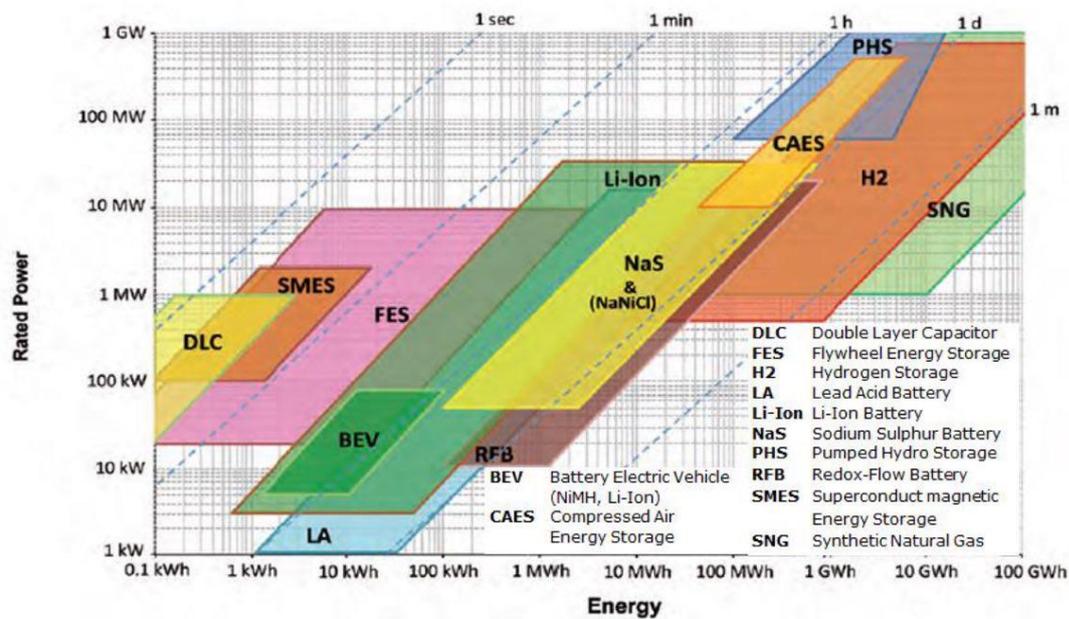


Figura 1.4.2. Tecnologie di Energy storage rappresentate in funzione della capacità di stoccaggio, della potenza stoccata e del discharge time. [6].

1.5. Power To Gas e “BioGas Upgrading”

Uno dei settori in cui il concetto di P2G può essere implementato è quello della purificazione del Biogas. Esso consiste in una miscela di CH_4 e CO_2 prodotta a partire da biomassa (solitamente rifiuti organici o fanghi ottenuti durante il trattamento delle acque) tramite un trattamento biologico denominato “digestione anaerobica”. La descrizione dettagliata di questo processo è presente successivamente in questo elaborato. A valle della digestione si ottiene un gas con una composizione variabile entro certi range, in cui la percentuale di CH_4 si aggira tra il 40% ed il 70% e quella di CO_2 tra il 60 ed il 30%. L’elevato contenuto di CO_2 nella miscela non permette al Biogas di essere utilizzato in sostituzione al gas naturale di origine fossile, e pertanto quest’ultimo non può essere immesso nella griglia di distribuzione.

Se però si adottano delle tecnologie volte a rimuovere la CO_2 da questa corrente, ecco che il Biogas può essere trasformato in “BioMetano” ($BioCH_4$), una alternativa al gas naturale di origine fossile prodotta a partire dal trattamento di rifiuti organici solidi e-o liquidi. In gergo, questo step viene denominato “upgrading” del Biogas.

Se la composizione del $BioCH_4$ a valle del processo di upgrading rispetta determinati vincoli di legge che saranno in seguito approfonditi, esso può essere immesso nella griglia di distribuzione, e andare così ad assolvere le stesse funzioni del suo analogo fossile. La produzione di $BioCH_4$ rappresenta quindi uno dei perni per lo scenario energetico del futuro in Europa, in quanto permette di ottenere un combustibile analogo al corrispettivo fossile partendo da scarti organici, presenti in maniera capillare su ogni territorio al contrario delle riserve fossili, che sono fortemente decentralizzate. Ancora una volta, i vantaggi di tipo geopolitico si affiancano a delle enormi diminuzioni degli impatti ambientali.

Al fine di rendere effettivamente sostenibile la produzione di $BioCH_4$ è però necessario che le tecnologie di upgrading del Biogas non richiedano elevati quantitativi di energia e non abbiano un eccessivo impatto ambientale. Purtroppo, però, ad oggi le principali tecnologie utilizzate per l'upgrading del Biogas sono tutte o altamente energivore o poco sostenibili in termini di consumo di acqua e/o tossicità dei solventi [7]. Pertanto, molto spesso l'upgrading del Biogas è lo step controllante la sostenibilità della produzione di $BioCH_4$, ed è quindi il fattore chiave da ottimizzare.

In questo scenario, il concetto di P2G può risultare utile per proporre una alternativa intelligente all'upgrading del Biogas. Infatti, se la CO_2 presente in miscela all'interno del Biogas viene fatta reagire con H_2 mediante la reazione di metanazione (1.1.), è idealmente possibile ottenere un Bio_CH_4 puro al 100%, senza la necessità di un successivo step di purificazione. In un caso più realistico, uno step di aggiustamento della composizione sarà comunque necessario, ma esso avrà richieste economiche ed energetiche nettamente minori.

Pertanto, un upgrading del BioGas a $BioCH_4$ tramite la reazione di “metanazione” rappresenta una configurazione che permette, all'interno dello stesso processo, di ottenere una soluzione sia per lo stoccaggio di H_2 , sia per l'Upgrading di Biogas, massimizzando la produzione di Bio_CH_4 .

Inoltre, tra i microrganismi attori del processo di digestione anaerobica sono già presenti le categorie di microrganismi in grado di biocatalizzare la reazione di metanazione. Di conseguenza, è possibile pensare di integrare in un unico processo la digestione anaerobica e la biometanazione. In questo caso si parla di “Biometanazione in-situ”. Se invece la metanazione viene realizzata in un reattore diverso dal digestore, si parla di “Biometanazione ex-situ. In figura 1.5.1 ed 1.5.2 sono rappresentati schematicamente gli step del processo integrato P2G-Biogas upgrading mediante la metanazione.

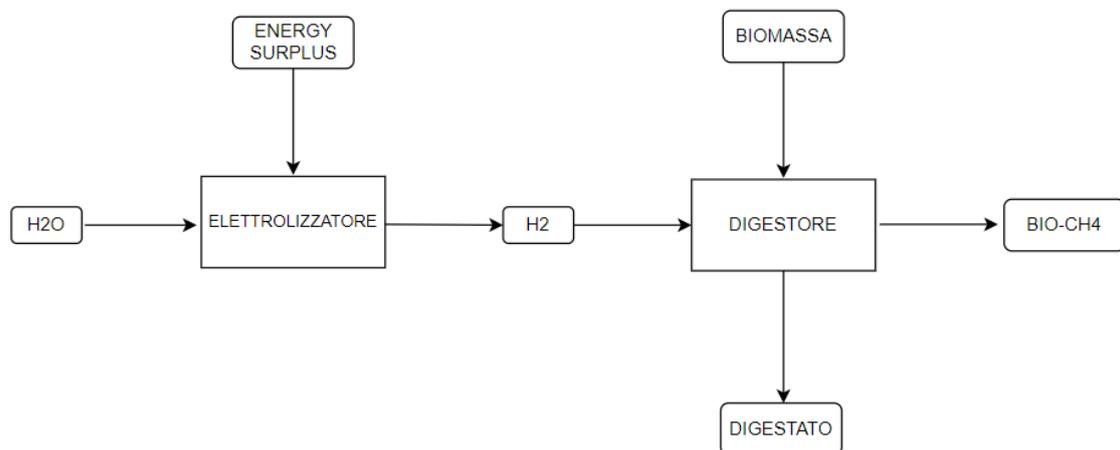


Figura 1.5.1. Integrazione P2G e Biogas upgrading mediante Biometanazione in-situ.

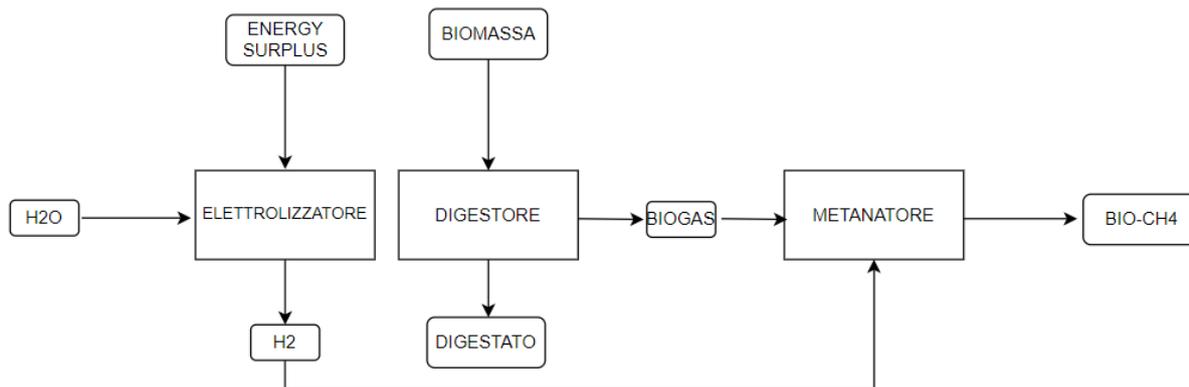


Figura 1.5.2. Integrazione P2G e Biogas upgrading mediante biometanazione ex-situ.

1.6. Contesto e obiettivi del lavoro di tesi, suddivisione dell'elaborato

Questo lavoro di tesi si inserisce all'interno di una collaborazione tra il Politecnico di Torino e SMAT (Società Metropolitana Acque Torino) il cui fine è quello di ottimizzare le prestazioni del più grande impianto di trattamento acque italiano, situato a Castiglione Torinese.

In particolare, l'obiettivo di questa tesi è quello di valutare la possibilità di effettuare una Biometanazione in-situ con Idrogeno sul Biogas uscente dai digestori. Questi ultimi sono alimentati con i fanghi prodotti nell'impianto di trattamento acque. Prove sperimentali all'interno dei laboratori del Politecnico sono state effettuate utilizzando fanghi ricevuti da SMAT.

All'interno di questo elaborato verrà dapprima data una descrizione dettagliata del processo di digestione anaerobica, elencando gli step principali ed i parametri operativi chiave. Successivamente verrà analizzato il processo di biometanazione, mettendo in luce i fattori importanti per la sua ottimizzazione, così come i suoi limiti e le sue caratteristiche comuni con la digestione anaerobica. Una analisi dello stato dell'arte delle attuali tecnologie di biometanazione completerà la analisi da un punto di vista applicativo.

Infine, verrà descritta la campagna sperimentale effettuata, mettendo in evidenza risultati ottenuti e possibili futuri sviluppi.

2.La Digestione Anaerobica

2.1. Fondamenti

La digestione anaerobica è un processo biologico che opera in ambiente anossico, molto utilizzato nell'ambito del trattamento delle biomasse di scarto. In particolare, rifiuti organici e fanghi ottenuti negli impianti di trattamento acque sono il principale flusso di alimentazione per la digestione. Vi sono anche applicazioni nel mondo degli scarti agroindustriali e dell'industria alimentare.

In maniera schematica, la digestione anaerobica può essere pensata come un processo a quattro step in cui diverse famiglie di microrganismi promuovono una serie di reazioni chimiche che portano alla rottura delle macromolecole costituenti la biomassa organica in molecole sempre più piccole. Il prodotto finale della digestione anaerobica viene denominato "Biogas", ed è una miscela gassosa composta in prevalenza da CH_4 e CO_2 . Sono presenti spesso tracce di H_2O , H_2S ed NH_3 . Il residuo di biomassa ottenuto come co-prodotto a valle del processo viene denominato "digestato", ed ha un mercato come ammendante per l'agricoltura (a patto che rispetti determinati parametri chimico-fisici dopo il processo di compostaggio) o come inoculo per nuovi impianti, in quanto ricco di microrganismi.

Nei seguenti paragrafi verranno introdotti e descritti più dettagliatamente i vari step del processo di digestione. Le informazioni riportate sono riprese dai lavori di *Van Lier et al. [8]* e *Rehman et al. [9]*.

2.1.1. Idrolisi

L'idrolisi è il primo step della digestione anaerobica, e consiste nella rottura delle grandi macromolecole (biopolimeri) costituenti la biomassa di partenza a formare i loro monomeri. I carboidrati idrolizzeranno rilasciando zuccheri, i lipidi idrolizzeranno rilasciando trigliceridi e le proteine idrolizzeranno rilasciando amminoacidi. Va specificato che non tutto il materiale organico presente nella biomassa è facilmente idrolizzabile. Ad esempio, le biomasse di tipo lignocellulosico hanno una struttura molecolare così complessa che sono quasi totalmente non idrolizzabili [8].

Al contrario delle macromolecole di partenza, i monomeri che si liberano durante lo step di idrolisi sono molto solubili in acqua e riescono a penetrare nelle pareti cellulari dei microrganismi. Si può pertanto pensare allo step di idrolisi come ad uno step in cui la biomassa viene "spezzettata" al fine di essere di facile utilizzo come substrato da parte dei microrganismi.

L'idrolisi è portata avanti da "eso-enzimi" prodotti dai batteri acidogenici, che sono i microrganismi che operano nello step successivo [9].

Nella maggioranza dei casi, l'idrolisi rappresenta lo step controllante della digestione anaerobica, ossia lo step più lento con il quale si modella la cinetica del processo. Le macromolecole più complesse come le proteine hanno tempi di idrolisi dell'ordine di grandezza dei giorni. Ciò è dovuto al fatto che le macromolecole presentano una superficie disponibile per l'attacco microbico molto ristretta rispetto alla superficie presente negli step successivi [9].

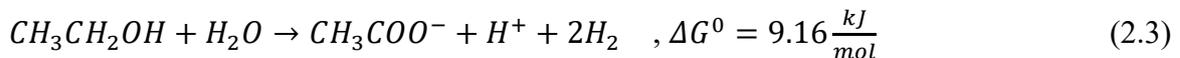
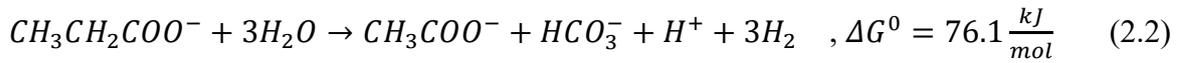
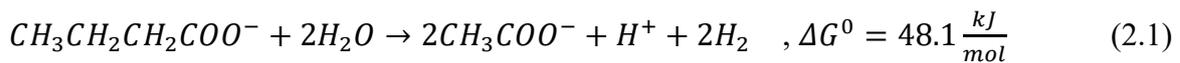
2.1.2 Acidogenesi

Una volta che la biomassa è stata idrolizzata, essa viene utilizzata come substrato da una famiglia di batteri denominati “acidogenici”, che producono una vasta gamma di acidi organici a basso peso molecolare (di solito C1-C5) denominati “acidi grassi volatili” (*VFAs*, dall’inglese “volatile fatty acids”). Tipici *VFAs* sono l’acido acetico, propionico e butirrico.

La acidogenesi è solitamente lo step più veloce di tutto il processo di digestione anaerobica, per via dell’elevata esoergonicità delle reazioni in gioco. La pressione parziale di H_2 nel sistema determina quale è il prodotto di reazione favorito tra la vasta gamma di prodotti dell’acidogenesi. All’aumentare della pressione parziale di idrogeno p_{H_2} , si ha una maggior preponderanza di prodotti ridotti, sino ad arrivare ad avere anche lattato ed alcoli [9].

2.1.3 Acetogenesi

Durante lo step di acetogenesi, tutti i *VFAs* prodotti nell’acidogenesi che non sono acetato vengono trasformati in acetato, così come tutti gli altri co-prodotti dell’acidogenesi. Questo step è portato avanti da microrganismi denominati “acetogenici”. Le reazioni coinvolte in questo step sono reazioni di ossidazione anaerobica, e quindi di deidrogenazione. Alcune delle reazioni sono qui riportate come esempio:



Come si può notare, tutte le reazioni soprariportate hanno un ΔG^0 positivo, e sono pertanto termodinamicamente sfavorite. L’unico modo per far sì che esse avvengano è che vi siano pressioni parziali di idrogeno nel sistema così basse da spostare drasticamente la reazione verso destra. *Van Lier et al* parlano di valori accettabili di p_{H_2} compresi tra $10^{-4} atm$ e $10^{-6} atm$.

Ciò che rende possibile l’avvenire di queste reazioni all’interno di un digestore anaerobico è il consumo di H_2 da parte dei microrganismi metanigeni che lavorano nella metanogenesi, il quarto ed ultimo step del processo di digestione anaerobica. Si instaura quindi un delicato equilibrio per il quale l’esatta quantità di idrogeno prodotto nella acetogenesi viene consumato immediatamente dai metanigeni senza creare un accumulo di H_2 nel sistema, e ciò permette l’avvenire di reazioni che sarebbero altrimenti termodinamicamente inibite. Nella microbiologia questo fenomeno viene chiamato “associazione sintrofica”.

Questo delicato equilibrio è facilmente perturbabile variando la pressione parziale di H_2 nel sistema. Un eccessivo aumento di p_{H_2} può comportare un accumulo di *VFAs* nel sistema, con conseguente abbassamento di pH e shutdown del processo.

2.1.4. Metanogenesi

In questo ultimo step, acetato e idrogeno prodotti nella acetogenesi vengono trasformati in metano da microrganismi denominati metanigeni, in gran parte appartenenti alla famiglia degli archei.

A seconda del substrato che utilizzano, i metanigeni possono essere classificati in :

- Acetoclastici: essi convertono l'acetato in metano secondo la reazione di Wood-Ljungdal:



- Idrogenotrofi: essi convertono direttamente idrogeno in metano mediante la seguente reazione:



Come precedentemente evidenziato, comunemente nei digestori la quantità di idrogeno presente è minima, e pertanto gran parte del metano (circa il 70% secondo quanto riportato da *Van Lier et. Al*) prodotto arriva dalla reazione di Wood-Ljungdal. Ciò comporta di conseguenza una maggior presenza di metanigeni acetoclastici nella stragrande maggioranza dei processi di digestione anaerobica.

I metanigeni sono i microrganismi caratterizzati dal tempo di crescita maggiore, e sono la principale causa dei lunghi tempi di start-up caratteristici dei digestori anaerobici, che possono arrivare anche fino a 3 mesi [8].

In Figura 2.1.1 sono rappresentati in maniera schematica tutti gli step sopradescritti.

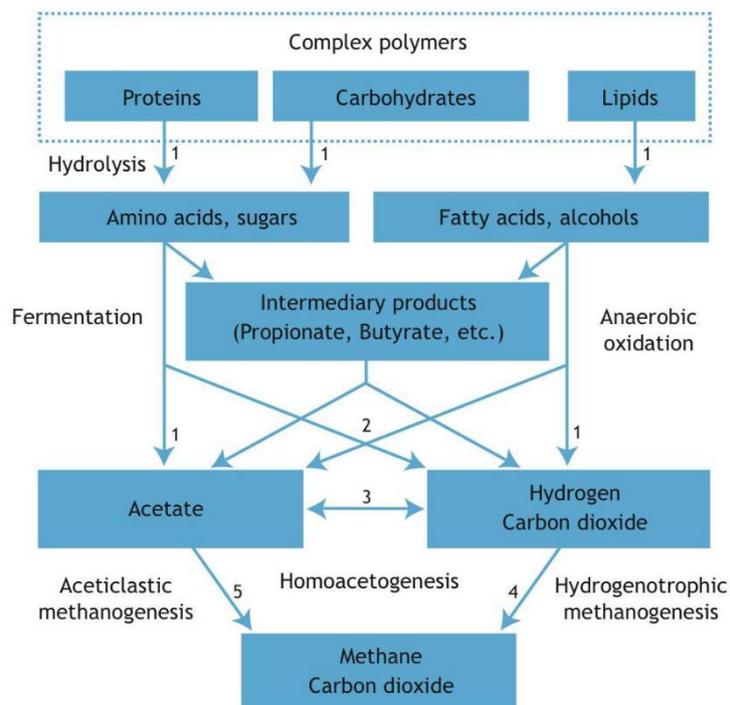


Figura 2.1.1. Rappresentazione schematica del processo di digestione anaerobica. Figura tratta da [9].

2.2. Parametri di processo

2.2.1. Temperatura

La temperatura è uno dei parametri più importanti (se non il più importante) nel processo di digestione anaerobica. Oltre a influenzare in maniera significativa termodinamica e cinetica delle reazioni in gioco, essa esercita una azione selettiva sulla popolazione microbica, andando a rendere il sistema maggiormente idoneo per alcuni microrganismi piuttosto che per altri.

A seconda della temperatura, si possono distinguere:

- Condizioni psicrofile: $10\text{ }^{\circ}\text{C} < T < 20\text{ }^{\circ}\text{C}$
- Condizioni mesofile: $20\text{ }^{\circ}\text{C} < T < 40\text{ }^{\circ}\text{C}$
- Condizioni termofile : $40\text{ }^{\circ}\text{C} < T < 60\text{ }^{\circ}\text{C}$

La scelta della temperatura nel processo di digestione anaerobica rappresenta un compromesso. Se da una parte un aumento di temperatura porta ad un incremento delle velocità di reazione e a un miglior abbattimento di eventuali patogeni, dall'altra porta ad una perdita di eterogeneità della popolazione microbica. In particolare, i batteri metanigeni sono la categoria di microrganismi maggiormente sensibili alla temperatura, e temperature superiori a $40^{\circ}\text{C} - 50^{\circ}\text{C}$ possono causare un'eccessiva diminuzione di questi microrganismi nel sistema. Inoltre, aumentare la temperatura significa aumentare la richiesta energetica necessaria per il riscaldamento del fango.

Pertanto, i reattori di digestione anaerobica sono comunemente condotti in condizioni mesofile o in condizioni termofile blande.

2.2.2. pH

Il pH del sistema influenza in maniera diretta l'esistenza stessa dei microrganismi e l'attività biologica del sistema. Per valori di pH inferiori a 6.5 si ha la cessazione totale di qualsiasi attività biologica (*Van Lier et. Al*), ed il processo di digestione è completamente inibito. Anche un aumento di pH oltre 8.5 porta ad un arresto totale del processo [10]. Fortunatamente nei digestori anaerobici si ha un ottimo effetto tampone, ed il pH riesce a mantenersi su valori prossimi alla neutralità giocando sulla solubilizzazione della CO_2 .

2.2.3. Tempo di residenza (HRT)

Il tempo di residenza idraulico (HRT) è il rapporto tra il volume del digestore e la portata volumetrica di alimentazione immessa.

$$HRT (s) = \frac{V(m^3)}{Q (m^3 s^{-1})} \quad (2.6)$$

Esso rappresenta una stima dell'ordine di grandezza del tempo in cui i filetti fluidi risiedono all'interno dell'ambiente di reazione. Nel caso di sistema perfettamente miscelato (CSTR), l'HRT coincide esattamente con il tempo di residenza di ogni singolo filetto fluido. Esso influenza la resa di digestione, intesa come il volume di Biogas prodotto per m^3 di reattore. Essendo le cinetiche biologiche intrinsecamente lente, i tempi di residenza comunemente utilizzati sono dell'ordine di grandezza della decina di giorni. Aumentando il

tempo di residenza, si ha un aumento della resa di digestione, ma ciò avviene a fronte di un volume maggiore, e pertanto la scelta dell'*HRT* adatto è frutto di un compromesso tra i costi di conduzione dell'impianto e la resa di digestione.

2.2.4. *Solidi volatili (SV)*

La quantità di solidi volatili presenti nell'alimentazione è correlata alla presenza di materia organica biodegradabile. Dipendentemente dal tipo di feedstock, una certa percentuale dei solidi volatili della biomassa rappresenta il carico biodegradabile (solitamente tra il 50% e l'80%). Pertanto, un aumento di SV nel sistema porta ad un aumento della resa di digestione in quanto vi è più substrato disponibile per i microrganismi. Naturalmente, qualora il carico organico aumentasse in maniera significativa, un aumento di HRT risulterebbe necessario per garantire la conversione completa di tutto il materiale biodegradabile.

Solitamente l'alimentazione contiene anche solidi non volatili (SNV), che sono correlati al carico inorganico, intrinsecamente non biodegradabile. Pertanto, spesso la quantità di SNV è utilizzata nei bilanci di materia come tracciante non reattivo del processo.

2.2.5 *Il COD (Chemical Oxygen Demand)*

Il *COD* è la quantità di ossigeno necessaria per ossidare chimicamente tutta la sostanza organica, ed è facilmente calcolabile sperimentalmente tramite l'utilizzo di forti reagenti ossidanti. Esso fornisce una stima dello stato di ossidazione di un substrato.

Dato che la digestione opera in condizioni anaerobiche, il *COD* rimane costante durante tutto il processo, e pertanto vale la condizione $COD_{ingresso} = COD_{uscita}$.

Pertanto, impostare un bilancio di *COD* risulta utile per monitorare la stabilità del sistema. Se la condizione di costanza del *COD* non è rispettata, ciò può significare che (*Van Lier et. Al*):

- Vi è un accumulo di *COD* nel digestore e quindi si è in stato non stazionario
- All'interno del sistema stanno avvenendo anche altre reazioni chimiche oltre quelle considerate, come ad esempio la riduzione di solfati.

Inoltre, partendo dalla reazione di ossidazione del CH_4 , è possibile ottenere una relazione teorica che fornisce una stima della produzione di metano a partire dal *COD* dell'alimentazione (2.7):

$$\frac{Nm^3 CH_4 \text{ prodotto}}{kg COD} = 0.35 \quad (2.7)$$

2.2.6 *Il rapporto C/N*

Il rapporto tra carbonio (*C*) e azoto (*N*) del feedstock è un parametro fondamentale per l'ottimizzazione della crescita microbica. I valori consigliati di $\frac{C}{N}$ si attestano attorno a 20 – 30 (*Rehman et. Al*). Valori superiori portano ad una minore produttività, mentre valori inferiori portano ad un accumulo di ione nitrato (NH_4^+), con conseguente alterazione del *pH*.

In Tabella 1 sono riassunti i valori tipici dei parametri di processo ed i loro effetti sul sistema.

Parametro	Valori Tipici	Effetto sul sistema
Temperatura	40 – 50 °C	<ul style="list-style-type: none"> • Accelerazione cinetiche • Azione selettiva sulla popolazione microbica
pH	6.5 – 8	<ul style="list-style-type: none"> • Influenza diretta sulla esistenza della popolazione microbica
HRT	10 – 30 gg	<ul style="list-style-type: none"> • Aumento dei volumi del reattore • Aumento della conversione del feedstock
SV	1% – 5% in peso	<ul style="list-style-type: none"> • Aumento del carico biodegradabile
COD	Fortemente variabile in funzione della alimentazione	<ul style="list-style-type: none"> • Produzione teorica di metano: $\frac{\text{Nm}^3 \text{ CH}_4 \text{ prodotto}}{\text{kg COD}_{\text{alimentati}}} = 0.35$
C/N	20 – 30	<ul style="list-style-type: none"> • Influenza su produttività • Influenza su pH • Influenza su crescita microbica

Tabella 1: Principali parametri di processo nel processo di digestione anaerobica, valori tipici ed effetti sul sistema. Tabella autoprodotta, informazioni prese da [8] e [9].

2.3. Il Biogas

Sebbene l'obiettivo primario della digestione anaerobica sia quello di abbattere gli inquinanti organici presenti all'interno dell'alimentazione, la peculiarità che rende questo processo cruciale per lo scenario energetico futuro è invece il prodotto della digestione, ossia il Biogas.

Per via della elevata presenza di metano in miscela, il Biogas può essere a tutti gli effetti considerato un energy carrier. Tuttavia, la contestuale elevata presenza di CO_2 limita l'utilizzo di biogas come vettore energetico ad ampio spettro, confinandone l'utilizzo in applicazioni in loco come il recupero termico tramite combustione o la cogenerazione all'interno di motori diesel, che sono tipicamente processi non efficientati [11].

Se però si adottano tecnologie volte a rimuovere la CO_2 dal Biogas, e contemporaneamente se ne aggiusta la composizione in termini di H_2 , H_2S e NH_3 , si ottiene il già citato $BioCH_4$. A differenza del Biogas, il $BioCH_4$ rappresenta a tutti gli effetti un sostituto del gas naturale, ottenuto a partire dalla valorizzazione di scarti biomassici. Il suo utilizzo potrebbe ridurre le emissioni di CO_2 fino al 148% rispetto all'utilizzo del fossile [11]. Queste caratteristiche hanno fatto sì che ad oggi il biometano sia considerata una delle principali "RES" (Renewable Energy Sources), e pertanto esso acquisisce un ruolo strategico all'interno delle

politiche europee per la sostituzione delle risorse fossili [11]. In Tabella 2 vengono paragonate le proprietà di Biogas, Biometano e Gas Naturale.

Gas Composition	Biogas *	Biomethane **	Natural Gas ***
CH ₄	50–75%	94–99.9%	93–98%
CO ₂	25–45%	0.1–4%	1%
Nitrogen	<2%	<3%	1%
Oxygen	<2%	<1%	-
Hydrogen	<1%	-	-
H ₂ S	20–20,000 ppm	<10 ppm	-
Water	2–7%	-	-
LHV	16–28 MJ/m ³	36 MJ/m ³	37–40 MJ/m ³

Tabella 2: Paragone tra BioGas, BioMetano e Gas Naturale. Figura presa da [11]

Nei paesi ad alto livello di industrializzazione, l'utilizzo più virtuoso del *BioCH₄* risulta essere quello della sua iniezione all'interno della griglia di trasporto del gas naturale, seguito dall'utilizzo come fuel per veicoli [12]. Il passaggio da Biogas a *BioCH₄* è quindi uno step fondamentale in ottica di sviluppo sostenibile in quanto è in grado di allargare il mercato di un prodotto a basso impatto ambientale.

2.3.1. L'Upgrading del Biogas

Le tecnologie volte a rimuovere la *CO₂* dal *BioCH₄* prendono il nome di tecnologie di "Upgrading" del Biogas. Vi sono numerose opzioni possibili, che spaziano da metodi fisici come la separazione tramite membrane a metodi chimici come l'assorbimento con ammine. La scelta di una tecnologia piuttosto che un'altra dipende fortemente dall'impianto in esame, in quanto è frutto di un ottimo economico. Una delle tecnologie attualmente più utilizzate in Europa è la separazione tramite membrane, per via dei suoi bassi costi operativi e della assenza di solventi nel processo. In Figura 2.3.1. viene rappresentata la situazione europea in termini di tecnologie di upgrading.

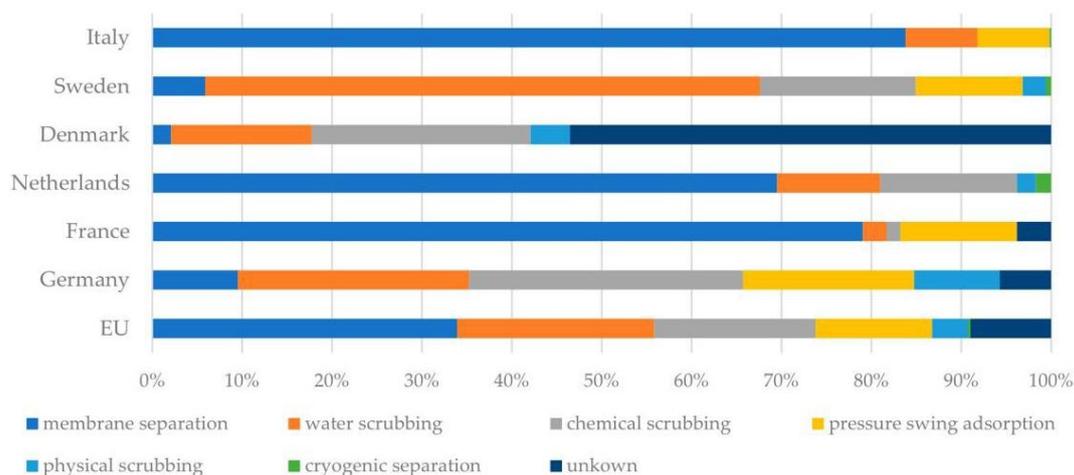


Figura 2.3.1. Tecnologie di Biogas Upgrading in Europa. Figura presa da [11].

Per paragonare in maniera efficace le tecnologie di Biogas upgrading l'una con l'altra, esse vengono paragonate tramite un comun denominatore, in termini di kWh spesi per Nm^3 di Biogas. Anche in questa classifica, la separazione tramite membrane la fa da padrona, con un consumo specifico minore rispetto alle altre tecnologie comunemente utilizzate (Figura 2.3.2).

	Membrane Separation	Water Scrubbing	Organic Solvent Scrubbing	Chemical Scrubbing	PSA	Cryogenic
The basis of the operation	Differences in the solubility and permeability of different gases through the membrane	Different solubility levels of gases in water	Different solubility levels of gases in an organic solvent	Amine-based solvent absorbs and chemically reacts with CO_2	CO_2 adsorption with, e.g., activated carbon, zeolite, or silica gel	Different liquefaction and solidification temperatures
Consumption of raw biogas (kWh/Nm^3)	0.18–0.20	0.25–0.3	0.2–0.3	0.05–0.15	0.23–0.30	0.76

Figura 2.3.2. Consumi specifici delle principali tecnologie di upgrading del Biogas. Figura presa da [11]

La descrizione accurata delle tecnologie di upgrading del biogas esula dagli obiettivi di questa tesi. Per approfondimenti, si rimanda a [7], [11], [12].

2.3.2. Il BioMetano in Europa

Ad oggi, i costi di produzione del $BioCH_4$ sono molto elevati, e si attestano attorno ad un valor medio di $80 \frac{\text{€}}{MWh}$. Questo costo non permette al $BioCH_4$ di essere competitivo economicamente rispetto al gas fossile, e pertanto l'Unione Europea ha messo in atto un sistema di incentivi economici volti a diffonderne la produzione al fine di raggiungere competitività nel mercato tramite una economia di scala. Difatti, l'Europa è leader mondiale nella produzione di Biometano (32 TWh prodotti in 992 impianti al 2020), con Germania, Gran Bretagna ed Italia leader nel settore (Figura 2.3.3).

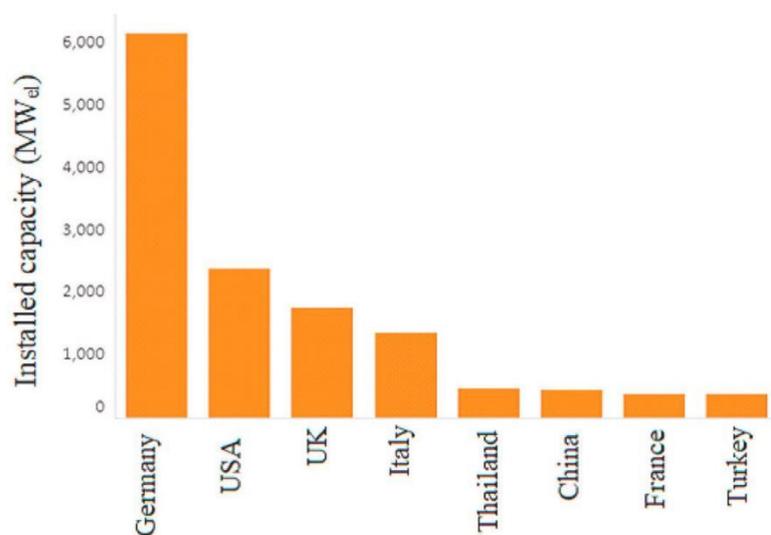


Figura 2.3.3. Capacità produttive di Biogas di vari paesi, dati al 2017. Figura presa da [12].

Nello Statistical Report della “European Biogas Association” [13] si stima che nelle prossime decadi il prezzo del Biometano si assesterà tra i 57 ed i 66 $\frac{\text{€}}{\text{MWh}}$. Considerando che nel novembre del 2022 il prezzo del Gas Naturale ha toccato il prezzo massimo di 120 $\frac{\text{€}}{\text{kWh}}$ a causa del conflitto russo-ucraino, si capisce come il biometano possa presto diventare concorrenziale anche in termini economici.

Nella recentissima review “Development of the Biomethane Market in Europe” [11], gli autori hanno modellato il prezzo del Biometano in funzione della produzione oraria tramite la seguente equazione:

$$\text{Prezzo} \left[\frac{\text{€}}{\text{m}_{\text{BioCH}_4}^3} \right] = 39.18 * x \left[\frac{\text{m}^3}{\text{h}} \right]^{-0.244} \quad (2.8)$$

Vi è inoltre da sottolineare come l’Unione Europea, tramite un aggiornamento alla direttiva EU nota come “RED II”, che regola le politiche sull’uso di energie rinnovabili, abbia introdotto criteri molto stringenti per quanto riguarda l’utilizzo di biomasse agricole e forestali a scopi energetici, al fine di evitare competizione tra la filiera alimentare e quella energetica [14].

In questo scenario il BioCH_4 acquisisce ancor più importanza in quanto è facilmente ottenibile a partire da biomassa di scarto e non compete con alcun tipo di filiera, e si candida a tutti gli effetti ad essere la risorsa rinnovabile chiave per la transizione ecologica europea.

2.3.3. Il sistema di incentivi e i vincoli legislativi in Italia

Tramite il Decreto Ministeriale del 15 settembre 2022 (Gazzetta Ufficiale) [15], il Ministero della Transizione Economica ha aggiornato il Decreto Interministeriale del 2 marzo 2018 [16] del Ministero dello Sviluppo Economico e del Ministero dell’ambiente denominato “promozione dell’uso del biometano nel settore dei trasporti”, modificando le modalità di incentivazione. Come si evince dal nome della normativa, in Italia l’uso del biometano è incentivato solo per il settore dei trasporti.

Grazie ai fondi disponibili tramite il Piano Nazionale di Ripresa e Resilienza (PNRR), sono stati stanziati 1.730.400.000 € per la realizzazione di nuovi impianti di BioCH_4 e per l’efficientamento di vecchi impianti al fine di predisporli alla produzione di BioCH_4 e non più all’utilizzo di Biogas in loco. Si è inoltre fissato un target di produzione annua pari a 2.3 mld di m^3 di biometano entro il 30 giugno 2026.

Per gli impianti suddetti, gli incentivi previsti prevedono:

- La copertura parziale delle spese di realizzazione dell’impianto
- Una tariffa incentivata alla produzione di biometano per 15 anni

In Tabella 3 e Tabella 4 sono quantificati gli incentivi in funzione delle tipologie di impianto.

Tipologia impianti di produzione del biometano	Capacità produttiva biometano (C_p)	Tariffa di riferimento [€/MWh] Nuovi impianti agricoli e alimentati da rifiuti organici e riconversioni solo per impianti agricoli
Impianti agricoli di piccole dimensioni	$C_p \leq 100$ Smc/h	115
Altri impianti agricoli	>100 Smc/h	110
Impianti alimentati da rifiuti organici	Qualsiasi	62

Tabella 3: Tariffa incentivata sulla produzione di biometano in funzione della dimensione dell'impianto e della alimentazione. Presa da [16].

Tipologia impianti di produzione del biometano	Capacità produttiva biometano (C_p)	Costo specifico di investimento massimo [€/Smc/h]	Costo specifico di investimento massimo [€/Smc/h]	Percentuale di contribuzione in conto capitale [%]
		Nuovi impianti	Riconversioni	
Impianti agricoli	$C_p \leq 100$ Smc/h	33.000	12.600	40%
	$100 < C_p \leq 500$ Smc/h	29.000	12.600	40%
	$C_p > 500$ Smc/h	13.000	11.600	40%
Impianti alimentati da rifiuti organici	Qualsiasi	50.000		40%

Tabella 4: Contributo per la realizzazione di impianti a biometano in funzione della capacità produttiva e del tipo di alimentazione. Presa da [16].

L'ente di riferimento per l'erogazione degli incentivi e per il controllo degli impianti di produzione è il GSE (Gestore Servizi Energetici).

Per quanto riguarda le specifiche tecniche per l'immissione di biometano nella rete, esse sono stabilite dall'UNI/TR 11537 [17], che è una norma tecnica elaborata dal Comitato Tecnico UNI "Gas". Questa norma stabilisce un valore di purezza minima del 97%, ed impone i seguenti vincoli sulla restante composizione:

- $CO < 0.1\% \text{ mol}$
- $H_2 < 0.5\% \text{ mol}$
- $NH_3 < 10 \frac{mg}{Sm^3}$
- $Si < 1 \frac{mg}{Sm^3}$
- $Ammine < 10 \frac{mg}{Sm^3}$
- $F < 3 \frac{mg}{Sm^3}$
- $Cl < 1 \frac{mg}{Sm^3}$

3.La Biometanazione in situ: stato dell'arte

Con il termine “Biometanazione in-situ (BIS)” si indica ogni qualsivoglia configurazione reattoristica che includa lo step di aggiunta di Idrogeno e conseguente biometanazione della CO_2 all'interno del digestore stesso. Un sinonimo molto comune in letteratura è quello di “In-situ Biological Biogas Upgrading (BBU)”, in quanto l'aggiunta di H_2 esogeno nel sistema causa una diminuzione della concentrazione di CO_2 nel biogas in uscita, con un conseguente aumento della qualità della miscela gassosa.

Il fine ultimo della biometanazione in-situ è quello di aumentare la qualità del Biogas, sino idealmente ad ottenere Biometano direttamente iniettabile nella griglia di distribuzione, mediante uno step economico e sostenibile. Difatti, non essendo necessario alcun tipo di reattore aggiuntivo ed essendo totalmente integrabile in impianti di Biogas già esistenti, la Biometanazione in-situ si presenta come una soluzione di upgrading con costi fissi minimi, operante in condizioni operative blande (le stesse tipiche della digestione) e flessibile in termini di operabilità in presenza di impurezze [18]. Inoltre, si minimizzano le emissioni di CO_2 in atmosfera, in quanto si ha una vera e propria reazione chimica con la formazione di un nuovo prodotto (il metano) anziché una semplice separazione della CO_2 dalla miscela di gas [7].

L'idea della Biometanazione in-situ nasce da un semplice principio: la popolazione microbica che si sviluppa all'interno dei digestori contiene al suo interno i batteri metanigeni idrogenetofi diretti (Figura 3.1), ed il loro metabolismo non percepisce se l'idrogeno in gioco è esogeno o endogeno, poiché esso è sempre e comunque utilizzabile come substrato. Quindi, se la presenza di idrogeno aggiuntivo proveniente da fonti esterne non compromette le condizioni di vita della popolazione microbica, esso può essere utilizzato come substrato allo stesso modo dell'idrogeno prodotto durante l'acetogenesi, contribuendo alla diminuzione della CO_2 ed alla produzione di CH_4

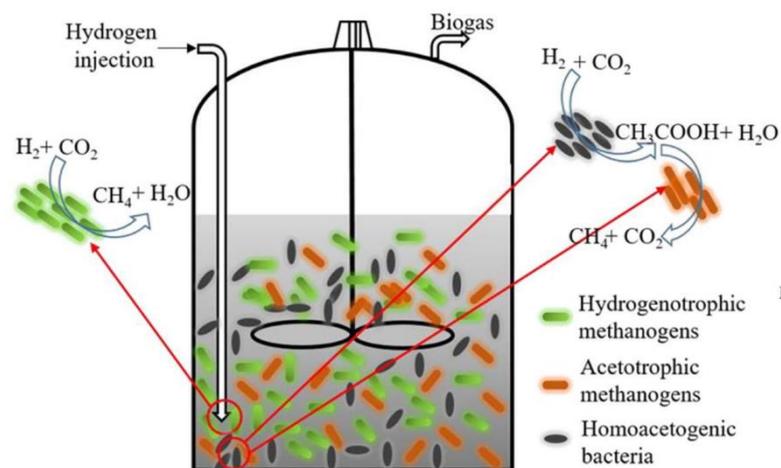


Figura 3.1. Schematizzazione processo di Biometanazione in-situ con focus su popolazione microbica [7]

3.1. Limiti e problematiche

Sebbene la BIS sia un'ottima alternativa alle tecnologie di upgrading convenzionali, essa presenta problematiche di tipo tecnico dovute al fatto che all'interno dello stesso reattore avvengono numerosi step in serie-parallelo ed è quindi difficile ottimizzare il sistema per favorire un singolo percorso reattivo [19]. Nel seguente paragrafo verranno evidenziati i parametri critici che sono determinanti per il buon funzionamento di un reattore di BIS, fondamentali per comprendere la campagna sperimentale effettuata.

3.1.1. Il mass transfer dell'idrogeno

Affinché l'idrogeno sia disponibile come substrato per i microrganismi, è necessario che esso si disciolga in fase liquida. Lo step di solubilizzazione dell'idrogeno è molto lento, e di conseguenza si può incorrere in limitazioni di mass transfer dell' H_2 .

Il fenomeno viene descritto tramite il coefficiente di scambio di materia k_1a :

$$N = 22.4k_1a(H_{2g} - H_{2l}), \text{ con:} \quad (3.1)$$

$$N = \text{portata specifica di idrogeno trasferita} \left[\frac{l}{ld} \right] \quad (3.2)$$

$$k_1a = \text{coefficiente di scambio di materia} [d^{-1}] \quad (3.3)$$

$$H_{2g} \text{ e } H_{2l} = \text{concentrazioni di idrogeno in fase gassosa e liquida} \left[\frac{mol}{l} \right] \quad (3.4)$$

Valori tipici di k_1a si attestano attorno alle decine di h^{-1} . Sviluppare configurazioni reattoristiche tali da garantire un aumento significativo del coefficiente di scambio è una delle sfide principali per lo sviluppo di tecnologie di BIS efficienti. I principali accorgimenti utilizzati per aumentare il k_1a comunemente trovati in letteratura prevedono:

- Sistemi di agitazione (stirrer), solitamente di tipo meccanico [20] o magnetico [21].
- Sistemi di ricircolo del biogas e/o del digestato [22]
- Alimentazione tramite membrane porose [23]

A titolo di esempio, Diaz *et al* [23] sono riusciti ad ottenere un valore di k_1a pari a circa $430 h^{-1}$ mediante l'utilizzo di membrane di tipo "hollow fiber" aventi pori di diametro pari a $0.4 \mu m$, unite ad un ricircolo della fase liquida.

3.1.2 L'accumulo di acidi grassi volatili (VFA) e le variazioni di pH

Come discusso nel capitolo 2, affinché lo step di acidogenesi avvenga è necessario che la pressione parziale di idrogeno nel sistema sia estremamente bassa per garantire il fenomeno di associazione sintrofica.

L'aggiunta di H_2 esogeno dall'ambiente di reazione può causare una perturbazione del delicato equilibrio che permette l'acidogenesi, causando un accumulo di acidi grassi volatili (VFA) nel sistema. Ciò porta ad un aumento di acidità con conseguente abbassamento di pH e shutdown del sistema [7]. D'altra parte, è però necessario avere pressioni parziali p_{H_2} superiori a $500 Pa$ per favorire i metanigeni diretti.

Per evitare questo fenomeno, è bene dosare l'iniezione di H_2 accuratamente, immettendo una quantità tale da far sì che i microrganismi siano velocemente in grado di utilizzarla evitando accumuli nel sistema.

In tal senso, esperimenti sull'iniezione pulsata di idrogeno nel sistema sono stati effettuati da *L.M. Agneessens et.al [24]* e da *R.Wahid et.al [18]* dimostrando come un'iniezione intermittente di idrogeno è possibile in quanto i metanigeni presentano un ottimo grado di adattamento. Ulteriori dettagli saranno forniti nel paragrafo successivo.

In Tabella 5 sono elencati vantaggi e problematiche attuali per la BIS

Vantaggi	Problematiche
Aumento qualità del Biogas	Scarsa solubilità idrogeno
Nessuna necessità di reattori e apparecchiature aggiuntivi	Rischio accumulo VFA e shutdown del sistema
Tolleranza alle impurezze	Necessità di p_{H_2} superiore a 500 Pa per favorire metanigeni
Condizioni operative blande	
Processo economico	

Tabella 5: Vantaggi e problematiche dei processi di Biometanazione in-situ

3.2. Sperimentazioni sulla Biometanazione in-situ

Nel seguente paragrafo verranno elencate le principali sperimentazioni presenti in letteratura sulla BIS, mettendo in luce risultati ottenuti, criticità e possibili sviluppi futuri.

3.2.1. V.Corbellini et al :BIS da fango primario con sistema CSTR semi-continuo [21]

Questa campagna di sperimentazioni, condotta nel 2019, è stata portata avanti su scala di laboratorio utilizzando reattori CSTR semi-continui con miscelatore magnetico (Figura 3.2.1). Il substrato di partenza è rappresentato da fango primario prelevato dall'impianto trattamento acque di Seveso (MI). Gli esperimenti sono stati portati avanti ad una temperatura di $35^\circ C$ e con un tempo di permanenza di circa 14 giorni.

Due reattori CSTR sono stati monitorati durante la campagna sperimentale: nel primo è stata condotta la classica digestione anaerobica (reattore "di controllo"), nel secondo si è proceduto con BIS mediante iniezione di H_2 , testando rapporti $\frac{H_2}{CO_2} \left(\frac{mol}{mol}\right)$ variabili da 1 a 4.

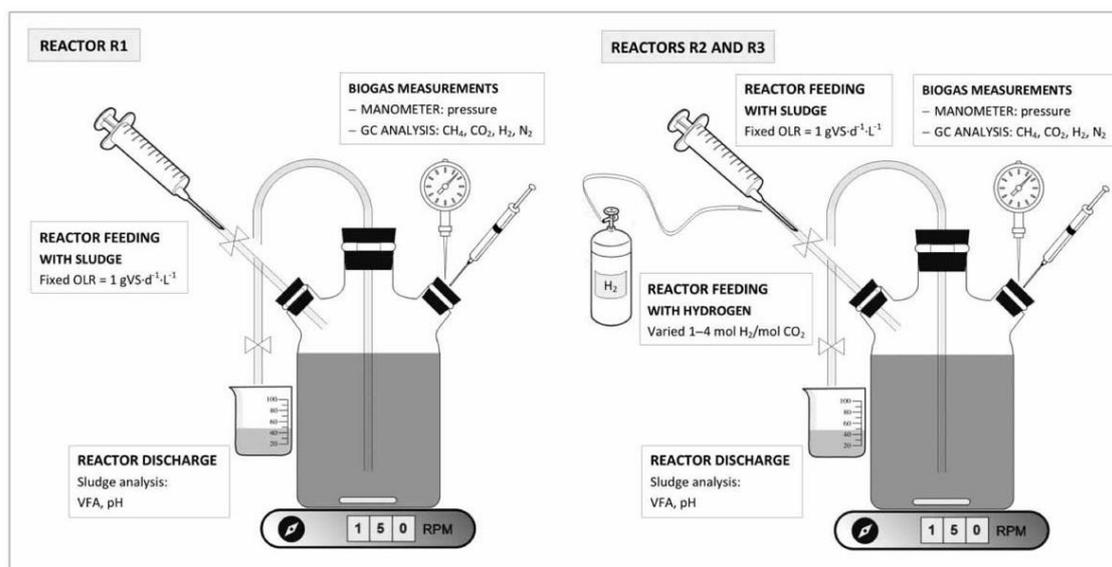


Figura 3.2.1. Set-up sperimentale del lavoro di Corbellini et.al [21]

Si è ottenuta una concentrazione di picco di CH_4 nel biogas pari all'80.2 % , con un rapporto $\frac{H_2}{CO_2} = 4:1$ (stechiometrico), con una associata produzione specifica di metano pari a $195 \frac{NmL}{g VS}$, raggiungendo valori di conversione di H_2 del 100% e valori di conversione della CO_2 pari al 45.9 %. In Tabella 6 sono rappresentati i principali risultati ottenuti.

	Fase 1	Fase 2	Fase 3	Fase 4
	H ₂ /CO ₂ =1:1	H ₂ /CO ₂ = 2:1	H ₂ /CO ₂ =3:1	H ₂ /CO ₂ =4:1
Composizione Biogas:				
• CH ₄ %	73.5	76.3	77.2	80.2
• CO ₂ %	25.4	23.6	22.8	20.3
• H ₂ %	2.6	0	0	0
Conversione H ₂ %	96	100	100	100
Conversione CO ₂ %	41.5	49.1	25.1	45.9
Produzione metano (NmL·d ⁻¹)	156	160	194	195
pH	7.2	7.3	7.3	7.2

Tabella 6: Principali risultati sperimentazione di Corbellini et.al [21]

Dai risultati è evidente come anche quando si lavora con rapporto stechiometrico $\frac{H_2}{CO_2}$ non si riesce ad ottenere una completa trasformazione della CO_2 in metano, ad indicare che per ottenere conversioni più spinte è necessario operare in eccesso di idrogeno. Ciò è però fortemente rischioso per la stabilità del sistema, in quanto un'eccessiva solubilizzazione dell'idrogeno può portare al fenomeno di rilascio di CO_2 solubilizzata con conseguente aumento di pH .

Un accumulo di VFA si è verificato durante il passaggio dalla fase di start-up alla fase 1, ma la concentrazione si è poi riportata ai valori iniziali durante il progredire della sperimentazione, ad indicare come la fase critica sia quella di adattamento in cui si passa dal set-up da digestore anaerobico classico all'inserimento di idrogeno nel sistema.

3.2.2. H.Jiang et.al : Confronto tra condizioni mesofile e termofile e aggiunta di CO_2 esogena [20]

In questa campagna sperimentale (2021), è stata condotta una BIS in reattori CSTR del volume di 5 L (volume operativo = 3.5 L) e con sistema di agitazione meccanica con velocità di mixing compresa tra 150 e 350 rpm (Figura 3.2.2). Come substrato di partenza è stato utilizzato letame proveniente da allevamento di pollami, contenente circa il 2.59% di solidi volatili (SV).

Il tempo di residenza è stato ottenuto pari a 14 gg

Sono stati portati avanti esperimenti sia in condizioni mesofile (37 °C), sia in condizioni termofile (55 °C), al fine di evidenziare l'influenza della temperatura sulla reazione di metanazione e sulla popolazione microbica.

Inoltre, l'idrogeno è stato iniettato sia puro, sia in miscela con CO_2 , al fine di valutare l'effetto di aggiunta di CO_2 esogena sul sistema. Sono state testate portate variabili tra i 400 e i 1100 mld^{-1}

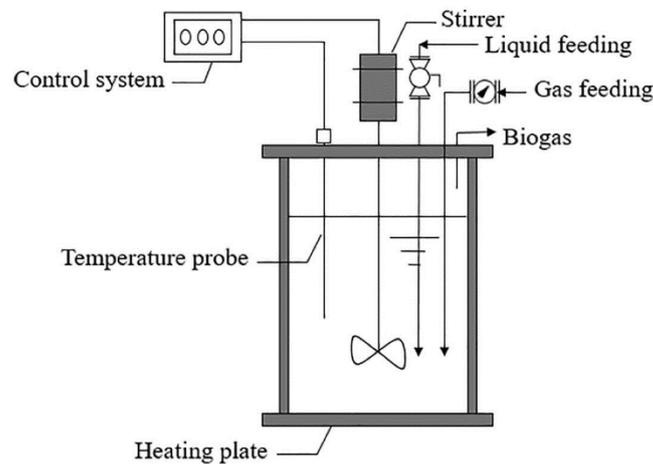


Figura 3.2.2. Set-up sperimentale del lavoro di Jiang et.al [20]

Dagli esperimenti è evidente come le condizioni termofile siano più favorevoli per massimizzare la conversione dell'idrogeno, specie quando la portata di idrogeno è impostata sui valori minimi della sperimentazione (400 mld^{-1}). In particolare, in condizioni mesofile si ottiene un valore di conversione medio pari al 51.36%, mentre in condizioni termofile si raggiungono valori medi pari al 75.41%. Quando la portata di idrogeno è stata aumentata, valori di conversione totali sono stati ottenuti sia in condizioni di termofilia che di mesofilia.

Per quanto riguarda la composizione del Biogas, i valori di picco sono stati raggiunti quando la portata di idrogeno è stata settata al valore massimo, e non sono state notate sostanziali differenze tra i risultati in condizioni termofile e mesofile (94.57% in condizioni mesofile e 94.87% in condizioni termofile). Inoltre, si è evidenziato come ad un aumento della portata di idrogeno è corrisposto un innalzamento di pH, sino ad arrivare a valori di 8.7.

Il sistema si è inoltre rilevato stabile anche in caso di aggiunta di CO_2 esogena, che ha addirittura contribuito alla stabilizzazione del pH grazie al fenomeno di solubilizzazione e all'effetto

tampone. Biogas contenente il 91.9 % di metano è stato ottenuto in condizioni termofile e un rapporto tra idrogeno e CO_2 variabile tra 4 e 5.875.

I principali risultati ottenuti sono riassunti in Tabella 7

	Condizioni Mesofile (37 °C)	Condizioni Termofile (55 °C)
Composizione Biogas:		
• CH ₄ %	94.57	94.87
• CO ₂ %	6.13	5.03
• H ₂ %	0	1.01
Conversione H ₂ %	100	100
Produzione biogas (Nml*d ⁻¹)	153.65	183.83
pH	Raggiunti valori di 8.74	
Portata Idrogeno (mld ⁻¹ -)	Variabile tra i 400 e gli 850	

Tabella 7: Principali risultati sperimentazione di Jiang et.al [21]

3.2.3. Girma Mulat et.al : BIS termofila (52°C) in reattori batch. [25]

In questa sperimentazione (2017) è stata effettuata una BIS termofila a 52°C utilizzando come substrato scarti organici della filiera di produzione del mais contenenti 57.8 gl^{-1} di solidi volatili.

Gli esperimenti sono stati condotti in modalità batch utilizzando bottiglie pressurizzate dal volume di 120 ml inoculate con un digestato proveniente da digestori industriali danesi. Un analoga configurazione è stata utilizzata per condurre una classica digestione anaerobica in parallelo.

Si è proceduto con una alimentazione di idrogeno crescente nel tempo, partendo da un valore di 36 mld^{-1} sino ad arrivare ad un valore di 100 mld^{-1} . La alimentazione è stata periodica e non continua, al fine di simulare l'andamento fluttuante dell'energia rinnovabile.

Sono stati ottenuti con successo valori di conversione dell'idrogeno che spaziano dal 92% al 100%, ottenendo un Biogas contenente l'89% di metano (concentrazione di picco).

Durante la sperimentazione si è verificato un accumulo di VFA in corrispondenza dell'aumento di idrogeno iniettato. In particolare, si è ottenuto un accumulo spinto di acetato e propionato. Questo accumulo non ha però portato a variazioni sensibili di pH.

In Tabella 8 sono riportati i principali risultati della sperimentazione.

Bis batch termofila (52 °C)

Composizione Biogas:	
• CH4%	89.4
• CO2%	10.5
• H2%	0.1
Conversione H2 %	92-100%
Produzione metano (Nml*d ⁻¹)	33.37
pH	7-8
Portata Idrogeno (mld ⁻¹)	Variabile da 36 a 100

Tabella 8: Principali

sperimentazione di Girma Mulat et.al [25]

risultati

3.2.4. Xu et.Al: BIS in reattori “Anaerobic Sludge Blanket”: idrogeno e syngas da biomassa di scarto [26]

La sperimentazione di Xu et.al. (2019) riguarda una BIS mesofila condotta a 35 °C in reattori denominati “sludge blanket”, in cui acque di scarto e idrogeno sono iniettate nel fondo di un cilindro a diametro variabile contenente l’inoculo in una configurazione a doppio stadio. Il ricircolo del Biogas e l’insufflaggio di idrogeno sottoforma di piccole bolle garantiscono il miscelamento del sistema. Il setup sperimentale è rappresentato in Figura 3.2.4. Il sistema è stato alimentato ed inoculato con acque di scarto provenienti dall’industria della birra.

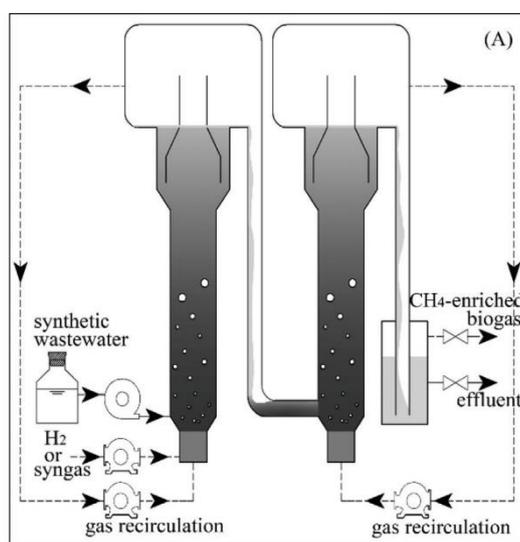


Figura 3.2.4. Set-up sperimentale del lavoro di Xu et. Al [26]

Il volume operativo delle due camere è di 0.7 L ,ed il tempo di residenza durante la sperimentazione è stato mantenuto pari ad un giorno. Si è lavorato con portate di idrogeno via via maggiori, partendo da un valore pari a 0.13 g(Ld)⁻¹ sino ad arrivare ad un valore di 0.63 g(Ld)⁻¹.Non sono presenti informazioni circa il rapporto tra idrogeno e CO₂.

Oltre a procedere con insufflaggio di idrogeno puro, durante la sperimentazione è stato insufflato anche syngas ottenuto da un processo di gassificazione di biomassa lignocellulosica.

Il syngas è una miscela di H_2 , CO e CO_2 ottenuta sia tramite processi tipici della petrolchimica, sia tramite processi di combustione in difetto di ossigeno di biomasse lignocellulosiche. Quest'ultima via di produzione del syngas assume particolare importanza nello scenario energetico attuale in quanto rappresenta un modo di integrare il trattamento di rifiuti lignocellulosici all'interno della produzione energetica tramite l'ottenimento di idrogeno.

Testare la BIS con insufflaggio di syngas è quindi un modo per testarne l'efficacia con idrogeno proveniente anche non da elettrolisi.

Sono stati ottenuti valori di conversione di idrogeno compresi tra il 95.9% ed il 98.8 %,ottenendo un Biogas con un contenuto di picco di metano pari al 94.9% , corrispondente alla fase con immissione di idrogeno puro.

L'insufflaggio di syngas ha prodotto un Biogas con concentrazioni di metano comprese tra il 92.8 % e il 92.2%. La concentrazione di CO è scesa velocemente al di sotto dell'1 % e non vi è stata alcuna modifica della popolazione microbica, a dimostrare la totale affinità del syngas all'interno di un processo di BIS.

In Tabella 9 sono riportati i principali risultati della sperimentazione.

	Insufflaggio idrogeno puro	Insufflaggio syngas
Composizione Biogas:		
• CH_4 %	94.9	94.87
• CO_2 %	n.a.	n.a.
• H_2 %	n.a.	n.a.
Conversione H_2 %	98.8 (picco)	98.1(picco)
Produzione biogas ($Nml \cdot d^{-1}$)	n.a.	n.a.
pH	Valori di picco pari ad 8	
Portata Idrogeno ($g(l) \cdot d^{-1}$)	Variabile tra 0.13 e 0.63. Insufflato anche syngas all'85-86% di idrogeno)	

Tabella 9:
risultati

Principali

sperimentazione di Girma Mulat et.al [25]

3.2.5. Wahid et. Al: BIS batch mesofila con iniezione di idrogeno pulsata nello spazio di testa [18]

In questa sperimentazione del 2019 è stata condotta una BIS mesofila (37 °C) in modalità batch utilizzando bottiglie di vetro da laboratorio dal volume di 0.5L (volume operativo pari a 0.385 L). Il mixing è stato garantito tramite un "incubator shaker" operante a 100 rpm. Il tempo di residenza è stato mantenuto pari a 21 gg. Una digestione classica "di controllo" è stata condotta in parallelo.

I reattori sono stati alimentati con letame bovino ed inoculati tramite fango proveniente da un digestore di laboratorio della Norwegian University of Life Science. L'idrogeno è stato aumentato gradualmente sino ad ottenere un rapporto $\frac{H_2}{CO_2} = 4$

La particolarità di questa sperimentazione risiede nel fatto che l'idrogeno viene iniettato nello spazio di testa del reattore anziché nel battente di liquido. In questo modo il gradiente di concentrazione tra spazio di testa e fase liquida amplifica il mass transfer favorendo la solubilizzazione dell'idrogeno. Inoltre, una volta che il sistema è stato stabilizzato, gli autori hanno proceduto con una iniezione di idrogeno pulsata, iniettando idrogeno dapprima ogni 24 ore e successivamente ogni 3 giorni, al fine di analizzare la stabilità del sistema in caso di input variabili, coerentemente con uno scenario di fornitura di idrogeno tramite energie rinnovabili.

Si è ottenuta una conversione di idrogeno molto stabile e pari al 98 %, associata ad una produzione Biogas con un valore medio pari a $1.68 \text{ ml}(\text{lh})^{-1}$. La concentrazione di metano si è assestata attorno al 94.47%, e non si è ottenuto un eccessivo accumulo di VFA.

Durante la fase con iniezione di idrogeno pulsata il sistema non ha mostrato instabilità, e durante i giorni in cui non è stato alimentato idrogeno la produzione di Biogas giornaliera si è assestata sugli stessi valori del reattore di controllo. Considerazioni simili sono state ottenute nel lavoro di Agneessens et.al [24].

Per minimizzare la presenza di CO_2 nel biogas gli autori hanno anche portato avanti esperimenti in condizioni di forte eccesso di idrogeno, raggiungendo valori di $\frac{\text{H}_2}{\text{CO}_2}$ pari ad 11. Ciò ha però portato ad un momentaneo shutdown del sistema, con valori di pH che sono saliti sino a 9.4. Il sistema è stato però rapidamente riportato a regime mediante aggiunta di HCl , a dimostrazione della forte stabilità del processo di BIS.

I risultati chiave della sperimentazione sono riportati in Tabella 10

Bis batch mesofila (37 °C) con iniezione pulsata di idrogeno nello spazio di testa

Composizione Biogas:	
• CH4%	94.47
• CO2%	3.09
• H2%	2.45
Conversione H2 %	98
Produzione metano (ml(lh) ⁻¹)	1.68
pH	Stabile intorno ad 8 in condizioni stechiometriche. Picchi pari a 9.4 con rapporto H2/CO2 pari a 11

Tabella 10: Principali risultati sperimentazione di Wahid et.al [19]

3.2.6. VoelKlein et.al: BIS batch termofila con reattori CSTR [19]

Questa campagna sperimentale (2019) analizza la BIS in maniera completa ed esaustiva, con test di laboratorio sulla Biometanazione sia in-situ che ex-situ e configurazioni sia batch che CSTR. In tutti gli esperimenti la temperatura è stata mantenuta ad un valore pari a 55 °C. Il substrato utilizzato è costituito da scarti alimentari derivati dalla produzione della segale. L'idrogeno è stato iniettato in maniera discontinua una sola volta al giorno, mantenendo un rapporto $\frac{H_2}{CO_2}$ stechiometrico (4:1). Per favorire il mass transfer e massimizzare la solubilizzazione dell'idrogeno il sistema è stato dotato di ricircolo del biogas e di diffusori ceramici per l'iniezione di H_2 . Gli esperimenti sulla Biometanazione in-situ sono stati realizzati in un reattore CSTR operante in modalità batch del volume di 9.5 L. Il setup sperimentale è rappresentato in Figura 3.2.5.

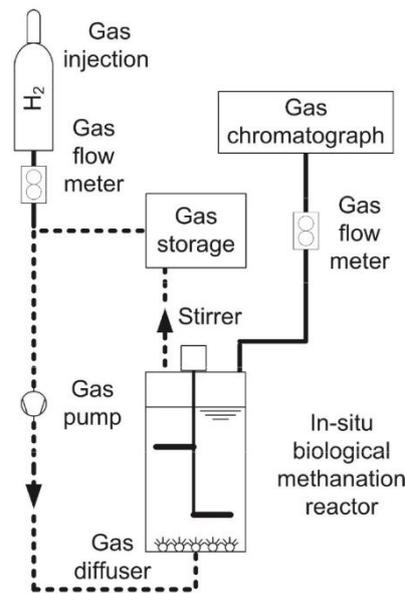


Figura 3.2.5. Set-up sperimentale del lavoro di VoelKlein et. Al [19]

Il Biogas prodotto durante la campagna ha raggiunto una concentrazione di metano massima pari al 60.1% ,senza pertanto mostrare miglioramenti significativi rispetto alla classica digestione anaerobica. Nonostante ciò, la produzione specifica di metano è passata da $388 L_{CH_4}(kg_{VS})^{-1}$ a $460 L_{CH_4}(kg_{VS})^{-1}$, a dimostrazione del fatto che una parte del Biometano prodotto derivi effettivamente dalla conversione dell'idrogeno iniettato. Il valore massimo di conversione di idrogeno ottenuto è pari al 72%.

La scarsa qualità del biometano prodotto è stata attribuita alla iniezione di idrogeno discontinua, che può aver perturbato l'equilibrio sintrofico che caratterizza le fasi di acetogenesi e metanogenesi inibendo la produttività del sistema. I risultati delle sperimentazioni riportate precedentemente sembrano confermare questa ipotesi, in quanto l'iniezione di idrogeno continua o discontinua di tipo pulsato sono associate a Biogas di maggior qualità. Durante gli esperimenti non è stato notato nessun accumulo sensibile di VFA. I principali risultati della sperimentazione sono riportati in Tabella 11.

Bis batch mesofila (55 °C)	
Composizione Biogas:	(picco)
• CH ₄ %	60.3
• CO ₂ %	5.1
• H ₂ %	34.6
Conversione H ₂ %	72%
Produzione metano (L(Ld) ⁻¹)	2.52 (picco)
pH	7.81-8.37
Portata Idrogeno	Sempre stechiometrica rispetto alla CO ₂

Tabella 11: Principali risultati sperimentazione di VoelKlein et.al [19]

3.2.7. Hafuka et.al: BIS con reattori a membrana [27]

La sperimentazione di Hafuka et.al (2022) ha analizzato la BIS utilizzando come substrato fanghi di depurazione ottenuti dal trattamento acque. La particolarità di questa campagna risiede nella configurazione reattoristica utilizzata, che prevede un sistema di ricircolo in cui il digestato passa attraverso una membrana porosa di tipo “hollow fiber”, il cui ruolo è quello di rimuovere i solidi sospesi e concentrare i solidi volatili nel ricircolo, aumentando il tempo di residenza di questi ultimi nel sistema. Ciò comporta una riduzione dei volumi ed un conseguente aumento della produzione specifica di Biogas, nonché della sua qualità.

Sono stati condotti esperimenti utilizzando un reattore dal volume di 2.7. L dotato di agitatore meccanico operante a 40 rpm. Il fango è stato alimentato in modalità semi-batch una volta al giorno. La temperatura è stata mantenuta pari a 37°C. Il tempo di residenza idraulico (HRT) è stato fissato pari a 30 d. Grazie al sistema di filtrazione a membrana, il tempo di residenza dei solidi nel sistema è però sensibilmente maggiore, ed è stato pari a 100 d. Il setup sperimentale è rappresentato in Figura 3.2.6.

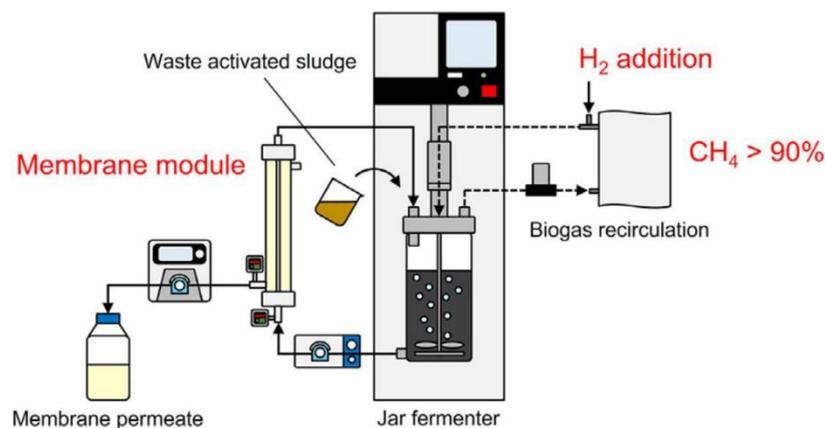


Figura 3.2.6. Set-up sperimentale del lavoro di Hafuka et. Al [27]

È stato ottenuto un Biogas ricco al 92% in metano come composizione di picco, associato ad una produzione specifica di $0.086 L_{CH_4}(Ld)^{-1}$. Al contrario di quanto mostrato nelle sperimentazioni esaminate sinora, in questa campagna di lavoro è stato lavorato con un rapporto $\frac{H_2}{CO_2}$ pari a 11 senza incorrere in brusche variazioni di pH. Ciò è probabilmente dovuto al fatto che l'idrogeno è stato iniettato nello spazio di testa del reattore e non nel bulk liquido del digestato. Una conclusione simile è stata riportata nel lavoro di Agneessens et.al [24]. I risultati chiave di questa sperimentazione sono riportati in Tabella 12.

Bis batch mesofila (37 °C) in reattore a membrana

Composizione Biogas:	
• CH4%	92.0
• CO2%	n.a.
• H2%	n.a.
Conversione H2 %	n.a.
Produzione metano ($l(l d)^{-1}$)	0.086
pH	7.6-6.9

Tabella 12: Principali risultati del lavoro di Hafuka et. Al [27]

3.2.8. Considerazioni generali

Le sperimentazioni di laboratorio riguardanti la BIS presenti in letteratura sono varie e numerose, e includono una vasta gamma di configurazioni reattoristiche e di condizioni operative. Con gli esempi riportati nei paragrafi precedenti si vuole dare una panoramica il quanto più possibile eterogenea sulle tipologie di sistemi che possono essere impiegate e sul tipo di risultati che ci si deve aspettare di ottenere. Sono stati presi come casi-studio le sperimentazioni più recenti, al fine di mettere in luce i risultati più attuali. Ciò non toglie che sono presenti in letteratura molte altre sperimentazioni interessanti, che non si è voluto qui approfondire per questioni di ripetitività e lunghezza.

A titolo di esempio, gli studi di *Bassani et. al [28]* e di *Zhu et. al [29]* analizzano la differenza tra il pathway mesofilo e termofilo della BIS, giungendo a conclusioni analoghe allo studio di *Jiang et. Al [20]*. Lo studio di *Poggio et. Al [30]* analizza in dettaglio gli aspetti di mass transfer dell'idrogeno in BIS aventi come substrato fanghi secondari e rifiuti organici. Lo studio di *Yellezoume et. al [31]* analizza lo stato dell'arte delle attuali tecnologie di BIS e propone un sistema CSTR a doppio stadio come ottimizzazione del processo. I lavori di *Zhao et.al [32]* e *Sarker et. al [33]* offrono una visuale ad ampio spettro sulle tecnologie di in-situ Biogas upgrading.

In Tabella 13 sono accorpate tutti i risultati chiave delle sperimentazioni analizzate in questo capitolo.

Sperimentazione	Substrato	Temperatura (°C)	Configurazione reattoristica	Risultati chiave
<i>Corbellini et. Al [21]</i>	Fanghi primari da trattamento acque	35	CSTR semi-continuo	<ul style="list-style-type: none"> • 100% conversione H2 • No accumulo VFA • Biogas al 80.2% in CH4 • Produzione specifica di 125 Nml/gVS
<i>Jiang et. al [20]</i>	Letame da allevamento pollami	37 (M) 55 (T)	CSTR semi-continuo	<ul style="list-style-type: none"> • Conversione idrogeno passa dal 51.36% al 75.41% passando da condizioni mesofile a termofile • Biogas con circa il 95% di metano in entrambe le condizioni • Sistema stabile anche con insufflaggio di CO2 esogena
<i>Girma Mulat et. Al [25]</i>	Scarti organici della filiera del mais	52	Batch in bottiglie pressurizzate	<ul style="list-style-type: none"> • 100% conversione H2 • Biogas al 89.4% di CH4 • Aumento di VFA transitorio in corrispondenza aumento iniezione idrogeno
<i>Xu et al [26]</i>	Wastewater	35	Anaerobic Sludge Blanket	<ul style="list-style-type: none"> • Circa 80% di conversione H2 • Biogas al 94-95% in CH4 • Sistema stabile anche con iniezione di syngas all'85-86% di H2 prodotto da gassificazione di biomasse di scarto
<i>Wahid et al [18]</i>	Letame Bovino	37	Batch in bottiglie da laboratorio	<ul style="list-style-type: none"> • Biogas al 94.47% in CH4 • Iniezione pulsata di idrogeno nello spazio di testa non ha causato instabilità • Shutdown del sistema con H2/CO2 pari a 11 causa innalzamento di pH a 9.4 •
<i>VoelKlein et. al [19]</i>	Scarti alimentari di produzione del segale	55	CSTR batch	<ul style="list-style-type: none"> • Biogas al 60.9% di CH4 • L'iniezione discontinua di idrogeno una volta al giorno ha perturbato l'equilibrio sintrofico • Conversione H2 massima del 72%
<i>Hafuka et al [27]</i>	Fanghi di depurazione	37	CSTR-semicontinuo con ricircolo dotato di separazione a membrana	<ul style="list-style-type: none"> • Biogas al 92% in CH4 • Sistema stabile anche con H2/CO2 pari a 11 • Addizione di idrogeno pulsata

Tabella 13: Principali risultati delle sperimentazioni analizzate

4. La campagna sperimentale

4.1. Materiali e Metodi

La campagna sperimentale di questo lavoro di tesi si prefigge di analizzare la fattibilità della BIS nel contesto del trattamento fanghi. Grazie ad una collaborazione ormai decennale tra il Politecnico di Torino e SMAT (Società Metropolitana Acque Torino) sono stati ottenuti periodicamente campioni di fango primario da utilizzare nella sperimentazione come substrato, assieme agli inoculi necessari per la fase di start-up.

È stata condotta una BIS in un reattore costituito da un cilindro in acciaio del volume di 10 L in cui il volume di lavoro effettivo è stato fissato a 8 L. Esso è stato mantenuto alla temperatura di 38 °C mediante un sistema di riscaldamento elettrico (camicia riscaldante) . Il tempo di residenza idraulico HRT è stato mantenuto pari a 20 gg. Una pompa di ricircolo per il digestato operante in continuo ha contribuito alla miscelazione del sistema, rendendo la configurazione reattoristica di tipo CSTR. L'esperienza è stata condotta in modalità semi-batch: ogni giorno, ad esclusione del sabato e della domenica, 400 ml di digestato sono stati prelevati e 400 ml di fango fresco sono stati alimentati all'interno del reattore. Il Biogas prodotto è stato raccolto in maniera discontinua all'interno di appositi sacchetti tramite un sistema di controllo automatico della pressione: al raggiungimento dei 600 mbar di pressione nello spazio di testa, iniziava il processo di espulsione del biogas, che si interrompeva quando la pressione scendeva sotto i 100 mbar. L'idrogeno è stato iniettato in maniera pulsata tramite 4 diffusori ceramici da acquario di tipo "Marina Air Stone". Il setup sperimentale è rappresentato in Figura 4.1.1.

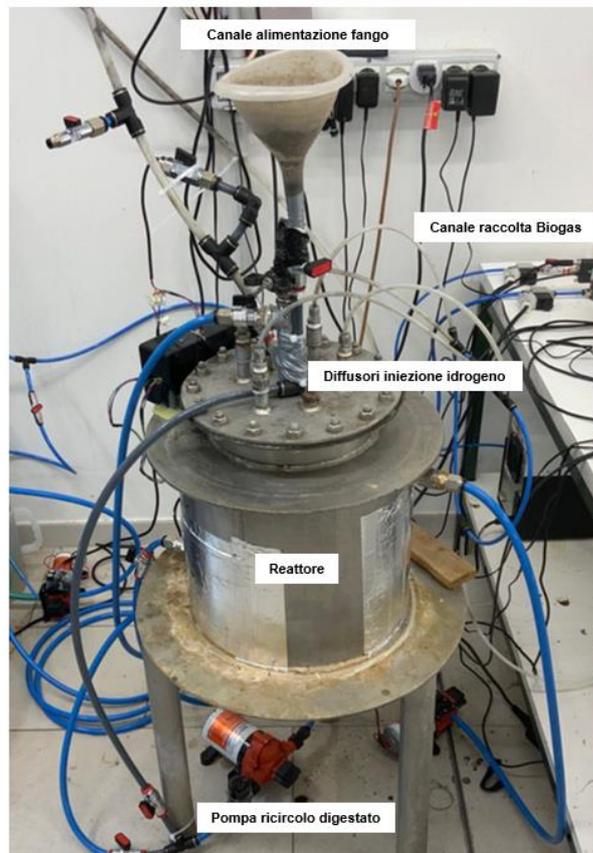


Figura 4.1.1. Set-up sperimentale del lavoro effettuato

L'idrogeno è stato prodotto in loco nei laboratori del DIATI utilizzando un elettrolizzatore di tipo PEM ad alta temperatura operante a 2 bar, avente configurazione a torre (Figura 4.1.2.)



Figura 4.1.2. Elettrolizzatore PEM ad alta T utilizzato per la produzione di idrogeno

La campagna sperimentale è durata all'incirca 4 mesi e mezzo, con un periodo di circa 3 settimane di stop causato dalla rottura della pompa di ricircolo del digestato, che ha causato una contaminazione del digestato con del liquido lubrificante, che a sua volta ha causato uno shutdown del sistema. Prima dell'esperimento il reattore è stato pressurizzato con azoto per eliminare l'aria presente all'interno e rendere l'ambiente anossico.

È possibile suddividere l'esperimento in 4 fasi, dipendentemente dalla quantità di idrogeno iniettata:

- **Fase preliminare:** in questa fase è stata condotta la digestione anaerobica senza iniezione di idrogeno. L'obiettivo è stato quello di portare il sistema allo stato stazionario in termini di composizione del Biogas, del rapporto tra alcalinità e acidità e di tenore di solidi non volatili SNV nel sistema. Questa fase è durata circa un mese.
- **Fase 1:** in questa fase sono stati iniettati 400 mld^{-1} di H_2 . Questa fase è durata circa un mese.
- **Fase 2:** in questa fase sono stati iniettati 830 mld^{-1} di H_2 . Questa fase è durata circa un mese.
- **Fase 3:** in questa fase sono stati iniettati 1600 mld^{-1} di H_2 . Questa fase è durata circa due settimane.

In Tabella 14 è riportata la caratterizzazione dei fanghi utilizzati durante le varie fasi.

	ST%	SNV%	SV%	COD (mg l^{-1})
Fase preliminare	2.49	0.68	1.82	
Fase 1	2.99	0.63	2.36	4470
Fase 2	4.87	2.16	2.70	2390
Fase 3	2.11	0.65	1.46	1130

Tabella 14: Caratterizzazione dei fanghi utilizzati nelle varie fasi

Al fine di monitorare l'andamento della sperimentazione sono state effettuate una serie di analisi quotidiane, sia sul digestato, sia sul biogas, che verranno ora approfondite.

4.1.1. Il rapporto FOS/TAC

Il rapporto FOS/TAC, anche noto come rapporto VFA/TA, è il rapporto tra la concentrazione di acidi grassi volatili, espressi in termini di milligrammi di acido acetico equivalenti su litro ($\frac{mg_{eq}^{AC}}{L}$), e la alcalinità, espresse in milligrammi di $CaCO_3$ equivalenti su litro ($\frac{mg_{eq}^{CaCO_3}}{L}$).

Questo parametro viene solitamente associato alla stabilità-instabilità del processo di digestione anaerobica. In particolare, le linee guida stabiliscono che rapporti di FOS/TAC compresi tra 0.3 e 0.4 siano ottimali per la massimizzazione della produttività [34]. Negli ultimi anni l'importanza di questo parametro è stata ridimensionata, evidenziando come questo valore esprime solo il rapporto tra due grandezze e non dà informazioni circa i valori assoluti di acidità ed alcalinità del sistema, che sono ciò che realmente conta per il benessere della popolazione microbica [35]. Nonostante ciò, il rapporto FOS/TAC è un parametro ad oggi frequentemente monitorato, per via della sua facilità di misurazione. Difatti, titolatori automatici industriali operanti con H_2SO_4 sono in grado di fornire la misura in breve tempo tramite una procedura eseguibile anche da personale specializzato. In questa sperimentazione la determinazione del rapporto FOS/TAC ha aiutato a valutare se l'aggiunta di idrogeno nella varie fasi ha portato a perturbazioni sensibili del sistema.

Durante la campagna sperimentale è stato misurato quotidianamente il FOS/TAC del digestato mediante titolatore automatico SI Analytics (Figura 4.1.3). La misura è stata effettuata previa centrifugazione del campione in centrifuga da laboratorio operante a 10000 rpm.



Figura 4.1.3. Titolatore automatico utilizzato per la determinazione del rapporto FOS/TAC

4.1.2. La composizione del Biogas

Monitorare la composizione del Biogas è essenziale per verificarne la qualità. Un Biogas sempre più ricco in CH_4 e sempre più povero in CO_2 è ciò che si vorrebbe auspicabilmente ottenere da questa campagna sperimentale.

Campioni del Biogas prelevato sono stati analizzati quotidianamente tramite Gas-Cromatografia, utilizzando un Gas-Cromatografo “Micro GC- Fusion Gas Analyser”. Esso è caratterizzato da un breve tempo di analisi (circa 1-3 minuti) e fornisce in output la composizione del Biogas espressa come % *mol*. Inoltre, tramite un sistema sperimentale a spazzamento d’aria, è stato misurato quotidianamente il volume di Biogas prodotto.

4.1.3. Analisi Solidi Volatili (SV) e determinazione della quantità di Biometano Prodotta

Come spiegato nel Capitolo 2, la materia biodegradabile presente nel fango corrisponde a circa il 50 – 80 % dei solidi volatili SV contenuti all’interno di esso. Pertanto, conoscere la quantità di SV presenti nel fango e nel digestato è di vitale importanza, in quanto tramite un bilancio di materia sul sistema è possibile risalire alla quantità di SV che hanno reagito e ad essa associare una certa produzione di CH_4 .

Per determinare il tenore di SV nel fango e nel digestato è stato utilizzato il metodo standard proposto dalla American Public Health Association (APHA) nel 2017.

Questo metodo prevede l’inserimento di campioni di fango-digestato all’interno di crogioli ceramici precedentemente pesati per determinare la tara. Inizialmente essi vengono essiccati mediante inserimento forno a $105\text{ }^\circ\text{C}$ per almeno $24h$, e successivamente vengono posti in una muffola operante a $600\text{ }^\circ\text{C}$ per almeno tre ore, al fine di ottenere il residuo non volatile.

Una volta pesati i campioni sia post-essiccamento, sia post-muffola, il tenore di solidi volatili SV, di solidi non volatili SNV e di solidi totali ST viene così determinato:

$$\bullet \text{ Peso campione} = \text{Peso lordo} - \text{Tara} \quad (4.1)$$

$$\bullet ST = \text{Peso}_{105^\circ\text{C}} - \text{Tara} \quad (4.2)$$

$$\bullet SNV = \text{Peso}_{600^\circ\text{C}} - \text{Tara} \quad (4.3)$$

$$\bullet SV = ST - SNV \quad (4.4)$$

$$\bullet \%ST = \frac{ST}{\text{Peso campione}} \quad (4.5)$$

$$\bullet \%SV = \frac{SV}{\text{Peso campione}} \quad (4.6)$$

$$\bullet \%SNV = \frac{SNV}{\text{Peso campione}} \quad (4.7)$$

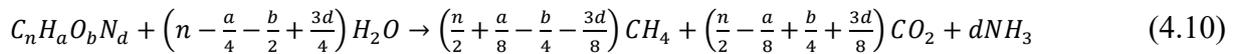
Una volta nota la quantità di SNV del digestato e del fango, è possibile determinare la quantità di SV che hanno reagito, calcolandoli come differenza tra il valore di SV teorico che si avrebbe in assenza di reazioni chimiche ed il valore di SV misurato sperimentalmente. Considerando che il tempo di permanenza HRT nel reattore è di 20 gg , il valore di SV teorico al giorno *i*-esimo è stato calcolato come:

$$SV_{teor}^i = \frac{19*SV_{dig}^{i-1} + 1*SV_{fango}}{20} \quad (4.8)$$

Noto il valore di SV teorico, si calcola la quantità di SV reagiti come:

$$SV_{reagiti}^i = SV_{teor}^i - SV_{sper}^i \quad (4.9)$$

Nota la quantità di SV reagiti, è possibile risalire alla produzione di Biometano teorica. Per fare ciò, è necessario applicare la “formula di Buswell” (4.10), che prevede la conoscenza della composizione elementare del fango utilizzato:



La composizione elementare dei fanghi utilizzata in questa sperimentazione è $C_{10.6}H_{18.2}O_{4.1}N$. Questa formula è stata determinata in precedenti progetti collaborativi tra il Politecnico di Torino e SMAT [36].

In Figura 4.1.4 è rappresentata schematicamente la procedura di calcolo della produzione teorica di BioMetano a partire dalla variazione di SV.

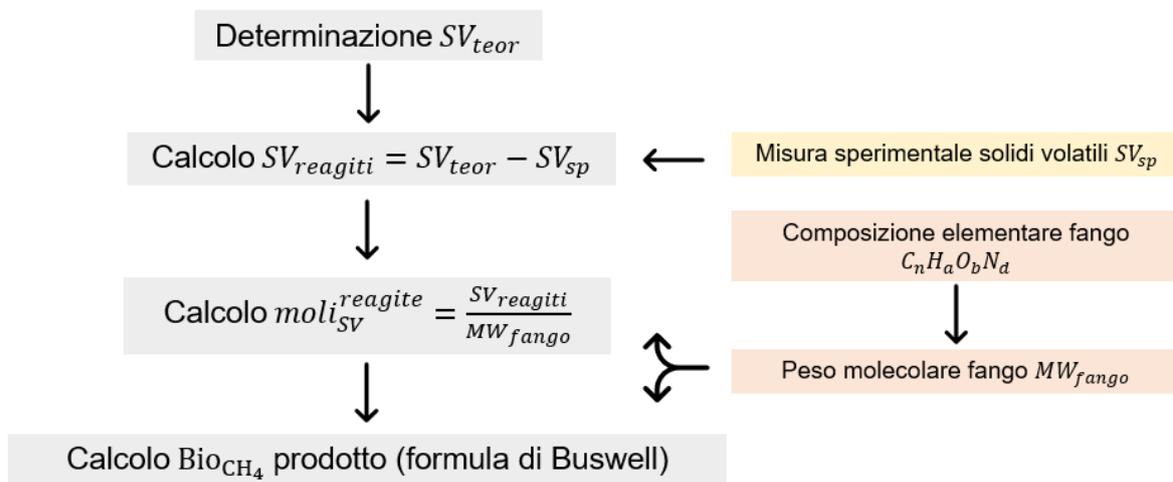


Figura 4.1.4. Procedura di calcolo per la determinazione della produzione teorica di Biometano a partire dalla variazione di SV

4.1.4 Determinazione del COD (Chemical Oxygen Demand)

Il COD, già ampiamente descritto nel Capitolo 2, è un parametro fondamentale nei sistemi anaerobici in quanto esso rimane costante durante tutto il processo, ed è pertanto possibile impostare dei bilanci di COD in stato stazionario sul sistema. Conoscere il COD in ingresso (ossia quello del fango) ed il COD in uscita (ossia quello del digestato e quello del Biogas) è quindi utile per chiudere i bilanci di materia e stimare tramite una seconda metodologia la produzione di Biometano teorica.

Il COD è stato misurato quotidianamente tramite la procedura codificata ISO 15705:2002, che fa uso di agenti ossidanti il cui consumo può essere calcolato da apposite strumentazioni mediante test colorimetrici. Il campione è costituito da una cuvetta contenente la soluzione ossidante ed altri additivi.

Campioni di digestato e fango sono stati filtrati con filtri a trottola da laboratorio (mesh 0.45 micron) e inseriti all'interno della cuvetta da test. Il COD è espresso in termini di $\frac{mgO_2}{L_{soluzione}}$

Noto il COD in ingresso e in uscita dal sistema, si è utilizzato un bilancio di materia in stato stazionario per stimare la produzione di $BioCH_4$. Per impostare il bilancio di COD si è considerato il sistema come chiuso tra una alimentazione di fango e la successiva (ossia in un intervallo di tempo di 24 h) e si è imposto che il COD presente nel reattore inizialmente sia uguale al COD presente nel reattore alla fine dell'intervallo di tempo considerato:

$$Vr * \left[COD_{digestato}^{i+1} - \frac{(19 * COD_{digestato}^i + 1 * COD_{fango}^i)}{20} \right] * \left(\frac{1}{t_{i+1} - t_i} \right) = - Q_{metano} * \frac{1}{0.35} \left[\frac{kg \text{ COD}}{Nm^3_{CH_4}} \right] \quad (4.11)$$

Tramite 4.11 è possibile risalire a COD_{Biogas} , unica incognita dell'equazione dopo le misure sperimentali di COD. Infatti, applicando la formula di Buswell (4.10) al metano, ossia sostituendo $n = 1, a = 4, b = 0, d = 0$, si ottiene la già citata relazione (2.7):

$$\frac{Nm^3 \text{ CH}_4 \text{ prodotto}}{kg \text{ COD}_{reagiti}} = 0.35 \quad (2.7)$$

Essa può anche essere riscritta come:

$$\frac{g \text{ COD reagiti}}{mmol \text{ CH}_4 \text{ prodotte}} = 0.068 \quad (4.12)$$

Pertanto, dividendo la quantità di COD reagita (ossia $V_{reatt} * COD_{Biogas}$) per 0.068 è possibile ottenere una stima della produzione giornaliera di Biometano. In Figura 4.1.5 è rappresentata la procedura di calcolo sovradescritta.

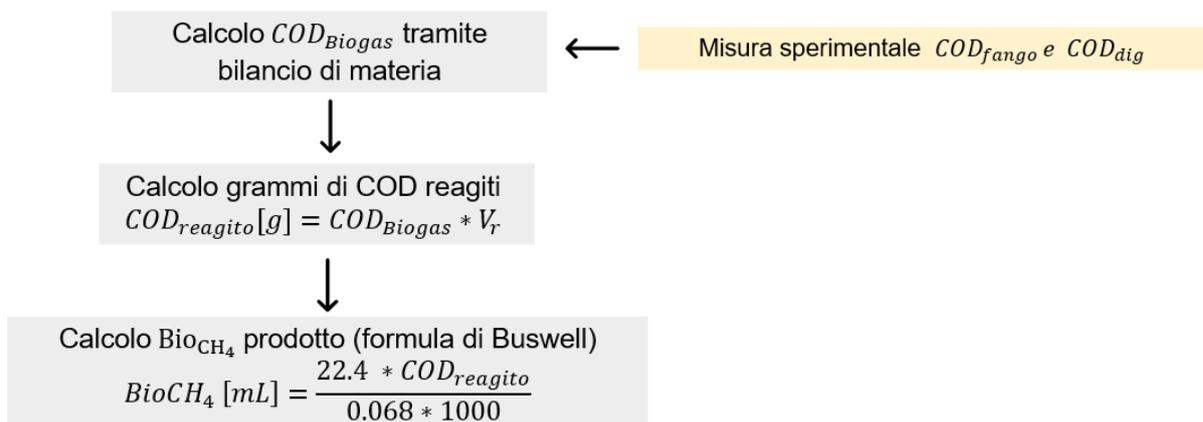


Figura 4.1.5. Procedura di calcolo per la determinazione della produzione teorica di Biometano a partire dal bilancio di COD.

4.1.5 Determinazione degli Acidi Grassi Volatili (VFA)

Al fine di monitorare la stabilità del sistema e garantire che l'aggiunta di idrogeno non causi uno squilibrio del processo sintrofico, sono state effettuate misure quotidiane di concentrazione di acidi grassi volatili (VFA) sul digestato. In particolare, sono state monitorate le concentrazioni di:

- Acido Acetico
- Acido Propionico
- Acido iso-butirrico
- Acido n-Butirrico
- Acido iso-valerico
- Acido n-valerico
- Acido iso-caproico
- Acido n-caproico

La misura è stata effettuata mediante analisi gascromatografica con gascromatografo appositamente calibrato per i VFA.

4.1.6 Analisi della concentrazione di Azoto in forma ammoniacale

La concentrazione di azoto in forma ammoniacale presente nel sistema è un parametro molto importante da monitorare poiché fornisce indicazioni circa la quantità di ammoniaca presente in forma disciolta nel sistema, che è responsabile del potere tampone della soluzione e della crescita della popolazione microbica. Durante la campagna sperimentale questo parametro è stato quotidianamente misurato al fine di verificare eventuali perturbazioni causate dalla iniezione di idrogeno. È stato utilizzato un kit di misurazione "Spectroquant®" basato sul reagente chimico "blu indofenolo" accoppiato a misure di spettrofotometria.

4.2. Risultati

4.2.1. Produzione e qualità del Biometano

In Figura 4.2.1, 4.2.2 e 4.2.3 sono rappresentati gli andamenti della composizione del Biogas espressa in % in moli durante la sperimentazione.

Ogni giorno è stata calcolata la conversione di idrogeno nel reattore mediante la seguente relazione:

$$Conv_{H_2}^i [\%] = 100 * \left(1 - \frac{H_2^{out^i}}{H_2^{in^{i-1}}}\right) \quad (4.13)$$

Durante la Fase 1 non si è notato un sensibile arricchimento in CH_4 del biogas prodotto, e si sono ottenute in output concentrazioni di metano che si assestano tra il 62% ed il 68% in moli. Nonostante ciò, i valori di conversione di idrogeno nella Fase 1 oscillano tra il 95% ed il 99%. Ciò si spiega analizzando le quantità relative di H_2 e CO_2 presenti nel sistema: in particolare, noto che la reazione di metanazione prevede che 4 moli di H_2 reagiscano con 1 mole di CO_2 , per far sì che idealmente tutta la CO_2 presente nel sistema possa reagire, un rapporto $\frac{H_2}{CO_2}$ stechiometrico pari a 4 risulta essere necessario. Durante questa fase però la portata di idrogeno immessa (400 mld^{-1}) ha permesso di lavorare con un rapporto $\frac{H_2}{CO_2}$ pari al 5% – 8% dello stechiometrico. Pertanto, sebbene quasi tutto l'idrogeno immesso abbia reagito, esso non è stato abbastanza per manifestare un sensibile aumento della qualità del Biogas. La Fase 1 è quindi stata una cauta fase esplorativa, in cui si è immessa una minima quantità di idrogeno nel sistema al fine di far adattare gradualmente la popolazione microbica senza creare bruschi squilibri.

La Fase 2, caratterizzata da una portata di idrogeno di 830 mld^{-1} , ha lavorato con rapporti $\frac{H_2}{CO_2}$ compresi tra il 20% ed il 50% dello stechiometrico. Grazie a ciò, in questa fase si è potuto notare un visibile incremento nella qualità del Biogas prodotto, che ha raggiunto concentrazioni di picco pari all'83% in CH_4 . I valori di conversione di idrogeno si sono mantenuti tra il 98% ed il 99%, a dimostrazione della capacità del sistema di gestire le quantità di idrogeno in esame. La quantità di idrogeno presente nel Biogas in uscita è aumentata rispetto alla Fase 1, raggiungendo picchi di circa 5700 ppm .

La Fase 3, di durata molto minore rispetto alla Fase 1 ed alla Fase 2, è stata caratterizzata da una portata di idrogeno pari a 1600 mld^{-1} , che ha permesso di lavorare con valori di $\frac{H_2}{CO_2}$ compresi tra il 70% ed il 100% dello stechiometrico. I risultati sono stati molto promettenti, con un Biogas prodotto avente una concentrazione di metano (di picco) pari al 92% ed una conversione di idrogeno oscillante tra il 99% ed il 100%. La quantità di idrogeno presente nel Biogas in uscita non ha mostrato sensibili differenze rispetto alla Fase 2, se non per un solo giorno in cui si è avuta una concentrazione di picco pari a 8176 ppm , subito assestata ai valori tipici dei giorni precedenti.

In generale, si può affermare che il sistema non ha mostrato instabilità e si è adattato molto bene alla presenza di idrogeno, complice anche la gradualità con cui la sua concentrazione è stata aumentata. In tutte le fasi non vi sono stati accumuli di idrogeno, ad evidenziare l'efficacia dell'iniezione pulsata.

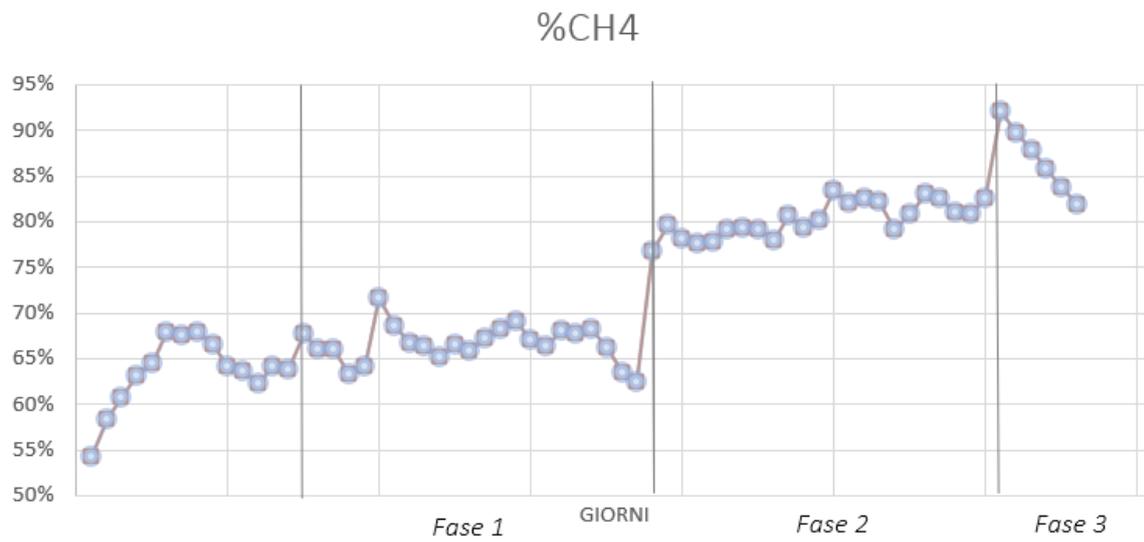


Figura 4.2.1. % in volume di metano nel Biogas durante la sperimentazione

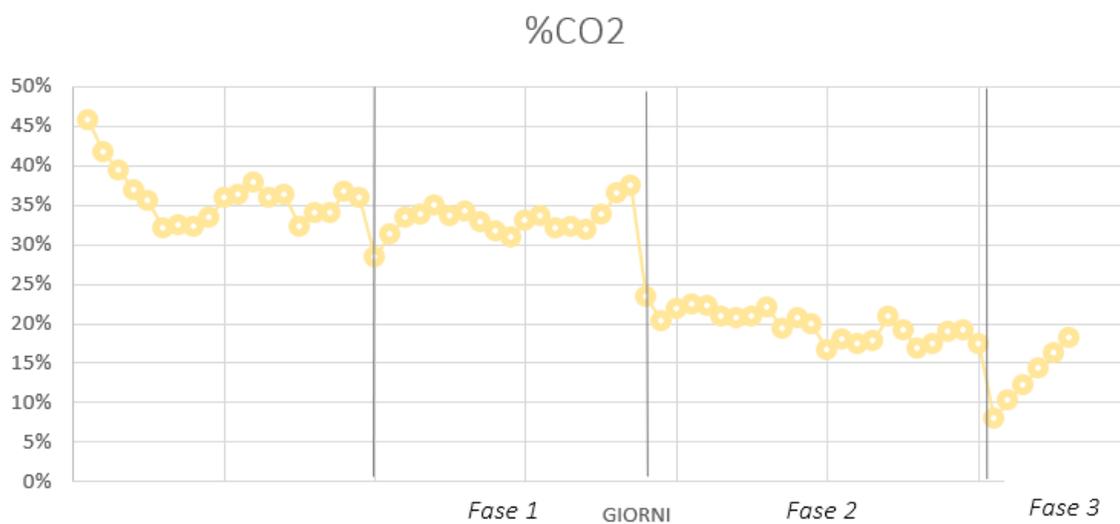


Figura 4.2.2. % in volume di CO₂ nel Biogas durante la sperimentazione

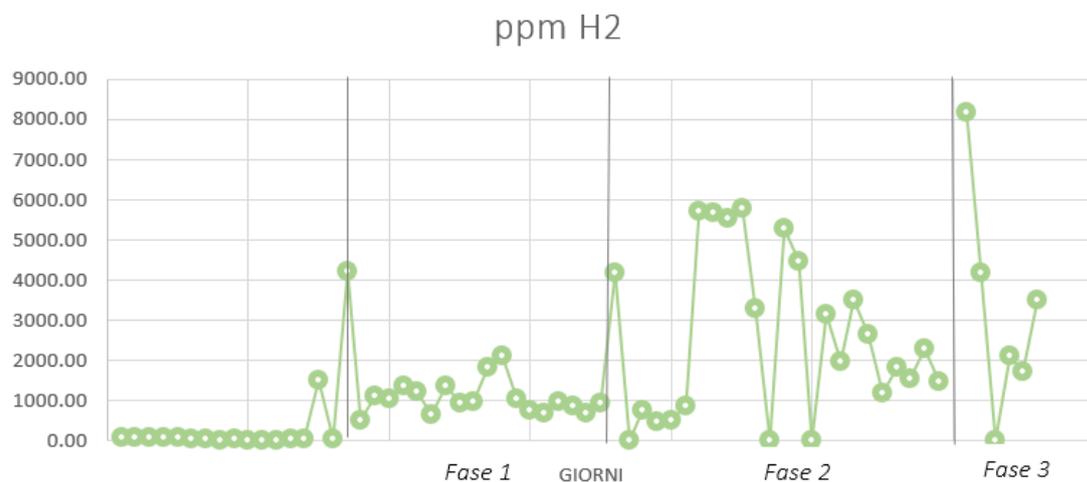


Figura 4.2.3.% ppm di idrogeno nel Biogas durante la sperimentazione

Se si analizza la composizione di un ipotetico Biometano ottenuto dopo un processo di upgrading è interessante notare come il tenore di idrogeno in miscela non superi mai l'1% in volume (Figura 4.2.4.), rendendo il Biometano prodotto idoneo all'immissione in griglia secondo i vincoli legislativi descritti nel capitolo 2.3. Di contro, il fatto che sia ancora necessario uno step di purificazione del Biogas e che non si sia riusciti ad ottenere una eliminazione completa della CO₂ rappresenta un limite, in quanto per rendere i processi di BIS vantaggiosi anche dal punto di vista tecno-economico sarebbe opportuno non avere nessun processo di downstream necessario.

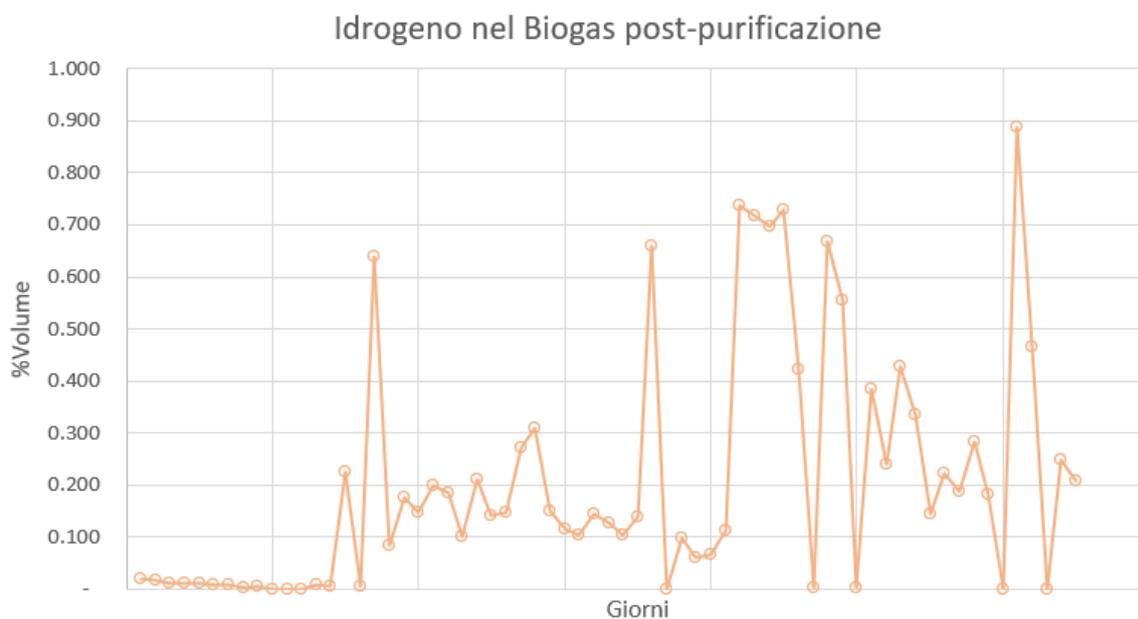


Figura 4.2.4.% in volume di idrogeno dopo un ipotetico upgrading del Biogas

I valori di FOS e TAC , espressi rispettivamente in valori assoluti e come rapporto in Figura 4.2.5 e 4.2.6 , sono stati soggetti a fluttuazioni solitamente associate al cambio di fase e-o di fango alimentato. Nonostante ciò, il digestore ha lavorato continuamente senza subire shutdown e producendo un Biogas via via di maggior qualità, come evidenziato dai risultati precedentemente commentati. Le variazioni di FOS/TAC sono quindi da interpretare come complici dell'adattamento del sistema alla variazione delle condizioni in ingresso (fango e-o portata di idrogeno).

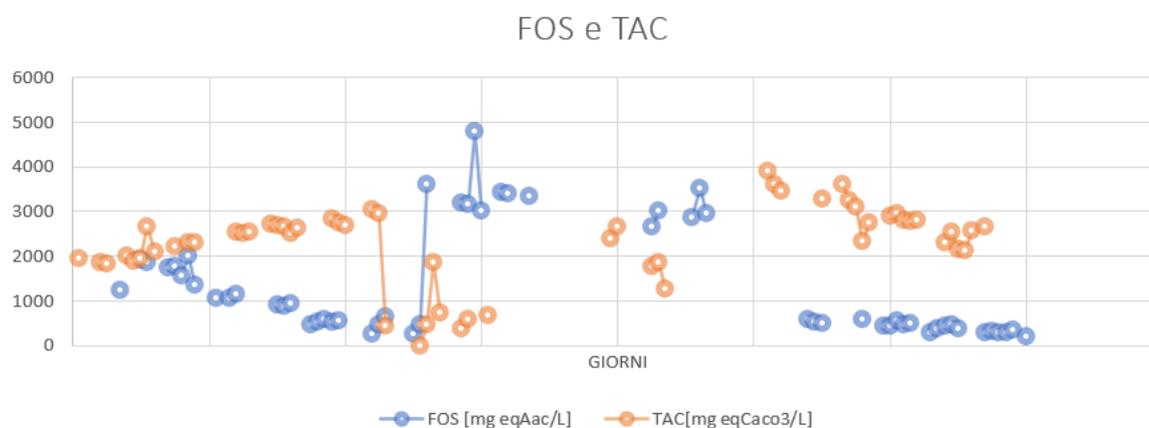


Figura 4.2.5. FOS/TAC (valori assoluti)

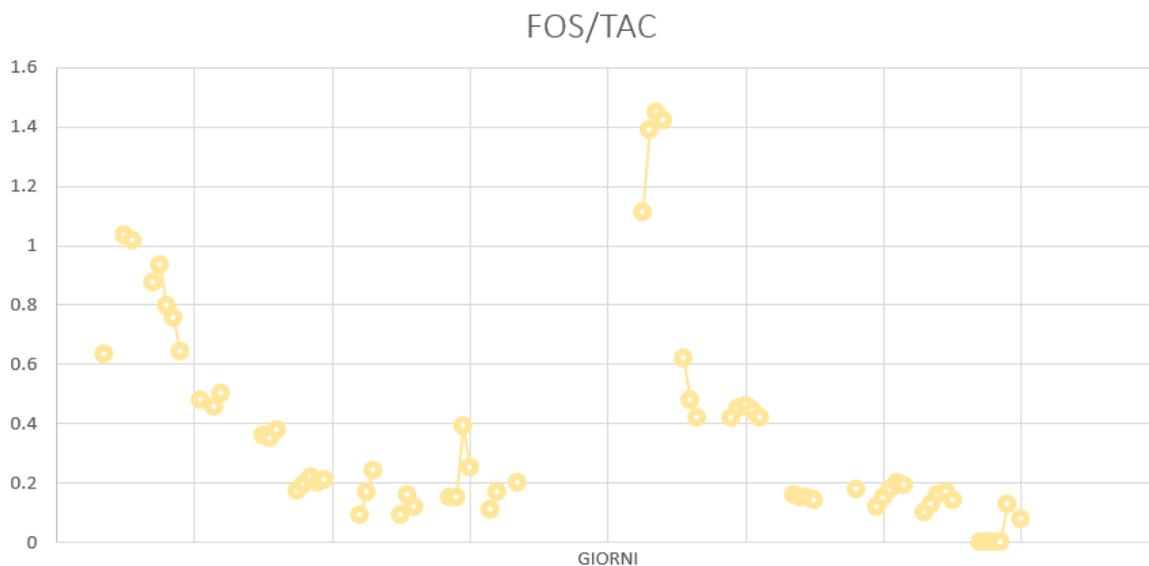


Figura 4.2.6. FOS/TAC (valori relativi)

Per quanto riguarda la produzione di Biometano, durante la Fase 1 si è ottenuta una produzione specifica per unità di volume pari a $0.340 \frac{Nm^3CH_4}{d m^3_{reatt}}$, ed una produzione specifica per unità di SV pari a $382.6 \frac{NmLCH_4}{gVS}$. Questi valori sono stati ottenuti sia con la misura sperimentale di Biometano prodotto, sia con l'analisi dei solidi descritta nel paragrafo 4.1.

A partire dalla Fase 2, la misura sperimentale di produzione di Biometano ha indicato valori molto minori rispetto alla analisi di variazione di SV, corrispondenti circa alla metà del valore ottenuto con la suddetta tecnica. Dato che i valori di produzione specifica ottenuti con la misura sperimentale a spazzamento sono molto minori rispetto a quelli della Fase 1, è probabile che vi sia stato un malfunzionamento del sistema di misurazione a spazzamento o un problema di perdite nella fase di raccolta del Biogas, e che i valori reali siano quelli ottenuti analizzando la variazione di SV. Con questi ultimi valori, nella Fase 2 si è ottenuta una produzione specifica pari a $0.352 \frac{Nm^3CH_4}{d m^3_{reatt}}$ o di $412.37 \frac{NmLCH_4}{gVS}$. Nella Fase 3, i valori ottenuti sono pari a $0.355 \frac{Nm^3CH_4}{d m^3_{reatt}}$ e di $487.33 \frac{NmLCH_4}{gVS}$. Tali valori sono schematizzati in Tabella 15

Si nota un graduale aumento della produzione specifica di Biometano per unità di SV, mentre si nota una variazione minima della produzione specifica per unità di volume del reattore. Ciò è dovuto al fatto che le caratteristiche del fango alimentato variano di fase in fase, e non è pertanto possibile fare un paragone preciso tra le varie fasi, in quanto cambiando il fango cambia la qualità e/o la quantità di materia biodegradabile. Inoltre, a cavallo tra la Fase 1 e la Fase 2 è stato necessario inserire un nuovo inoculo a causa della rottura della pompa di ricircolo, e ciò può anche aver cambiato quantitativamente e qualitativamente la popolazione microbica.

I risultati ottenuti sono comunque incoraggianti e coerenti con i valori delle sperimentazioni analizzate precedentemente, e rispetto alle campagne analizzate nel capitolo 3 utilizzando come substrato fanghi primari ([21] e [27]), si sono ottenuti valori di produzione specifica maggiori. La Fase 3 è stata in assoluto la più proficua, coerentemente col fatto che si è operato con la portata di idrogeno maggiore.

	$Nml(m^3d)^{-1}$	$Nml(gSV)^{-1}$
Fase 1	0.340	382.6
Fase 2	0.352	412.37
Fase 3	0.355	487.33

Tabella 15: Produzione specifica Biometano nelle varie fasi

Per quanto riguarda la concentrazione di VFA nel sistema, durante la Fase 1 si sono ottenuti dei piccoli accumuli oscillanti, in particolare di acido acetico e propionico. Questi accumuli sono però associati a valori molto bassi in termini assoluti (dell'ordine delle centinaia di $mg(l)^{-1}$), totalmente paragonabili ai valori tipici di un digestore. Pertanto, essi non hanno compromesso il funzionamento del reattore.

Durante la Fase 2, i valori di VFA nel sistema hanno avuto un picco durante i primi giorni di sperimentazione, probabilmente a causa dell'adattamento del sistema ad una portata di idrogeno che era doppia rispetto alla fase precedente. Questo accumulo è però stato solo transitorio, ed i

valori si sono riassetati nel giro di pochi giorni. Una simile tendenza si è verificata anche nella Fase 3, a dimostrazione dell'adattamento dei microrganismi alla presenza di H_2 esogeno I risultati delle analisi sui VFA sono rappresentate in Figura 4.2.7 e 4.2.8.

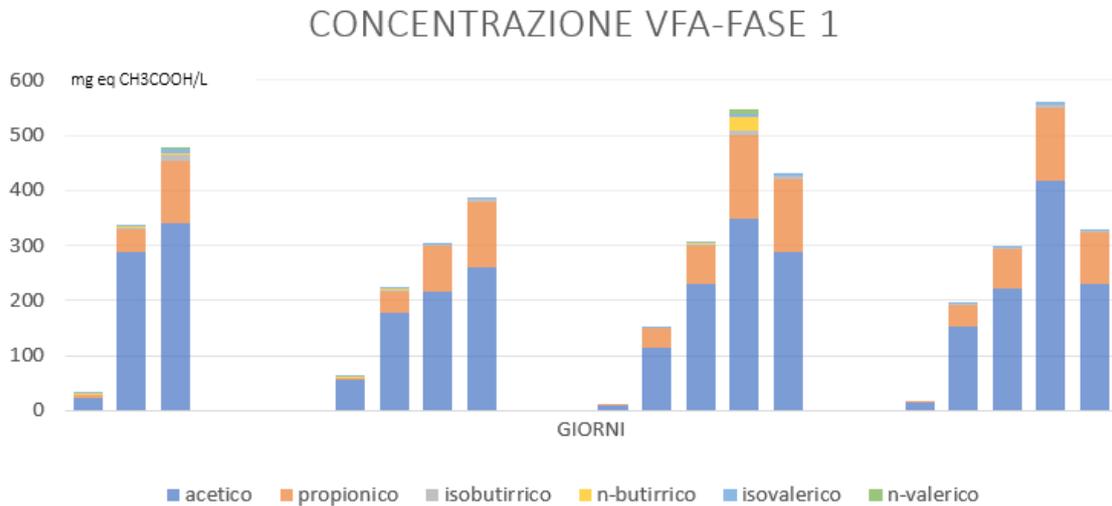


Figura 4.2.7. Concentrazione VFA Fase 1

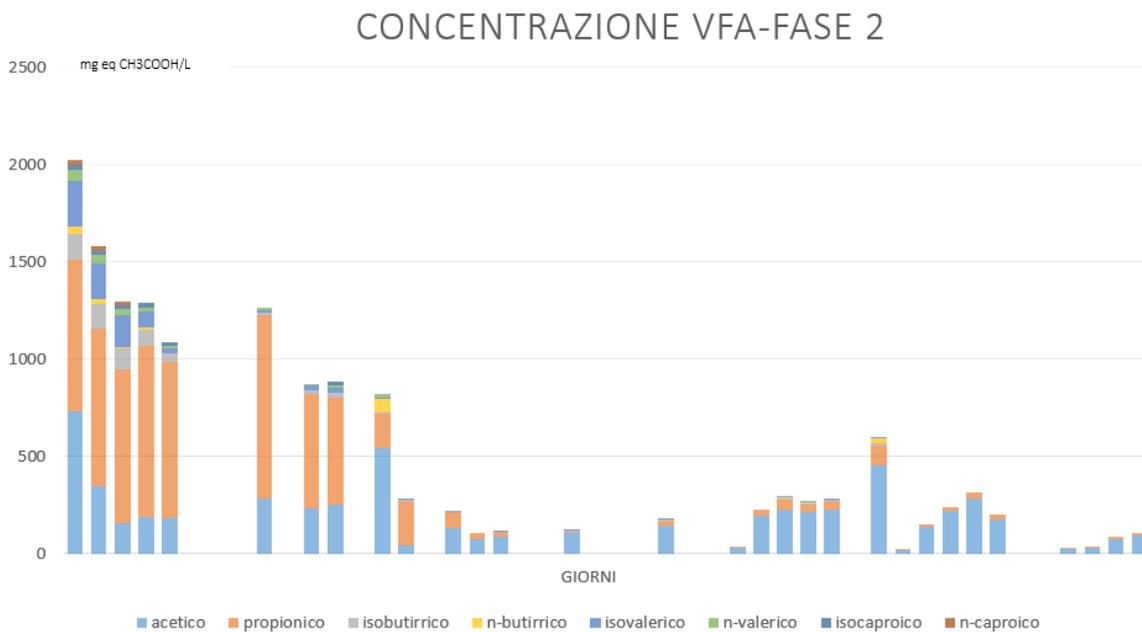


Figura 4.2.8. Concentrazione VFA Fase 2

4.2.2. Il Mass Transfer: valutazione del kla

Al fine di effettuare uno studio il quanto più completo possibile del sistema è stato anche effettuato uno studio sperimentale di mass transfer per determinare il coefficiente di scambio di materia kla per il mass transfer di idrogeno. Per fare ciò, si è calcolato il kla relativo al mass transfer di ossigeno iniettando aria nel reattore, operando in modalità semi-batch, ossia con una alimentazione in continuo di aria in un volume pre-caricato di inoculo. È noto che una volta identificata la kla_{O_2} , si può facilmente passare al valore di kla_{H_2} applicando un fattore correttivo pari a circa 0.8-1.

Per valutare il coefficiente di scambio è stata adottata la seguente procedura:

- In assenza di reazione chimica, si può scrivere il bilancio di materia parziale sull' O_2 nel reattore come:

$$\frac{dC_{O_2}}{dt} = kla_{O_2} (C_{O_2} - C_{O_2}^*) \quad (4.13)$$

Dove $C_{O_2}^*$ è la concentrazione di equilibrio dell'ossigeno in soluzione alla temperatura di 38°C. Essa è stata calcolata grazie alle equazioni di solubilità dell'ossigeno in acqua presenti nel "Perry's Chemical Engineers' Handbook" [41].

- Risolvendo tramite separazione delle variabili la 4.13, si ottiene:

$$\frac{\ln(C_{O_2}^* - C_{O_2}^{in})}{\ln(C_{O_2}^* - C_{O_2}(t))} = kla_{O_2} * t \quad (4.14)$$

Pertanto, su un grafico avente come asse x il tempo e come asse y la grandezza $\frac{\ln(C_{O_2}^* - C_{O_2}^{in})}{\ln(C_{O_2}^* - C_{O_2}(t))}$, si ottiene un andamento lineare la cui pendenza è proprio kla .

Misurando quindi sperimentalmente la concentrazione di ossigeno nel tempo e disponendo i punti sperimentali (x_i, y_i) su un grafico, è possibile determinare il valore di kla_{O_2} mediante il metodo dei minimi quadrati.

Tale metodologia è stata applicata con un volume operativo di 8L. Sono stati effettuati test con la pompa di ricircolo del digestato operante al 25% al 50% ed al 100% della potenza. Per ogni configurazione sono stati ripetuti 3 esperimenti. I risultati ottenuti sono riportati in Tabella 16

	kla_{O_2} (1/d)
25% ricircolo	883.2
50%ricircolo	1026.24
100% ricircolo	1157.84

Tabella 15: Valori sperimentali di kla_{O_2} misurati

Tali valori sono da considerare un buon punto di partenza per l'ottimizzazione della Biometanazione in-situ, se si considera che nello studio di Poggio et.al [30] (uno dei pochi in cui vi sono informazioni quantitative circa i coefficienti di scambio) i valori di kla che oscillano tra i $42 d^{-1}$ e gli $82 d^{-1}$. Ovviamente, ottenere gli stessi valori di coefficiente di scambio riportati in Tabella 15 su scala industriale è molto difficile, in quanto lo scale-up del reattore

utilizzando lo stesso tipo di diffusori per l'iniezione di idrogeno presenta limitazioni tecniche non indifferenti.

5 Possibili ottimizzazioni di processo

Come ampiamente dibattuto e dimostrato in questo elaborato, la Biometanazione in-situ si presenta come una delle tecnologie più idonee allo sviluppo di un processo sostenibile di Upgrading del Biogas. Tuttavia, vi è ancora molto spazio per l'ottimizzazione di questa, sia in termini di qualità del Biogas prodotto, sia in termini di stabilità del sistema e consumi energetici. Difatti, il Biogas ottenuto dai processi di BIS è raramente idoneo all'immissione diretta in griglia, a causa di tenori di CO_2 che, seppur bassi, inficiano negativamente sul bilancio energetico abbassando il potere calorifico della miscela. In questo capitolo verranno introdotte le due principali metodologie utilizzate per efficientare i processi di BIS che sono state introdotte nelle pubblicazioni più recenti.

5.1. La Biometanazione "Ibrida"

A causa della coesistenza di molteplici reazioni chimiche in serie e-o in parallelo all'interno dello stesso reattore, l'ottimizzazione delle condizioni operative nella classica BIS risulta essere molto spinosa. Inoltre, se si immagina un processo di BIS su scala industriale e non a livello di laboratorio, problematiche relative al mass transfer e all'ottenimento di una miscelazione omogenea risultano molto più accentuate che nei lavori sperimentali sin qui analizzati. Situazione diametralmente opposta si ha invece in reattori di Biometanazione ex-situ (BES), in l'unica reazione chiave è quella di metanazione ed è più facile aggiustare i parametri di processo per massimizzare la produzione di Biometano. Alla luce di ciò, nello studio di *Voelklein et. al [19]* viene proposto un "sistema ibrido" (Figura 5.1.1): un primo reattore di BIS che non è altro che un biodigestore con iniezione di idrogeno produce un Biogas ancora grezzo ma arricchito in metano rispetto alla classica digestione anaerobica, ed un secondo reattore di BES dai volumi molto ridotti ha il ruolo di aumentare il più possibile il tenore di metano in miscela, sino idealmente a raggiungere un upgrading completo. In questo modo, è possibile combinare i vantaggi della BIS e della BES in un'unica configurazione, sfruttando quindi la capacità della BIS di operare in condizioni blande ed in presenza di impurezze e la capacità della BES di produrre un Biogas di maggior qualità.

Questa configurazione rappresenta uno dei primi tentativi presenti in letteratura di contestualizzare la biometanazione su impianti di larga scala, tenendo conto di problematiche tecnologico-strutturali che non sono percepibili in studi di laboratorio.

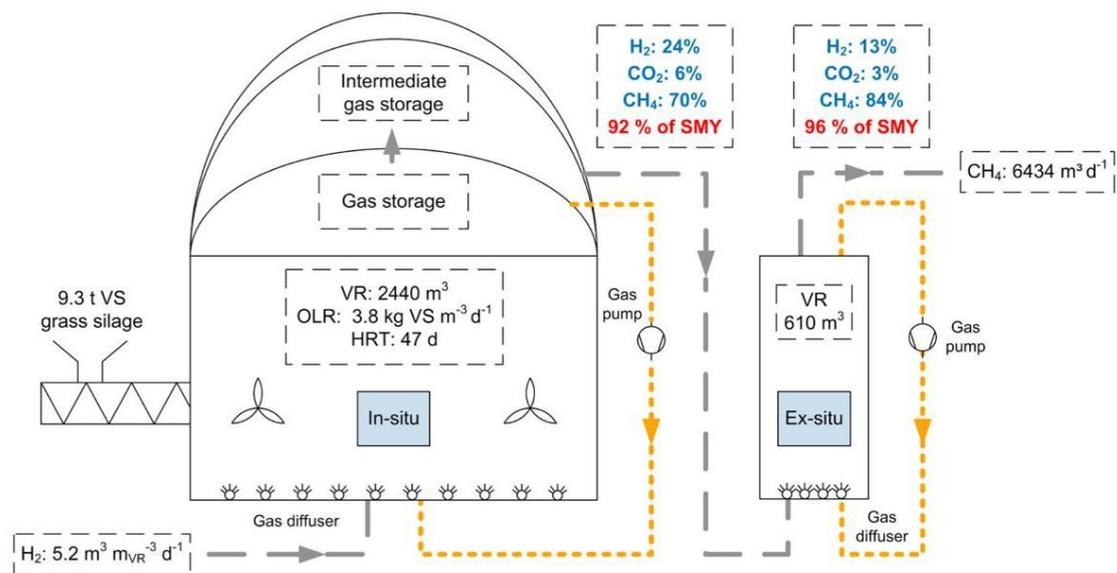


Figura 5.1.1. Concetto di “Biometanazione ibrida” proposto da Voelklein et.al [19].

5.2. La “Co-digestione” con scarti acidi

L’aumento di pH associato all’iniezione di idrogeno ed al conseguente consumo di CO_2 è uno dei principali ostacoli al raggiungimento di una conversione completa di anidride carbonica, in quanto limita la quantità massima di idrogeno tollerabile dal sistema. Superati valori di pH di circa 8 si ha uno shutdown del sistema. Una soluzione intelligente per risolvere questo problema è stata proposta nello studio di *Duo ed Angelidaki* [37]: essa consiste nell’alimentare i reattori di BIS con un substrato costituito da una miscela di scarti organici convenzionali e scarti organici ad elevata acidità, ed è pertanto soprannominata “co-digestione”.

In particolare, nello studio è stata condotta una BIS a livello di laboratorio utilizzando come substrato letame bovino miscelato con siero di latte acido, uno scarto dell’industria di produzione del formaggio altamente biodegradabile caratterizzato da valori di pH intorno a 4.5. Utilizzando questa miscela come substrato si sono mantenuti i valori di pH stabilmente sotto il valore di 7.9 per tutta la durata della sperimentazione, lavorando con un rapporto $\frac{H_2}{CO_2}$ pari a 4, contrariamente a quanto accade solitamente quando si lavora in queste condizioni con substrati convenzionali

Questo spunto può contribuire sia alla flessibilità dei processi di BIS sia alla sua circolarità, in quanto potrebbe potenzialmente permettere di trattare scarti organici acidi, una tipologia di rifiuto notoriamente spinosa alla quale è difficile trovare una collocazione che non sia la discarica.

5.2.3. BIS con produzione in-situ di idrogeno

Una soluzione molto particolare ma allo stesso tempo molto efficiente proposta in numerosi studi (come lo studio di *Xu et.al [38]* e lo studio di *Tartarovsky et.al [39]*) consiste nell'inserire elettrodi per la produzione di idrogeno direttamente all'interno del reattore di digestione anaerobica. In questo modo si ottengono due vantaggi: il primo è che il mass transfer è facilitato, grazie ad un dosaggio di idrogeno più omogeneo all'interno del reattore, il secondo è che la co-produzione di ossigeno causato dall'elettrolisi crea piccole zone all'interno del digestore in cui vi sono delle cosiddette "condizioni microaerobiche", ossia zone con tenore di ossigeno superiore allo 0.5 %. Queste ultime concorrono nel miglioramento della qualità del Biogas, in quanto permettono di ottenere una rimozione spinta di H_2S all'interno del reattore, semplificando sensibilmente gli step di purificazione successivi. A titolo di esempio, nello studio di *Tartarovsky et. al [39]*, è stato dimostrato tramite sperimentazioni di laboratorio su reattori di tipo CSTR che tramite la produzione in-situ di idrogeno all'interno del reattore si è passati da tenori di H_2S di 2500 ppm a valori di circa 10 ppm . Il setup sperimentale di questa sperimentazione è rappresentato in Figura 5.2.1.

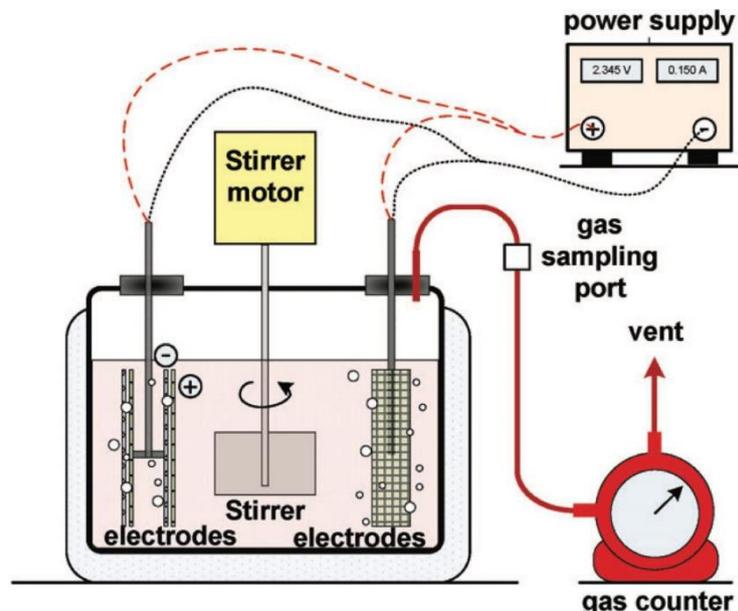


Figura 5.2.1. Setup sperimentale della BIS con produzione in-situ di idrogeno proposta da Tartarovsky et.al [39].

6. Considerazioni tecno-economiche

Per avere una panoramica completa sulla reale fattibilità dell'implementazione di tecnologie Power to Gas basate sulla BIS, è necessario stimare quale potrebbe essere il costo del Biometano prodotto tramite questa tecnologia, al fine di effettuare un benchmark con i prezzi del Gas Naturale e capire se e quando questo tipo di tecnologia sarà vantaggiosa dal punto di vista economico oltre che da quello ambientale e geopolitico. Trattandosi di un tipo di tecnologie non ancora implementate su larga scala e sulle quali è ancora molto forte la ricerca a livello di laboratorio, non è possibile trovare analisi economiche basate su reali Business Plan redatti da aziende operanti nel settore, bensì è necessario stimare il costo del processo mediante l'impostazione di casi studio. A tal proposito in letteratura è possibile trovare lo studio di Michailos *et.al* [40], nominato "*A techno-economic assessment of implementing power to gas systems based on biomethanation in an operating waste treatment plant*". Questo lavoro si propone di stimare il prezzo del Biometano prodotto mediante BIS su fanghi provenienti da impianti di trattamento acque, ed è l'unico lavoro completo presente attualmente nella letteratura scientifica che tratta esattamente la tipologia di processo implementata in questa sperimentazione. Molte considerazioni, sia quantitative sia qualitative, mettono alla luce limiti e punti di forza delle tecnologie di BIS, che possono essere riassunte nei seguenti punti:

- L'ossigeno prodotto all'interno degli elettrolizzatori può essere considerato come un co-prodotto dall'altro valore, grazie al suo forte mercato nell'industria chimica e metallurgica, che permette di venderlo a prezzi che si aggirano attorno ai $60 - 70 \text{ £(ton)}^{-1}$. Inoltre, esso può anche essere integrato all'interno dei processi di ossidazione biologica sempre presenti all'interno degli impianti di trattamento acque.
- Il prezzo del Biometano prodotto, espresso in termini di £(MWh)^{-1} , oscilla tra i 127.8 e $159.8 \text{ £(MWh)}^{-1}$, dipendentemente dal tipo di elettrolizzatore utilizzato e dal tipo mix energetico utilizzato. Questi prezzi sono circa 8 volte superiori al prezzo del Gas naturale attuale, e pertanto la competitività economica può essere raggiunta solo tramite incentivi statali per la produzione di elettricità e calore e tramite riduzione delle tasse. Tuttavia, lo studio stima che con lo scenario economico attuale anche con l'attuazione di tutte queste misure non è possibile raggiungere prezzi paragonabili a quelli del Gas Naturale.
- Per implementare una tecnologia Power to Gas su misura è necessario uno storage intermedio di idrogeno, seppur di capacità limitate, poiché non è possibile accoppiare istantaneamente le fluttuazioni di energia rinnovabile prodotta con la portata di idrogeno necessaria nei sistemi di BIS.
- In tutti gli scenari analizzati, il calore prodotto dalla reazione di metanazione è nettamente sufficiente per soddisfare le esigenze termiche del processo, come il preriscaldamento dell'alimentazione alla temperatura di reazione.
- Il costo fisso maggiore (CAPEX) è rappresentato dagli elettrolizzatori, ed il costo operativo maggiore (OPEX) è rappresentato dal consumo di elettricità. Da questa considerazione è evidente come uno sviluppo di tecnologie di elettrolisi più efficienti e più economiche porterebbe inevitabilmente ad un abbassamento dei costi di produzione del Biometano.

7. Conclusioni

Questo elaborato si è posto l'obiettivo di valutare la fattibilità di impiegare tecnologie Power to Gas, in particolare la Biometanazione in-situ, nell'ambito del trattamento acque. Per fare ciò è stato allestito un setup sperimentale a livello di laboratorio con il quale è stata condotta una BIS in un reattore di tipo CSTR operante in modalità semi-batch, alimentato con fango primario fornito da SMAT grazie ad una consolidata collaborazione portata avanti con il Politecnico di Torino. L'idrogeno è stato prodotto in loco mediante elettrolisi e iniettato in maniera pulsata tramite diffusori da acquario. La portata è stata gradualmente aumentata sino ad arrivare a valori quasi stechiometrici.

I risultati sono molto promettenti dal punto di vista tecnico: la conversione di idrogeno ottenuta è stata sempre superiore al 98%, a conferma della capacità dei microrganismi di adattare il proprio metabolismo in presenza di idrogeno esogeno. Biogas con un tenore di metano del 90-92% è stato ottenuto nella fase finale della sperimentazione, contemporaneamente ad un aumento della produzione specifica di metano in termini di Nm^3 prodotti per $kg VS$ alimentati, a dimostrazione del fatto che è possibile incrementare qualità e produttività dei digestori trasformandoli in reattori di BIS. Gli accumuli di VFA sono stati lievi e saltuari. Essi sono avvenuti in corrispondenza dei cambi di condizioni operative ed i valori si sono sempre velocemente ripristinati, a dimostrazione che non vi è stata una sensibile alterazione dell'equilibrio sintrofico. I valori di FOS/TAC sono stati spesso soggetti a fluttuazioni, ma ciò non sembra aver alterato la produttività del sistema. Ciò indica che probabilmente questo parametro non è idoneo ad una descrizione accurata della stabilità dei sistemi di BIS, che risulta essere molto meglio descritta dalla concentrazione di VFA. Ovviamente, sarebbe auspicabile riuscire a ottenere una trasformazione totale della CO_2 in metano, ma ciò sarebbe possibile solo lavorando con eccesso spinto di idrogeno, problematico per la questione della inibizione dei VFA. Tuttavia, test con eccesso di idrogeno non sono stati effettuati durante questa sperimentazione, e una loro attuazione in futuro potrebbe aiutare a comprendere fin quanto ci si può spingere oltre senza compromettere il funzionamento del sistema. Dato che non si sono notate instabilità anche con tenori di idrogeno quasi stechiometrici, ci potrebbe essere un minimo margine di tolleranza per poter incrementare l'iniezione di idrogeno spingendosi oltre lo stechiometrico mantenendo il sistema stabile.

È bene specificare che, sebbene la temperatura possa essere un possibile parametro di ottimizzazione, essa è stata considerata un vincolo progettuale durante gli studi ed è sempre stata mantenuta pari a $38\text{ }^\circ\text{C}$. Questo perché i digestori della SMAT operanti nell'impianto di Castiglione Torinese (che sono i reattori candidati per un ipotetico scale-up della tecnologia) operano alla suddetta temperatura, ed è molto spinoso modificare le condizioni operative di un reattore di $12000\text{ }m^3$ progettato con un certo punto di funzionamento nominale.

Con il setup sperimentale utilizzato sono stati ottenuti eccellenti valori di coefficiente di scambio kla_{H_2} , maggiori di circa un ordine di grandezza rispetto a quelli comunemente trovati in letteratura. La replicazione di tali valori in un reattore di BIS su larga scala risulta però essere incerto, in quanto bisognerebbe dotare un sistema di volumi molto maggiori di un enorme numero di diffusori di dimensioni millimetriche.

Gli ottimi risultati ottenuti dal punto di vista della fattibilità della realizzazione di reattori di BIS operanti con fanghi primari cozzano però con alcuni limiti tecnologici e legislativi che emergono se si analizza il processo espandendo i confini del sistema oltre il reattore stesso: il Biometano ottenuto a valle di un ipotetico processo di upgrading del Biogas contiene tenori di CO_2 ancora non trascurabili, che inficiano il bilancio energetico e fanno sì che sia necessario

un processo di upgrading a valle del processo, rendendo necessarie apparecchiature e costi aggiuntivi. Per eliminare completamente la CO₂, bisognerebbe lavorare con eccessi di idrogeno, che però possono sia perturbare l'equilibrio sintrofico del sistema, sia causare un incremento del tenore di idrogeno nella miscela finale, superando i vincoli legislativi.

Si può quindi concludere che allo stato della tecnica attuale, le tecnologie di BIS rappresentano una concreta possibilità che è in grado di garantire un aumento di produttività e di qualità del Biogas, ma sono necessari sviluppi sia dal punto di vista tecnologico per diminuire la quantità di CO₂ nel prodotto finale, sia dal punto di vista legislativo in termini di incentivi ed esenzioni per favorire la competitività economica.

Lista dei simboli

P2G	Power to Gas
SNG	Synthetic Natural Gas
VFA	Volatile Fatty Acids (Acidi Grassi Volatili)
HRT	Tempo di residenza idraulico (m^3s^{-1})
ST	Solidi totali (% in peso)
SV	Solidi volatili (%in peso)
SNV	Solidi non volatili (% in peso)
COD	Chemical Oxygen Demand ($mg l^{-1}$)
BBU	Biological Biogas Upgrading
BIS	Biometanazione in-situ
V	Volume fango alimentato (ml)
V_r	Volume lavoro reattore (m^3)
kla	Coefficiente globale di scambio di materia (h^{-1})
$Conv_{H_2}$	Conversione idrogeno (%)
CAPEX	Costi capitali
OPEX	Costi fissi

Bibliografia

- [1] <https://ec.europa.eu/eurostat/web/interactive-publications/energy-2023>
- [2] https://commission.europa.eu/strategy-and-policy/priorities-2019-2024/european-green-deal_en
- [3] Christoph Brunner, Gerda Deac, Sebastian Braun, Christoph Zöphel, The future need for flexibility and the impact of fluctuating renewable power generation, *Renewable Energy*, Volume 149, 2020, Pages 1314-1324. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.10.128>.
- [4] Saba Niaz, Taniya Manzoor, Altaf Hussain Pandith, Hydrogen storage: Materials, methods and perspectives, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Volume 50, 2015, Pages 457-469, ISSN 1364-0321. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.05.011>.
- [5] Manuel Götz, Jonathan Lefebvre, Friedemann Mörs, Amy McDaniel Koch, Frank Graf, Siegfried Bajohr, Rainer Reimert, Thomas Kolb, Renewable Power-to-Gas: A technological and economic review, *Renewable Energy*, Volume 85, 2016, Pages 1371-1390, ISSN 0960-1481. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2015.07.066>
- [6] Energy Storage: Which Market Designs and Regulatory Incentives Are Needed? European Parliament, October 2015.
[https://www.europarl.europa.eu/thinktank/en/document/IPOL_STU\(2015\)563469](https://www.europarl.europa.eu/thinktank/en/document/IPOL_STU(2015)563469)
- [7] Shanfei Fu, Irimi Angelidaki, Yifeng Zhang, In situ Biogas Upgrading by CO₂-to-CH₄ Bioconversion, *Trends in Biotechnology*, Volume 39, Issue 4, 2021, Pages 336-347, ISSN 0167-7799. <https://doi.org/10.1016/j.tibtech.2020.08.006>
- [8] Laiq Ur Rehman, M., Iqbal, A., Chang, C.-C., Li, W. and Ju, M. (2019), Anaerobic digestion. *Water Environ Res*, 91: 1253-1271. <https://doi.org/10.1002/wer.1219>
- [9] Jules B. van Lier, Nidal Mahmoud, Grietje Zeeman, 16: Anaerobic wastewater treatment. https://doi.org/10.2166/9781789060362_0701
- [10] Jana Zabranska, Dana Pokorna, Bioconversion of carbon dioxide to methane using hydrogen and hydrogenotrophic methanogens, *Biotechnology Advances*, Volume 36, Issue 3, 2018, Pages 707-720, ISSN 0734-9750. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2017.12.003>
- [11] Sulewski, P.; Ignaciuk, W.; Szymańska, M.; Wąs, A. Development of the Biomethane Market in Europe. *Energies* 2023, 16, 2001. <https://doi.org/10.3390/en16042001>
- [12] Ahmad Rafiee, Kaveh R. Khalilpour, James Prest, Igor Skryabin, Biogas as an energy vector, *Biomass and Bioenergy*, Volume 144, 2021, 105935, ISSN 0961-9534. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2020.105935>
- [13] EBA- European Gas Association, Statistical report (2020). <https://www.europeanbiogas.eu/eba-statistical-report-2020/>

- [14] European Commission- Renewable Energy – Recast to 2030 (RED II). https://joint-research-centre.ec.europa.eu/welcome-jec-website/reference-regulatory-framework/renewable-energy-recast-2030-red-ii_en
- [15] Gazzetta Ufficiale-Mercoledì 26 Ottobre 2022. Anno 163, Numero 251. <https://www.gazzettaufficiale.it/eli/gu/2022/10/26/251/sg/pdf>
- [16] Decreto interministeriale 2 marzo 2018 - Promozione dell'uso del biometano nel settore dei trasporti
<https://www.mimit.gov.it/it/normativa/decreti-interministeriali/decreto-interministeriale-2-marzo-2018-promozione-dell-uso-del-biometano-nel-settore-dei-trasporti#:~:text=Il%20decreto%20interministeriale%20del%202,dell'energia%20da%20fonte%20rinnovabile.>
- [17] UNI/TR 11537:2016 Immissione di biometano nelle reti di trasporto e distribuzione di gas naturale. <https://store.uni.com/uni-tr-11537-2016>
- [18] Wahid, R., Mulat, D.G., Gaby, J.C. *et al.* Effects of H₂:CO₂ ratio and H₂ supply fluctuation on methane content and microbial community composition during in-situ biological biogas upgrading. *Biotechnol Biofuels* 12, 104 (2019). <https://doi.org/10.1186/s13068-019-1443-6>
- [19] M.A. Voelklein, Davis Rusmanis, J.D. Murphy, Biological methanation: Strategies for in-situ and ex-situ upgrading in anaerobic digestion, *Applied Energy*, Volume 235, 2019, Pages 1061-1071, ISSN 0306-2619. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2018.11.006>
- [20] Jiang H, Wu F, Wang Y, Feng L, Zhou H, Li Y. Characteristics of in-situ hydrogen biomethanation at mesophilic and thermophilic temperatures. *Bioresour Technol.* 2021 Oct;337:125455. doi: 10.1016/j.biortech.2021.125455. Epub 2021 Jun 24. PMID: 34320739.
- [21] Corbellini V, Catenacci A, Malpei F. Hydrogenotrophic biogas upgrading integrated into WWTPs: enrichment strategy. *Water Sci Technol.* 2019 Feb;79(4):759-770. doi: 10.2166/wst.2019.096. PMID: 30975942.
- [22] Bing Tao, Anna M. Alessi, Yue Zhang, James P.J. Chong, Sonia Heaven, Charles J. Banks, Simultaneous biomethanisation of endogenous and imported CO₂ in organically loaded anaerobic digesters, *Applied Energy*, Volume 247, 2019, Pages 670-681, ISSN 0306-2619. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2019.04.058>
- [23] I. Díaz, C. Pérez, N. Alfaro, F. Fdz-Polanco, A feasibility study on the bioconversion of CO₂ and H₂ to biomethane by gas sparging through polymeric membranes, *Bioresource Technology*, Volume 185, 2015, Pages 246-253, ISSN 0960-8524. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.02.114>
- [24] Laura Mia Agneessens, Lars Ditlev Mørck Ottosen, Niels Vinther Voigt, Jeppe Lund Nielsen, Nadieh de Jonge, Christian Holst Fischer, Michael Vedel Wegener Kofoed, In-situ biogas upgrading with pulse H₂ additions: The relevance of methanogen adaption and inorganic carbon level, *Bioresource Technology*, Volume 233, 2017, Pages 256-263, ISSN 0960-8524. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.02.016>
- [25] Daniel Girma Mulat, Freya Mosbæk, Alastair James Ward, Daniela Polag, Markus Greule, Frank Keppler, Jeppe Lund Nielsen, Anders Feilberg, Exogenous addition of H₂ for an in situ biogas upgrading through biological reduction of carbon dioxide into methane, *Waste Management*, Volume 68, 2017, Pages 146-156, ISSN 0956-053X. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.05.054>

- [26] Heng Xu, Kaijun Wang, Xiaoqian Zhang, Hui Gong, Yu Xia, Dawn E. Holmes, Application of in-situ H₂-assisted biogas upgrading in high-rate anaerobic wastewater treatment, *Bioresource Technology*, Volume 299, 2020, 122598, ISSN 0960-8524. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.122598>
- [27] Akira Hafuka, Sota Fujino, Katsuki Kimura, Kazuyuki Oshita, Naoya Konakahara, Shigetoshi Takahashi, In-situ biogas upgrading with H₂ addition in an anaerobic membrane bioreactor (AnMBR) digesting waste activated sludge, *Science of The Total Environment*, Volume 828, 2022, 154573, ISSN 0048-9697. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.154573>
- [28] Biogas Upgrading via Hydrogenotrophic Methanogenesis in Two-Stage Continuous Stirred Tank Reactors at Mesophilic and Thermophilic Conditions Ilaria Bassani, Panagiotis G. Kougiyas, Laura Treu, and Irini Angelidaki *Environmental Science & Technology* 2015 49 (20), 12585-1259. DOI: 10.1021/acs.est.5b03451
- [29] Xianpu Zhu, Liumeng Chen, Yichao Chen, Qin Cao, Xiaofeng Liu, Dong Li, Differences of methanogenesis between mesophilic and thermophilic in situ biogas-upgrading systems by hydrogen addition, *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology*, Volume 46, Issue 11, 1 November 2019, Pages 1569–1581. <https://doi.org/10.1007/s10295-019-02219-w>
- [30] Poggio, D.; Sastraatmaja, A.; Walker, M.; Michailos, S.; Nimmo, W.; Pourkashanian, M. Experimental Evaluation of Continuous In-Situ Biomethanation of CO₂ in Anaerobic Digesters Fed on Sewage Sludge and Food Waste and the Influence of Hydrogen Gas–Liquid Mass Transfer. *Processes* 2023, 11, 604. <https://doi.org/10.3390/pr11020604>
- [31] Dominic Yellezuome, Xianpu Zhu, Xin Liu, Xuwei Liu, Ronghou Liu, Zengzhen Wang, Yingkai Li, Chen Sun, Mohamed Hemida Abd-Alla, Abdel-Hamied M. Rasmey, Integration of two-stage anaerobic digestion process with in situ biogas upgrading, *Bioresource Technology*, Volume 369, 2023, 128475, ISSN 0960-8524. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2022.128475>.
- [32] Jing Zhao, Yu Li, Renjie Dong, Recent progress towards in-situ biogas upgrading technologies, *Science of The Total Environment*, Volume 800, 2021, 149667, ISSN 0048-9697. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.149667>.
- [33] Shiplu Sarker, Jacob J. Lamb, Dag R. Hjelme, Kristian M. Lien, Overview of recent progress towards in-situ biogas upgradation techniques, *Fuel*, Volume 226, 2018, Pages 686-697, ISSN 0016-2361. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.04.021>
- [34] Mézes, Lili & Biró, Györgyi & Sulyok, Erika & Petis, Mihály & Borbely, Janos & Tamas, Janos. (2011). Novel approach of the basis of FOS/TAC method.
- [35] Rosato, Mario. (2015). Redimensioning the importance of the VFA/TA (FOS/TAC) method. Application note for Bioprocess Control AB - info@bioprocesscontrol.com - www.bioprocesscontrol.com
- [36] Giuseppe Campo, Alberto Cerutti, Mariachiara Zanetti, Margherita De Ceglia, Gerardo Scibilia, Barbara Ruffino, A modelling approach for the assessment of energy recovery and impact on the water line of sludge pre-treatments, *Energy*, Volume 274, 2023, 127355, ISSN 0360-5442. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2023.127355>

- [37] Luo, G., Angelidaki, I. Co-digestion of manure and whey for in situ biogas upgrading by the addition of H₂: process performance and microbial insights. *Appl Microbiol Biotechnol* 97, 1373–1381 (2013). <https://doi.org/10.1007/s00253-012-4547-5>
- [38] Heng Xu, Kaijun Wang, Dawn E. Holmes, Bioelectrochemical removal of carbon dioxide (CO₂): An innovative method for biogas upgrading, *Bioresource Technology*, Volume 173, 2014, Pages 392-398, ISSN 0960-8524. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.09.127>.
- [39] Tartakovsky, Boris & Mehta, Poonam & Santoyo, Gris & Roy, C. & Frigon, Jean-Claude & Guiot, Serge. (2014). Electrolysis-enhanced co-digestion of switchgrass and cow manure. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. 89. 10.1002/jctb.4224.
- [40] Stavros Michailos, Mark Walker, Adam Moody, Davide Poggio, Mohamed Pourkashanian, A techno-economic assessment of implementing power-to-gas systems based on biomethanation in an operating waste water treatment plant, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, Volume 9, Issue 12021, 104735, ISSN 2213-3437. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104735>.
- [41] Robert H. Perry, Don W. Green : Perry's Chemical Engineers' Handbook, 8th edition.

