



**Politecnico
di Torino**

Politecnico di Torino

Corso di Laurea in Ingegneria Energetica e Nucleare
A.a. 2022/2023
Sessione di Laurea di Marzo 2024

**Analisi tecnico-economica dell'installazione di celle a
combustibile ad ossidi solidi nell'impianto di depurazione di
Cuneo, di Azienda Cuneese dell'Acqua S.p.A.**

Un esempio di gestione circolare delle risorse partendo dalle acque reflue.

Relatore:
Massimo Santarelli

Candidato:
Filippo Grisantemo

Sommario

Introduzione	5
Le Solid Oxide Fuel Cell.	11
Principio di funzionamento.....	11
Materiali utilizzati e caratteristiche.....	13
Le SOFC alimentate a biogas.	16
Il reforming del metano.	17
SOFC negli impianti di depurazione.	20
Tecnologia presente sul mercato.....	24
L'impianto di depurazione di A.C.D.A.	27
Il processo produttivo.....	29
Portate	31
Consumi energetici.	32
Consumi di gas metano.....	33
Consumi di energia elettrica.	34
Confronto dei KPI.....	39
Biogas, contaminanti e tecniche di cleaning.....	43
Contaminanti.....	46
Acido Solfidrico	47
Composti organici volatili e alogeni	48
Effetti dei contaminanti nelle SOFC.....	49
Effetti dell'H ₂ S	51
Effetti dei silossani	55
Metodi di cleaning del biogas	57
Absorption-based.....	58
Adsorption-based.....	64
Il progetto DEMOSOFC.....	66
Il biogas prodotto da A.C.D.A.....	70
Disponibilità	70
Composizione del biogas	71
Metodi attuali di desolfurazione.....	73
Biofids	74

Conclusione.....	80
Dimensionamento dell'impianto.....	81
Fabbisogno energetico del sito.....	81
Dimensionamento	81
Inquinanti.....	85
Analisi economica.....	87
CAPEX.....	87
OPEX.....	88
Analisi del flusso di cassa	89
Riferimenti	93

Abstract

Nel seguente lavoro viene proposta un'analisi di fattibilità per l'installazione di celle a combustibile ad ossidi solidi all'interno del depuratore di Cuneo, di proprietà di Azienda Cuneese dell'Acqua. In prima fase, viene analizzato lo stato dell'arte attuale delle SOFC, con riferimento ai materiali utilizzati per i singoli componenti. In seguito, viene approfondito il discorso sulle SOFC alimentate a biogas, riportando le evidenze della letteratura sui vantaggi rispetto al loro impiego negli impianti di depurazione al posto di motori a combustione interna. Dopo un'analisi della tecnologia presente attualmente sul mercato, viene sviluppato il bilancio energetico del depuratore di Cuneo, con un confronto tra i KPI ottenuti e il minuzioso lavoro di benchmarking operato da Vaccari et al.

Dopo aver ottenuto un preciso quadro del fabbisogno energetico del depuratore di A.C.D.A., viene sviluppata un'analisi sui sistemi di pulizia del biogas, con particolare riferimento ai contaminanti, ai loro effetti sulle SOFC e a quanto elaborato nel progetto DEMOSOFC sotto questo punto di vista. Il lavoro prosegue con le analisi del biogas prodotto dalle acque reflue afferenti al depuratore di Cuneo, confrontando le concentrazioni di inquinanti con i valori riportati nel progetto DEMOSOFC. Inoltre, sono riportati i risultati del progetto BIOFIDS, in cui è stato testato un impianto con fotobioreattore a LED per il clean-up biologico del biogas da H₂S.

Il lavoro si conclude con un dimensionamento dell'impianto SOFC volto all'autoconsumo del biogas prodotto in loco e un'analisi economica per valutare l'appetibilità dell'investimento necessario.

Introduzione

Nel 2030, il 40% della popolazione mondiale vivrà una carenza di disponibilità idrica a causa del cambiamento climatico¹. Infatti, secondo il rapporto mondiale delle Nazioni Unite sulle risorse idriche, nel corso degli ultimi cento anni, l'utilizzo globale di acqua è cresciuto di sei volte. Tale crescita proseguirà costantemente a un tasso pari a circa l'1% annuo, conseguentemente all'incremento della popolazione, dello sviluppo economico e del cambiamento dei modelli di consumo.

Oltre a causare approvvigionamenti idrici sempre più incerti e irregolari, i cambiamenti climatici aggraveranno la situazione nelle regioni già sottoposte a stress idrico, generando ulteriori problemi anche nelle regioni in cui le risorse sono attualmente abbondanti. La scarsità di acqua è spesso più un fenomeno stagionale che cronico: è probabile che i cambiamenti climatici comporteranno mutamenti alla disponibilità stagionale di acqua nel corso dell'anno, in varie regioni.

Nel seguente grafico² viene rappresentata la percentuale di aree europee affette da scarsità di acqua in almeno una stagione dell'anno. Come si può vedere, nel 2019, in Europa, il 29% dei territori ha subito una situazione di scarsità d'acqua. A questo scenario, bisogna sommare la previsione che i cambiamenti climatici aumenteranno ulteriormente frequenza, intensità e impatti degli eventi di siccità, rendendo improbabile che la scarsità d'acqua si riduca entro il 2030.

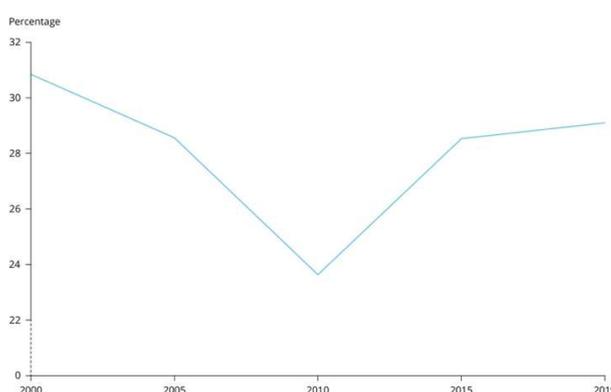


FIGURA 1 - SCARSITÀ DI ACQUA IN EUROPA.

¹ <https://unesdoc.unesco.org/ark:/48223/pf0000384819>

² <https://www.eea.europa.eu/en/analysis/indicators/use-of-freshwater-resources-in-europe-1>

Generalmente, si ha una concentrazione della scarsità idrica nell'Europa meridionale, dove circa il 30% della popolazione vive in aree con stress idrico permanente e fino al 70% della popolazione vive in aree con stress idrico stagionale durante l'estate. I prelievi idrici che rappresentano le pressioni più significative sull'acqua dolce sono agricoltura, approvvigionamento idrico pubblico e turismo.

Il report della EEA, specifica come la scarsità d'acqua non sia limitata all'Europa meridionale, ma si estenda ai bacini fluviali di tutta l'UE. In particolare, in Europa occidentale, la scarsità d'acqua è causata principalmente dall'elevata densità di popolazione nelle aree urbane, combinata con alti livelli di prelievo per l'approvvigionamento idrico pubblico, l'energia e l'industria. Durante l'ultimo decennio, anche gli eventi di siccità sono diventati più frequenti e gravi in queste aree, con impatti sulla disponibilità stagionale di acqua.

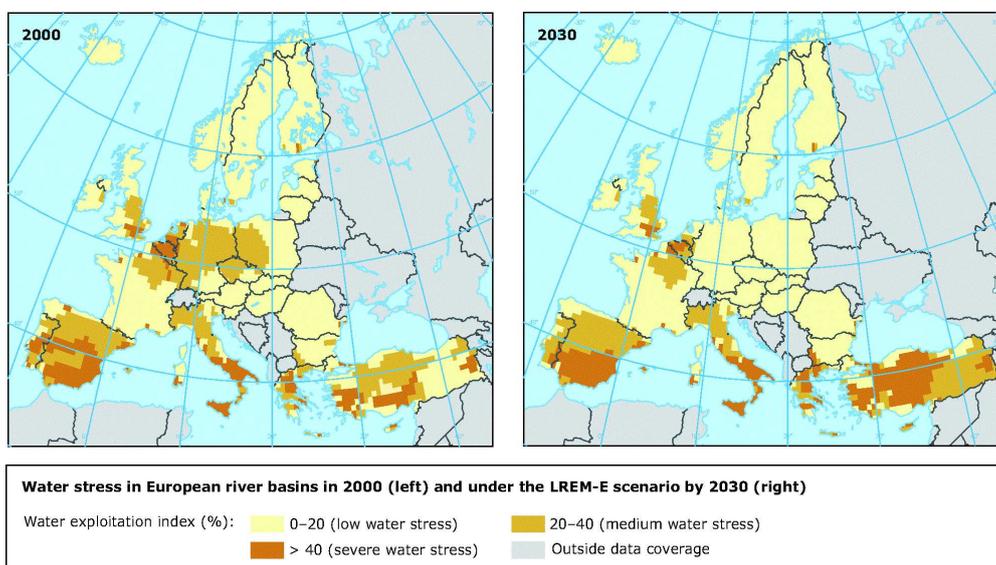


FIGURA 2 – AREE EUROPEE AFFETTE DA SCARSITÀ IDRICA

Il cambiamento climatico minaccia di ridurre ulteriormente la disponibilità di risorse di acqua dolce soprattutto nell'Europa meridionale, occidentale e orientale e di esacerbare le fluttuazioni naturali nella disponibilità stagionale di acqua. Di conseguenza, si prevede che la frequenza, l'intensità e gli impatti degli eventi di siccità aumenteranno. Queste basi, tenendo conto anche del fatto che la tendenza complessiva passata non mostra alcun miglioramento, avvalorano l'improbabilità che la scarsità d'acqua si riduca entro il 2030.

Tutto questo, inoltre, genera rischi per il settore industriale, dove energia e acqua sono legate in modo indissolubile, tanto da essere spesso presentate in letteratura come due facce della stessa medaglia con l'espressione water-energy nexus. Infatti, acqua ed energia sono strettamente

dipendenti l'una dall'altra: basti pensare al fatto che l'acqua è utilizzata in tutti i processi di produzione di energia e, allo stesso modo, l'energia è richiesta in tutte le fasi di prelievo, trattamento e trasporto dell'acqua, come rappresentato in figura, estrapolata da uno studio condotto da ENEA³.

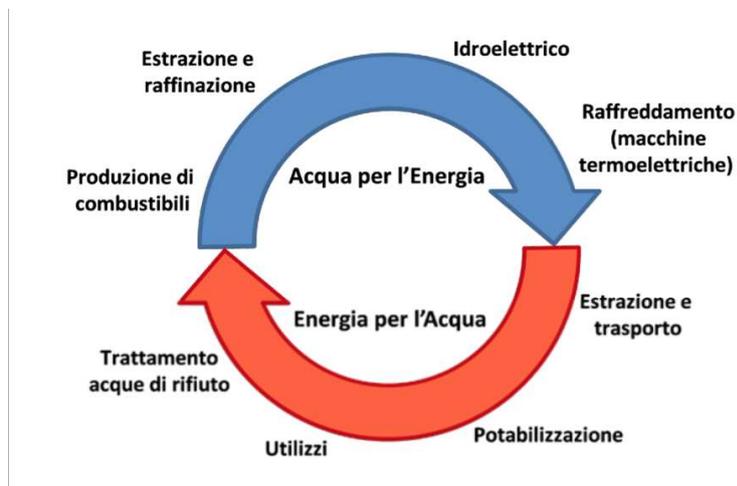


FIGURA 3 - WATER-ENERGY NEXUS

Mentre per alcuni ambiti della società e dell'industria, il nesso tra acqua ed energia appare immediato, esistono sfaccettature di questa relazione che appaiono più complesse. L'esempio più rappresentativo è quello della gestione delle acque reflue, ovvero dei rifiuti.

In Italia, l'apparato di depurazione delle acque reflue cuba l'1% dei consumi energetici totali, mentre negli Stati Uniti si arriva al 3%.⁴ Guardando al futuro, queste percentuali sono destinate a salire per diversi fattori: da una parte, gli elevati standard richiesti per la qualità delle acque depurate; dall'altra per un aumento demografico che, probabilmente, porterà ad una maggiore densità di popolazione nei centri urbani e alla creazione di nuclei famigliari più piccoli, con un aumento pro-capite di consumo delle risorse.

In questo scenario, le previsioni di un ammodernamento delle infrastrutture, del miglioramento della qualità delle acque allo scarico e dell'andamento del mercato dell'energia potrebbero

³ Water-energy nexus: la parte oscura del ciclo dell'acqua, cambiamenti climatici ed economia circolare

⁴ Idem.

condurre tali consumi verso valori non più sostenibili a livello economico. Attualmente, i consumi di un impianto di depurazione sono variabili tra 0,13 e 5,5 kWh/m³ di acqua trattata⁵, con consumi che, tendenzialmente, aumentano al diminuire della taglia. Recenti studi confermano che impianti tecnologicamente più avanzati, pur permettendo migliori standard di qualità allo scarico, presentino i consumi energetici maggiori. È comune, infatti, trovare in Europa valori superiori a 1,0 kWh/m³ per gli impianti che includono una filtrazione con membrana nella linea di trattamento.

Il progetto europeo ENERWATER mette in evidenza – come anche riportato dall’articolo di Gandiglio et al.⁶ – il consumo specifico di energia elettrica rapportato alle portate in ingresso e agli abitanti equivalenti servite dall’impianto, rispettivamente a sinistra e a destra. Nel grafico a destra, si può notare come il rapporto tra consumi elettrici e abitanti equivalenti cresca esponenzialmente al di sotto dei 10.000 abitanti equivalenti. Sebbene questi dati forniscano una fotografia delle prestazioni energetiche dell’impianto di depurazione, è necessario tener presente che con tale dato non è possibile considerare una diversa composizione delle acque afferenti all’impianto in termini di inquinanti, come solidi, materie organiche e fosforo e azoto⁷.

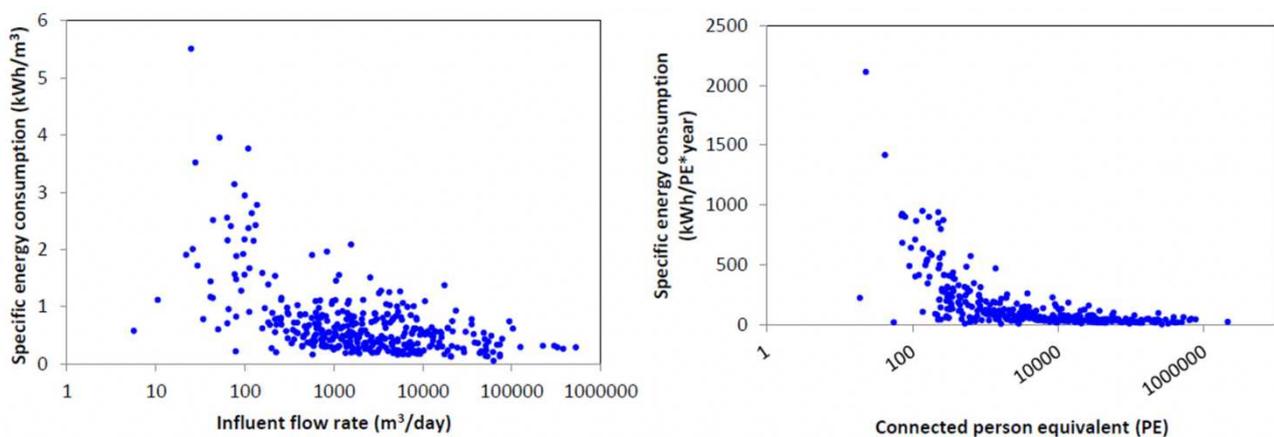


FIGURA 4 - CONSUMO SPECIFICO DI ENERGIA RELAZIONATO A PORTATE E UTENTI EQUIVALENTI

⁵ Idem.

⁶ M Gandiglio, A Lanzini, A Soto, P Leone, M Santarelli, Enhancing the Energy Efficiency of Wastewater Treatment Plants through Co-digestion and Fuel Cell Systems, *Frontiers in Environmental Science*, 2017

⁷ Stefano Longo, Benedetto Mirko d’Antoni, Michael Bongards, Antonio Chaparro, Andreas Cronrath, Francesco Fatone, Juan M. Lema, Miguel Mauricio-Iglesias, Ana Soares, Almudena Hospido, Monitoring and diagnosis of energy consumption in wastewater treatment plants. A state of the art and proposals for improvement, *Applied Energy*, Volume 179, 2016

In Italia, è previsto un trattamento secondario per il 95% delle acque reflue, che tendenzialmente prevede un trattamento biologico. In tale settore, l'aerazione contribuisce a più del 50% dei consumi energetici. Alcuni studi hanno dimostrato che è possibile sostituire i processi aerobici con altri anaerobici, i quali, non richiedendo aerazione, sono caratterizzati da consumi energetici significativamente più bassi. Più in particolare, attraverso tali processi, si può raggiungere un bilancio energetico dell'impianto di depurazione neutro o, addirittura, positivo.

Un'altra importante voce di consumo di energia elettrica, all'interno di un impianto di trattamento acque reflue, generalmente è data dai pompaggi. Lo studio di Longo et al.⁸ mette in evidenza come questa voce di consumo possa determinare il 18% dei consumi di energia elettrica dell'impianto. Tuttavia, i consumi dovuti ai pompaggi dipendono fortemente dalla struttura dell'impianto di depurazione e dal contesto geografico e morfologico in cui è introdotto.

Diversi studi analizzati da Longo et al. sottolineano la possibilità di raggiungere una condizione di equilibrio tra energia consumata ed energia prodotta all'interno di un impianto di depurazione, in virtù del fatto che le acque reflue contengono al loro interno già da due a quattro volte l'energia necessaria per il loro trattamento. Infatti, sebbene provengano da uno scarto, sono caratterizzate da un contenuto energetico immagazzinato in forma cinetica, potenziale, chimica e termica. Tra queste, spicca di particolare interesse l'energia chimica – circa 13 MJ/kg COD – già ampiamente utilizzata per la produzione di biogas all'interno degli impianti di trattamento.

L'efficientamento energetico degli impianti di depurazione è un processo che può essere molto complesso. In generale, uno step necessario è l'installazione di smart meter, volta allo sviluppo di un sistema di controllo dinamico per il funzionamento ottimale di aerazione e pompaggi. In secondo luogo, una resa efficiente della digestione anaerobica è utile ad una produzione di biogas tale da poter soddisfare il 50% del fabbisogno energetico dell'impianto. In questo contesto, le celle a combustibile presentano un'eccellente opportunità per la cogenerazione di energia da fonti rinnovabili all'interno di impianti di depurazione. La tecnologia su cui si basano è un'alternativa a minori emissioni e più efficiente rispetto ai normali motori a combustione interna ed alle turbine a gas impiegate nelle centrali di cogenerazione. L'accoppiamento di questo processo, assieme alla

⁸ Idem.

cogenerazione di energia attraverso SOFC alimentate a biogas, rappresenta la possibilità di valorizzare energeticamente un rifiuto, mediante una gestione circolare.

Le Solid Oxide Fuel Cell.

Principio di funzionamento.

Le SOFC sono dei dispositivi per la conversione di energia elettrochimica, di grande interesse per la produzione di energia elettrica e termica a basse emissioni, per la loro adattabilità a diverse tipologie di combustibile, la modulabilità e la loro elevata efficienza⁹. Infatti, l'efficienza non è limitata al Ciclo di Carnot, come per i motori termici. Per questo motivo, le SOFC sono molto interessanti dal punto di vista della scalabilità e per applicazioni su impianti di media-piccola taglia. Questi aspetti verranno approfonditi in seguito, analizzando lo studio di Gandiglio et al. sull'impianto di depurazione di Castiglione.

Uno tra i più grandi ostacoli odierni per la diffusione delle SOFC è rappresentato dal degrado della cella, dovuto anche all'elevata temperatura di esercizio¹⁰ necessaria per raggiungere una adeguata conduttività ionica. Attualmente, come testimoniato dallo studio di Golkhatmi et al., la cella a combustibile più longeva ha avuto una vita utile di 93000 h, a 700°C, con densità di corrente pari a 0.5 A/cm² e un tasso di degradazione di 0.5%/1000 h.

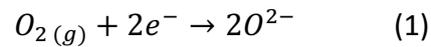
Tipicamente, una SOFC è costituita da un elettrolita solido, interposto tra anodo e catodo. Quest'ultimo funge come sito di riduzione per l'ossigeno, i cui ioni vengono condotti dall'elettrolita verso l'anodo, dove ossidano il combustibile. Qui, avvengono reazioni che portano alla liberazione di calore, acqua ed elettroni¹¹. Gli elettroni generati all'interfaccia tra anodo ed elettrolita vengono trasportati attraverso un circuito esterno per generare lavoro utile, per poi finire nel catodo e continuare il processo. Di seguito vengono riportate le reazioni che caratterizzano il processo e una figura estrapolata dallo studio di Yattoo et al.

⁹ Giacomo Tamburrano, Davide Pumiglia, Andrea Monforti Ferrario, Francesca Santoni, Domenico Borello, Analysis of the performances of a solid oxide fuel cell fed by biogas in different plant configurations: An integrated experimental and simulative approach, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2024.

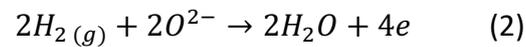
¹⁰ Sanaz Zarabi Golkhatmi, Muhammad Imran Asghar, Peter D. Lund, A review on solid oxide fuel cell durability: Latest progress, mechanisms, and study tools, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Volume 161, 2022, <https://doi.org/10.1016/j.rser.2022.112339>.

¹¹ Yattoo, M.A., Habib, F., Malik, A.H. et al. Solid-oxide fuel cells: A critical review of materials for cell components. *MRS Communications* 13, 378–384 (2023). <https://doi.org/10.1557/s43579-023-00371-0>

Reazione al catodo:



Reazione all'anodo:



Reazione totale:

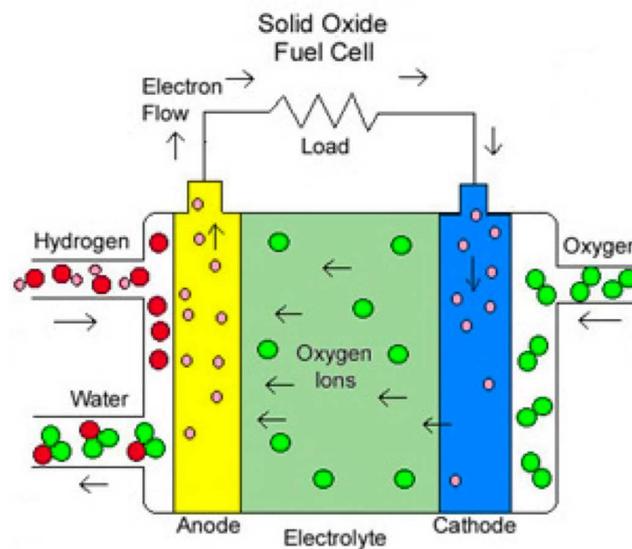
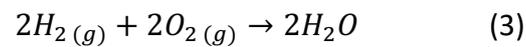


FIGURA 5 - ESTRAPOLATA DALLO STUDIO DI YATOO ET AL.

Siccome la quantità di energia prodotta da una singola cella è esigua, esse vengono collegate in stack, attraverso un connettore. Questo componente deve essere un ottimo conduttore di elettroni, al fine di combinare la corrente prodotta dalle singole celle per produrre una quantità di energia apprezzabile.

Materiali utilizzati e caratteristiche.

I materiali impiegati per la costruzione di SOFC devono rispondere alle esigenze specifiche delle caratteristiche di funzionamento, quali temperature molto elevate (800-1000°C)¹², resistenza a redox e cicli termici. In particolare, l'elettrolita deve essere un ottimo conduttore ionico, ma un pessimo conduttore elettronico; mentre gli elettrodi devono avere ottime capacità di conduzione sia ionica, sia elettronica.

Ogni componente delle SOFC – catodo, anodo, elettrolita, connettore – risulta essere cruciale per il corretto funzionamento del dispositivo. Pertanto, vengono impiegati materiali con caratteristiche molto specifiche, al fine di assolvere le rispettive funzioni con il più elevato grado di performance. Per quanto riguarda il catodo, come riportato nello studio di Yattoo et al., le principali caratteristiche necessarie sono riconducibili a un'elevata conduttività elettronica, in quanto gli elettroni sono necessari per la riduzione dell'ossigeno; una buona stabilità chimica nei confronti degli altri materiali della cella e un coefficiente di espansione termica compatibile, per non incorrere in danni di tipo strutturale ad alte temperature. Inoltre, per incrementare l'attività catalitica, è necessaria una struttura porosa del catodo che possa permettere alle molecole di ossigeno di accedere alla superficie, estendendo quindi la regione attiva per le reazioni di riduzione¹³. Al fine di permettere la migrazione degli ossidi di ossigeno, è necessario che il catodo abbia anche una certa capacità di conduzione ionica. Un materiale che soddisfi tali caratteristiche viene denominato MIEC (mixed ionic electronic conductors¹⁴). Negli ultimi decenni, la ricerca ha identificato come materiali più adatti allo svolgimento di queste funzioni le peroskiti¹⁵. Tra queste, per quanto è riportato nello studio di Yattoo et al., spiccano substituted lanthanum manganite (LSM) e substituted lanthanum cobaltite (LSC). La principale caratteristica del LSM è una spiccata conduttività elettronica dovuta al

¹² Bo Yang, Yulin Li, Jiale Li, Hongchun Shu, Xinyu Zhao, Yaxing Ren and Qiang Li, Comprehensive summary of solid oxide fuel cell control: a state-of-the-art review, Warwick Research Archive Portal. <http://wrap.warwick.ac.uk/170275/>

¹³ Yattoo, M.A., Habib, F., Malik, A.H. et al. Solid-oxide fuel cells: A critical review of materials for cell components. *MRS Communications* 13, 378–384 (2023). <https://doi.org/10.1557/s43579-023-00371-0>

¹⁴ Toshiyuki Mori et al 2020 *J. Phys. Energy* 2 031001

¹⁵ Minh, N.Q. (1993). "Science and Technology of Ceramic Fuel Cells." *Journal of the American Ceramic Society*. <https://ceramics.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/j.1151-2916.1993.tb03645>.

drogaggio con lo stronzio, ma pecca in termini di conduttività ionica. In questo senso, la LSC possiede migliori capacità di conduzione ionica, ma è caratterizzata da un elevato coefficiente di espansione termica.

L'elettrolita, in una SOFC, è tendenzialmente composto da materiale ceramico che, come anticipato, necessita di una elevata conduttività ionica per permettere la migrazione degli ioni O²⁻ verso l'anodo. L'elettrolita, idealmente, dovrebbe avere una conduttività elettronica nulla in modo tale da non trasportare gli elettroni generati dalla reazione anodica verso il catodo, situazione che cortocircuiterebbe la cella. Inoltre, come già parzialmente accennato, è necessario che sia chimicamente stabile rispetto agli elettrodi e abbia un coefficiente di espansione termica compatibile, al fine di preservare l'integrità strutturale della cella.

Uno dei materiali più utilizzati per gli elettroliti nelle SOFC è l'ossido di zirconio stabilizzato con ittrio (YSZ). Le sue caratteristiche meccaniche e la stabilità chimica lo rendono il materiale più impiegato in questo tipo di applicazione. Un altro materiale promettente è la ceria (CeO₂), che combinata al gadolinio, è caratterizzata da una conduttività ionica migliore dell'YSZ a temperature tra 600-1000°C¹⁶. Di seguito si riporta una tabella con i materiali normalmente più utilizzati per gli elettroliti solidi, estrapolata dallo studio di Ramos-Alvarez et al.

Type	Composition	Conductivity (Scm ⁻¹)	Temperature (°C)
Zirconia-based electrolytes	6–11 mol.% Sc ₂ O ₃ –ZrO ₂	1.8–3.4 × 10 ⁻¹	1000
	Zr _{0.84} Ca _{0.16} O _{1.85}	~ 10 ⁻²	1000
Lanthanum-based electrolytes	La _{0.9} Sr _{0.1} Ga _{0.76} Mg _{0.19} Co _{0.05} O ₃	4 × 10 ⁻¹	1000
	La _{0.9} Sr _{0.1} Ga _{0.76} Mg _{0.19} Fe _{0.05} O ₃	4.4 × 10 ⁻¹	1000
	La _{0.9} Sr _{0.1} Al _{0.9} Mg _{0.1} O _{3-δ}	7 × 10 ⁻¹	1000
Ceria-based electrolytes	Ce _{1-x} Gd _x O _{2-δ} (x = 0.10–0.25)	5 × 10 ⁻³ –4.1 × 10 ⁻²	600–700
	Ce _{1-x} Sm _x O _{2-δ} (x = 0.10–0.20)	5.7 × 10 ⁻³ –8.8 × 10 ⁻²	600–800
	Ce _{0.8} Y _{0.2} O _{1.9}	3.4 × 10 ⁻²	700
	Ca, Nd doped CeO ₂	10 ⁻²	600

FIGURA 6 - MATERIALI MAGGIORMENTE UTILIZZATI PER ELETTROLITI SOLIDI, DALLO STUDIO DI RAMOS-ALVAREZ ET AL.

¹⁶ Ramos, P. "Ceria-based electrolytes with high surface area and improved conductivity for intermediate temperature solid oxide fuel cells." *Journal of Materials Science* 51, 1–23 (2016). <https://link.springer.com/article/10.1007/s10853-016-0350-5>

Un altro aspetto positivo della ceria è il suo coefficiente di espansione termica, pari a $13.5 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$, che lo rende compatibile con le caratteristiche dei materiali utilizzati comunemente per anodo e catodo. Tuttavia, a condizioni operative di $1000 \text{ }^\circ\text{C}$, gli ioni Ce^{4+} vengono ridotti a Ce^{3+} causando la migrazione di elettroni che portano al cortocircuito della cella¹⁷. Un altro materiale recentemente impiegato per la costruzione di elettroliti solidi è il magnesium-doped lanthanum gallate, maggiormente utilizzato per le intermedie temperature SOFC grazie alla sua eccellente conduttività ionica a temperature intermedie¹⁸. Nella seguente tabella, estrapolata dallo studio di Yattoo et al., vengono confrontate le conduttività ioniche dei materiali descritti.

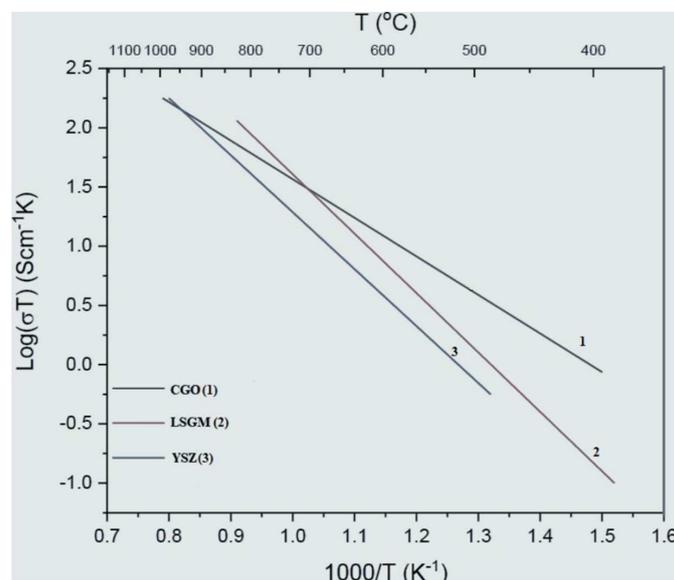


FIGURA 7 - CONDUTTIVITÀ IONICHE, DALLO STUDIO DI YATTOO ET AL.

Il ruolo dell'anodo è quello di catalizzare gli elettroni prodotti dall'ossidazione del carburante verso il circuito esterno, in ottica di creare lavoro utile¹⁹. Le caratteristiche necessarie per avere un buon materiale anodico sono: elevata conduttività elettronica, buona stabilità chimica e coefficiente di espansione termica compatibile con gli altri materiali. Uno dei materiali più utilizzati per l'anodo

¹⁷ Nandini Jaiswal, Khagesh Tanwar, Rathod Suman, Devendra Kumar, Shail Upadhyay, Om Parkash, A brief review on ceria based solid electrolytes for solid oxide fuel cells, Journal of Alloys and Compounds, Volume 781, 2019, Pages 984-1005, ISSN 0925-8388, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.12.015>.

¹⁸ Performance of strontium- and magnesium-doped lanthanum gallate electrolyte with lanthanum-doped ceria as a buffer layer for IT-SOFCs

¹⁹ Dwivedi S, Solid oxide fuel cell: Materials for anode, cathode and electrolyte, International Journal of Hydrogen Energy, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.11.234>

delle SOFC è il cermet composto da Nichel e YSZ²⁰. Infatti, Hubert et al. spiegano come l'aggiunta di YSZ nel Ni poroso crei di fatto un cermet caratterizzato da siti di reazione potenziati. In questo modo, viene migliorata la cinetica di reazione per ridurre la resistenza alla polarizzazione. Un altro effetto positivo è l'inibizione della crescita dei grani di Nichel²¹. Nel momento in cui si utilizzano combustibili contenenti carbonio – come il gas naturale – l'utilizzo di cermet Ni-YSZ presenta alcune criticità legate al rischio di carbon deposit²². Nonostante i limiti, Ni-YSZ è un materiale all'avanguardia per SOFC ad alta temperatura grazie alla sua elevata attività elettrochimica e stabilità meccanica ed è, ad oggi, il materiale più impiegato a livello anodico.

Le SOFC alimentate a biogas.

Le celle a combustibile ad ossidi solidi rappresentano una grande opportunità per la produzione di energia a basse emissioni. Grazie alla loro flessibilità nel tipo di combustibile di alimentazione, massimizzano la valorizzazione di una risorsa come il biogas, ottenibile a partire dagli scarti.

Infatti, le celle a combustibile ad ossidi solidi sono compatibili con il biogas prodotto dalla digestione anaerobica di biomassa e reflui. Questo tipo di applicazioni, non solo vanno incontro alle politiche europee sulla valorizzazione dei rifiuti e della biomassa²³, ma rappresentano la possibilità di rendere autosufficienti dal punto di vista energetico sistemi impiantistici estremamente energivori come gli impianti di trattamento di acque reflue. In questi impianti, inoltre, vi è un'elevata produzione di gas

²⁰ Hubert, M., Laurencin, J., Cloetens, P., Morel, B., Montinaro, D., & Lefebvre-Joud, F. (2018). Impact of Nickel agglomeration on Solid Oxide Cell operated in fuel cell and electrolysis modes. *Journal of Power Sources*. <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0196890422004538>

²¹Sarker, M., Ahmed, K., & Ahmed, S. (2020). Electrochemical Evaluation of Nickel Oxide Addition toward Lanthanum Strontium Cobalt Ferrite Cathode for Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cell (IT-SOFCs). *Journal of the Australian Ceramic Society*, 56(4), 1183-1192. <https://link.springer.com/article/10.1007/s41825-020-00029-8>

²² Zhang, W., Wei, J., Yin, F., & Sun, C. (2023). Recent advances in carbon-resistant anodes for solid oxide fuel cells. *Journal of the Australian Ceramic Society*, 56(4), 1183-1192. <https://link.springer.com/article/10.1007/s41825-020-00029-8>

²³ https://eur-lex.europa.eu/legal-content/IT/TXT/PDF/?uri=OJ:L_202302413

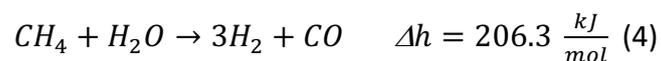
climalteranti – quali metano, ossidi di azoto e anidride carbonica – le cui emissioni, con l’utilizzo di SOFC, vengono abbattute²⁴.

Il reforming del metano.

L’utilizzo del biogas come combustibile di alimentazione per le SOFC necessita il reforming del metano. In questa reazione il metano viene trasformato in idrogeno e monossido di carbonio, i quali sono i reali donatori di elettroni²⁵ nella reazione di ossidazione. Il reforming del metano, generalmente, viene sviluppato in tre modi: steam reforming, partial oxidation e dry reforming²⁶. Ad oggi, il metodo più diffuso è lo steam reforming che, insieme al dry reforming, può avvenire internamente alla cella, ottimizzando i costi e le dimensioni degli impianti. Siccome, come verrà analizzato in seguito, questi processi sono endotermici, rappresentano una buona soluzione per gestire il calore prodotto dalla reazione di ossidazione. Uno dei possibili svantaggi del reforming interno è rappresentato dal gradiente termico che si viene a formare all’entrata del combustibile, che solleciterebbe la cella.

Steam reforming

Il metodo di reforming più diffuso è lo steam reforming. Questo metodo prevede che il metano venga riformato attraverso l’utilizzo di vapore ad alta temperatura, secondo la seguente reazione:



²⁴ Zhang, X., Chan, S. H., Li, G., Ho, H. K., Li, J., & Feng, Z. (2010). A review of integration strategies for solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources*, 195(3), 685-701. <http://pascal-francis.inist.fr/vibad/index.php?action=getRecordDetail&idt=22053425>

²⁵ Saadabadi, S. Ali, Thallam Thattai, Aditya, Fan, Liyuan, Lindeboom, Ralph E.F., Spanjers, Henri, Aravind, P.V. (2019). "Solid oxide fuel cells fuelled with biogas: potential and constraints." *Renewable Energy*, 134, 194-214. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960148118313478>.

²⁶ Dr. P. Ferreira-Aparicio paloma.ferreira@ciemat.es, M. J. Benito & J. L. Sanz (2005) New Trends in Reforming Technologies: from Hydrogen Industrial Plants to Multifuel Microreformers, *Catalysis Reviews*, 47:4, 491-588, DOI: 10.1080/01614940500364958

Il monossido di carbonio generato può essere utilizzato per produrre più idrogeno con il vapore rimanente, attraverso la reazione di water gas shift²⁷, anche grazie all'attività da catalizzatore del Nichel presente all'anodo:



La natura di questo processo è endotermica e risulta utile per assorbire parte del calore prodotto dalla reazione di ossidazione, evitando il surriscaldamento della cella.

Partial oxidation

Un'altra strategia per il reforming del metano è l'utilizzo dell'ossigeno presente nell'aria. A seconda delle moli di ossigeno che partecipano alla reazione e della temperatura alla quale avviene, si ottengono differenti prodotti, come riportato da Lavoie et al²⁸:



I prodotti della reazione (6) possono essere utilizzati direttamente come combustibile nelle SOFC. La natura esotermica della reazione provoca una generazione di calore che può essere sfruttata per

²⁷ Zhang, X., Chan, S. H., Li, G., Ho, H. K., Li, J., & Feng, Z. (2020). A comparison of steam reforming concepts in solid oxide fuel cell systems. *Applied Energy*, 264, 114683.
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0306261920302609>

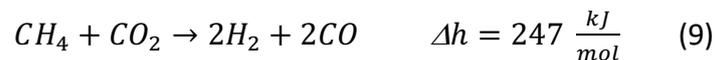
²⁸ Lavoie Jean-Michel, Review on dry reforming of methane, a potentially more environmentally-friendly approach to the increasing natural gas exploitation, *Frontiers in Chemistry*, vol.2, 2014,
<https://www.frontiersin.org/articles/10.3389/fchem.2014.00081>, doi=10.3389/fchem.2014.00081

il preriscaldamento del combustibile. Il preriscaldamento del combustibile è necessario per raggiungere le temperature d'esercizio della SOFC e per migliorare l'efficienza della cella²⁹.

Nel momento in cui partecipa più ossigeno alla reazione – come nell'eq.7 – si ottiene una reazione maggiormente esotermica. L'eq.8 dimostra, invece, come l'utilizzo di ossigeno può essere utile alla produzione di vapore acqueo mediante una reazione fortemente esotermica. Queste reazioni presentano lo svantaggio di poter essere sfruttate in un'unità catalitica esterna alla fuel cell, con una resa nella produzione di idrogeno inferiore rispetto al processo di steam reforming. Inoltre, come evidenziato nello studio di Saabadi et al., la presenza di azoto nell'aria – e, in seguito al trattamento, nel combustibile – determina un abbassamento del voltaggio della cella in conseguenza alla minore pressione parziale del dell'idrogeno.

Dry reforming

Il dry reforming è attualmente il metodo più interessante, perché permette di utilizzare la CO₂ presente nel biogas per il reforming del metano. In questo modo si trasformano due gas climalteranti, quali metano e anidride carbonica, in idrogeno e monossido di carbonio, sostanze utilizzabili all'interno delle SOFC come combustibili. La reazione di dry reforming vede interagire la forma più ossidata e quella più ridotta del carbonio, come riportato di seguito:



Questo tipo di reazione rappresenta il metodo di reforming più endotermico. Questo è dovuto alla grande stabilità della molecola di CO₂, che necessita di un significativo ammontare di energia per essere attivata come ossidante. Infatti, solo con temperature tra 800-1000°C è possibile raggiungere un elevato rapporto di conversione senza deposizione di carbonio. Nel caso di reforming interno, questo processo può causare un importante gradiente termico all'interno della cella, causandone anche la rottura³⁰.

²⁹ Siqi Gong, Hongyu Zeng, Jin Lin, Yixiang Shi, Qiang Hu, Ningsheng Cai, A robust flat-chip solid oxide fuel cell coupled with catalytic partial oxidation of methane, Journal of Power Sources, Volume 402, 2018, Pages 124-132, ISSN 0378-7753, <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.09.017>.

³⁰ Y. Takahashi, Y. Shiratori, S. Furuta, K. Sasaki, Thermo-mechanical reliability and catalytic activity of Ni-Zirconia anode supports in internal reforming SOFC running on biogas, Solid State Ionics, Volume 225, 2012, Pages 113-117, ISSN 0167-2738, <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2012.03.038>.

L'idrogeno ottenuto dalla reazione può essere utilizzato a sua volta per la produzione di CO, come si evince dalla seguente reazione:



Lo studio di Li et al³¹. ha paragonato la termodinamica del dry reforming con quella del classico steam reforming. Dai risultati, si evince come le alte temperature favoriscano una buona conversione del metano, con un rapporto CO₂/CH₄ pari ad 1, mentre a 750°C il rapporto è uguale a 5. Questo rappresenta una problematica, poiché il contenuto di CO₂ presente all'interno del biogas non sarebbe sufficiente, comportando la necessità di un approvvigionamento esterno di tale sostanza.

SOFC negli impianti di depurazione.

Uno degli aspetti fondamentali delle SOFC consiste nel fatto che l'energia chimica dei reagenti viene convertita direttamente in energia elettrica e termica mediante l'ossidazione del combustibile, senza alcuna fase di combustione. In tal modo, le SOFC non sono limitate all'efficienza del Ciclo di Carnot e possono raggiungere un'efficienza elettrica fino al 60%³². Questo rappresenta un grosso vantaggio rispetto ai motori a combustione interna, caratterizzati da un'efficienza variabile tra il 25% e il 45%. In particolare, nei motori a combustione interna, l'efficienza diminuisce al diminuire della taglia dell'impianto, andando così a minare la sostenibilità energetica ed economica degli impianti più piccoli.

Sotto questo punto di vista, le celle a combustibile ad ossidi solidi offrono il grande vantaggio di avere un'efficienza indipendente rispetto alla taglia dell'impianto, con la possibilità di modulare la potenza del dispositivo a seconda della disponibilità di biogas.

³¹ Li, Y., Wang, Y., Zhang, X., and Mi, Z. (2008). Thermodynamic analysis of autothermal steam and CO₂ reforming of methane. *Int. J. Hydrogen Energy* 33, 2507–2514. doi: 10.1016/j.ijhydene.2008.02.051

³² Saadabadi, S. Ali, Thallam Thattai, Aditya, Fan, Liyuan, Lindeboom, Ralph E.F., Spanjers, Henri, Aravind, P.V. (2019). "Solid oxide fuel cells fuelled with biogas: potential and constraints." *Renewable Energy*, 134, 194-214. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960148118313478>

Analizzando quanto studiato da Gandiglio et al., per l'impianto di depurazione di Castiglione (TO), si evince come la cogenerazione di energia mediante SOFC sia più efficiente su tutta la linea, rispetto ai tradizionali ICE, quando la digestione anaerobica viene implementata con rifiuti organici per aumentarne la resa e la produzione di biogas da sfruttare in loco. L'impianto di depurazione preso in esame dallo studio è il quinto più grande d'Europa e serve 2.5 milioni di utenti equivalenti. All'interno dell'impianto, viene prodotto biogas, che alimenta dei motori a combustione interna di potenza pari a 1.4 MW complessiva. Lo studio propone, come misura di efficientamento energetico, l'aumento di produzione di biogas attraverso la co-digestione di rifiuti organici, insieme all'installazione di SOFC ad elevata efficienza per la cogenerazione di energia. Nello scenario reale, quindi con cogenerazione da ICE, la produzione annua di energia elettrica è pari a 28.256 MWh/y, con un'efficienza pari al 42%. Per quanto riguarda la produzione di energia termica, invece, si ha un'efficienza del 43%, per una produzione annua di 28.929 MWh/y. Tenendo in considerazione lo scenario migliorativo, con co-digestione e cogenerazione da SOFC alimentate a biogas, si ottiene un aumento della produzione di energia elettrica del 228%. La produzione di energia termica, invece, vede un incremento del 75%, a causa di una minore efficienza rispetto a quella degli ICE. Nella seguente tabella, estrapolata dall'articolo di Gandiglio et al., vengono riportati i bilanci energetici di entrambi gli scenari, da cui risulta evidente come le SOFC siano più efficienti in questa applicazione.

Parameter	Current scenario with ICE	Current scenario with co-digestion + SOFC	Unit
Biogas availability	18,800	47,111	m ³ /d
CHP system electrical efficiency	42	55	%
CHP system thermal efficiency	43	30	%
Electrical energy production	28,256	92,725	MWh/y
Thermal energy production	28,929	50,577	MWh/y
Electrical load coverage	48.8	155.8	%
Thermal load coverage	54.6	95.4	%

FIGURA 8 - CONFRONTO TRA SOFC E ICE. DALLO STUDIO DI GANDIGLIO ET AL.

Un altro aspetto di fondamentale importanza, rispetto alla cogenerazione, è costituito dalle emissioni di gas climalteranti. Le celle a combustibile ad ossidi solidi sono caratterizzate da emissioni

quasi nulle di inquinanti come ossidi di azoto, ossidi di zolfo e particolato³³. Come riportato da uno studio di Feng et al.³⁴, le emissioni di SOx, PM, VOCS e CO vengono ridotte quasi del 100%, comparando le SOFC agli ICE. Inoltre, la temperatura di funzionamento delle celle a combustibile ad ossidi solidi è inferiore a 1000°C, motivo per cui non vengono sviluppati ossidi di azoto durante le reazioni. Nella tabella estrapolata dallo studio sopra citato, vengono confrontate le emissioni di inquinanti di SOFC e ICE.

Parameters	ICE/mg/kWh	SOFC/mg/kWh	Emission reduction
SOx	32 ± 17	Negligible	100 %
NOx	7000 ± 2100	4.8 ± 0.2	99.93 %
CO	15000 ± 4230	2.1 ± 0.1	99.98 %
PM	175 ± 108	Negligible	100 %
CO ₂	725000 ± 234000	343000 ± 37000	11.11 %

FIGURA 9 - CONFRONTO EMISSIVO TRA SOFC E ICE. DALLO STUDIO DI FENG ET AL.

L'elevata efficienza delle SOFC determina una forte riduzione delle emissioni di anidride carbonica, grazie ad un minore consumo di combustibile. Nell'articolo di Marocco et al.³⁵ si riportano alcune applicazioni di SOFC in edifici, che hanno portato ad una riduzione delle emissioni di CO₂ fino al 62%.

Spostando l'attenzione su applicazioni di SOFC all'interno di impianti di trattamento acque reflue, è di particolare interesse il progetto DEMOSOFC: la prima applicazione a livello industriale di SOFC all'interno di un impianto di depurazione, che verrà descritto più nel dettaglio in seguito. All'interno del progetto, che conta una potenza installata di 174 kW di SOFC, è stata sviluppata un'analisi delle emissioni delle SOFC in funzionamento. In particolare, sono state analizzate le emissioni relative a PM e ad altri gas inquinanti, come H₂O, CO₂, CO, CH₄, N₂O, NO, NO_x, SO₂, C₂H₆, HCHO, HF, HCl e

³³ Marocco, P., Gandiglio, M., & Santarelli, M. (2017). Evaluation of the environmental sustainability of SOFC-based cogeneration systems in commercial buildings. *Procedia CIRP*, 61, 703-708. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2352484717302702>

³⁴ Yongming Feng, Jinbo Qu, Yuanqing Zhu, Binyang Wu, Yunjin Wu, Zhongxu Xiao, Junting Liu, Progress and prospect of the novel integrated SOFC-ICE hybrid power system: System design, mass and heat integration, system optimization and techno-economic analysis, *Energy Conversion and Management: X*, Volume 18, 2023, 100350, ISSN 2590-1745, <https://doi.org/10.1016/j.ecmx.2023.100350>.

³⁵ Marocco, P., Gandiglio, M., & Santarelli, M. (2022). When SOFC-based cogeneration systems become convenient? A cost-optimal analysis. *Energy Reports*, 8, 8709-8721. <https://doi.org/10.1016/j.egy.2022.06.015>.

O2. Per quanto riguarda le emissioni di particolato, si riporta di seguito una tabella dei report del progetto³⁶, in cui vengono raffigurati i valori di PM in uscita dalle SOFC e quelli già presenti in ambiente.

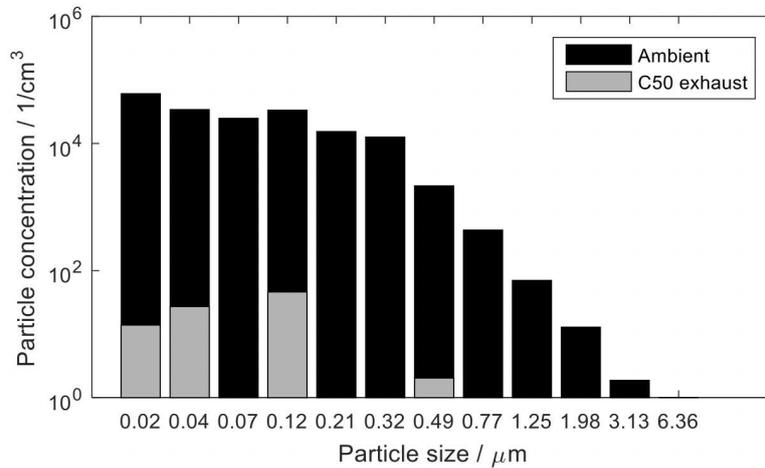


FIGURA 10 - ANALISI DELLA PRESENZA DI PM ALLO SCARICO DELLE SOFC. DAL REPORT D4.6 DI DEMOSOFC

Come visibile, le concentrazioni di particolato medio in uscita dalle celle a combustibile sono sensibilmente minori rispetto a quelle presenti in atmosfera. Questo è dovuto sia al fatto che le celle a combustibile sono una tecnologia più pulita rispetto ai normali motori a combustione interna, sia all'applicazione di filtri molto performanti, che permettono di trattenere gli inquinanti.

Nell'analisi dei gas emessi allo scarico, sono stati rilevati solamente CO₂, O₂, H₂O e CO. Altre specie gassose, se presenti, erano in concentrazione minore rispetto a quella rilevabile dagli strumenti utilizzati per l'analisi. Nella seguente tabella, estrapolata dai report del progetto, vengono paragonate le concentrazioni di inquinanti rilevati dalle misurazioni sulle SOFC, con quelle tipiche di motori a combustione interna.

³⁶ <http://www.demosofc.eu/wp-content/uploads/2017/10/D4.6>

Emission	Unit	Measured value / mg/m ³	SOFC #	Power at measurement time / kWe	mg/kWh	Typical emission limits of gas engines and turbines ^{3 10}
CO	mg/m ³	7	1	50	60	100 mg/m ³
		9	2	32	116	
CH ₄	mg/m ³	<2	1	32	-	
NO _x	mg/m ³	<20	1	50	-	75...200 mg/m ³
		<0.3	2	32	-	
SO ₂	mg/m ³	<8	1	50	-	15...60 mg/m ³
		<0.3	2	32	-	
Particulate	mg/m ³	0.01	1	50	0.8	Ambient air EU reference values ¹¹ 0.025 (PM2.5), 0.05 (PM10)
		<0.3	2	32	-	

FIGURA 11 - EMISSIONI DI INQUINANTI DALLO SCARICO DELLE SOFC. DAL REPORT 4.6 DI DEMOSOFC

Anche in questo caso, le emissioni di inquinanti relative all'utilizzo di SOFC sono ordini di grandezza inferiori rispetto a quelle che si possono ottenere da impianti convenzionali. Su queste basi, è possibile affermare che le SOFC rappresentino una soluzione con un enorme potenziale per la produzione efficiente di energia. In particolare, costituiscono un'opportunità per efficientare strutture altamente energivore come impianti di depurazione, permettendo di sfruttare le risorse idriche delle acque reflue con emissioni estremamente contenute.

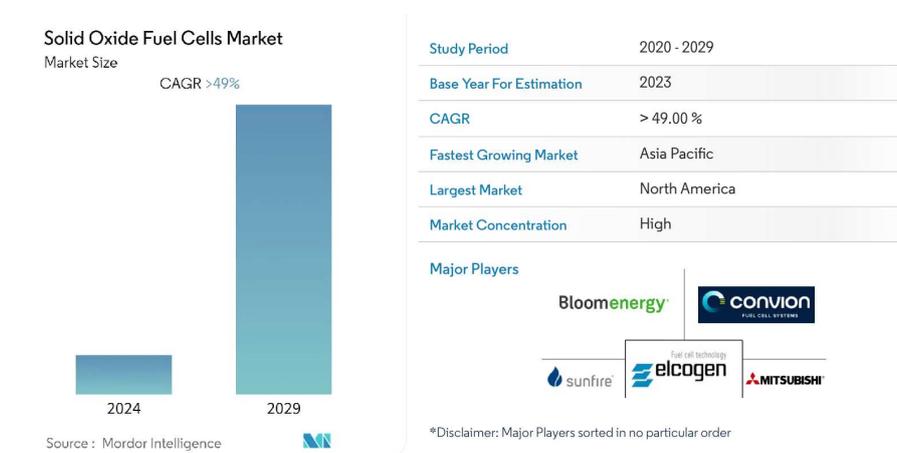
Tecnologia presente sul mercato

Attualmente, i principali ostacoli all'utilizzo su larga scala delle SOFC sono rappresentati dal costo del sistema di pulizia del biogas e dalla vita dello stack. Il costo dell'unità di cleaning dipende dalla concentrazione di inquinanti presente nel biogas, e può variare da 500 a 3000 €/kW³⁷. La vita media di uno stack si aggira attorno alle 40.000 ore e richiede una sostituzione ogni 5 anni, come evidenziato da Tamburrano et al.³⁸

³⁷ Trendewicz, A., & Braun, R. (2013). Techno-economic analysis of solid oxide fuel cell-based combined heat and power systems for biogas utilization at wastewater treatment facilities. *Journal of Power Sources*, 243, 155-164. <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S037877531301020X>

³⁸ Saadabadi, S. Ali, Thallam Thattai, Aditya, Fan, Liyuan, Lindeboom, Ralph E.F., Spanjers, Henri, Aravind, P.V. (2019). "Solid oxide fuel cells fuelled with biogas: potential and constraints." *Renewable Energy*, 134, 194-214. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960148118313478>

Nonostante questo, nel 2022, il mercato globale relativo alle fuel cell è stato stimato attorno ai 465 milioni di euro. Le analisi di mercato prevedono una forte crescita delle SOFC nel periodo 2024-2029, con un CAGR superiore al 49%³⁹.

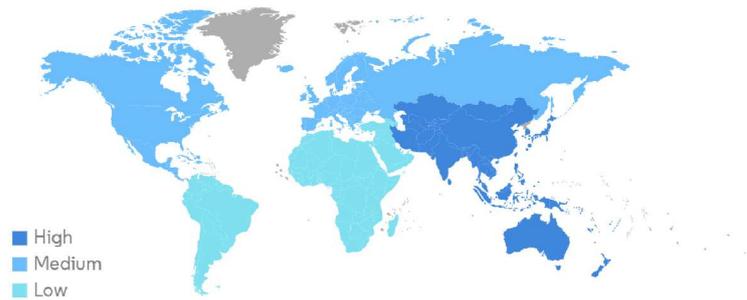


Ad oggi, il mercato è maggiormente attivo negli Stati Uniti, dove Bloom Energy Inc. emerge come attuale azienda leader di settore. In Europa, vi è una forte attività in Germania, con Sunfire GmbH, ma anche Convion – azienda finlandese – offre prodotti “chiavi in mano”, in partenariato con l’italiana SolidEra. In generale, la tendenza delle aziende presenti negli U.S. è quella di offrire prodotti con taglie a partire da 300 kW, per soluzioni industriali. Altre aziende, come Redox Power System, propongono soluzioni domestiche da 1 a 3 kW. Convion, su questa linea, si differenzia dalle altre aziende offrendo un prodotto da 60 kW. Bosch, azienda tedesca, sta lavorando in partenariato con Ceres (UK), ma attualmente non possiede un prodotto finito.

Secondo le stime, è prevista una forte accelerazione del mercato in Asia⁴⁰, grazie alle politiche di Cina e Giappone riguardo l’integrazione di fonti energetiche sostenibili nel mix energetico. Di seguito si riporta un grafico riguardo le zone in cui si concentrerà lo sviluppo di questa tecnologia.

³⁹ <https://www.mordorintelligence.com/industry-reports/global-solid-oxide-fuel-cells-market-industry>

⁴⁰ <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/solid-oxide-fuel-cells-market>



Tuttavia, lo studio di Oluleye et al.⁴¹ ha ipotizzato l'applicazione di SOFC di taglia media su 6181 impianti di depurazione, esplorando l'impatto di modelli di business e strumenti politici per la riduzione dei costi. Dai risultati dello studio emerge che, per rendere possibile una diffusione su scala industriale di questo tipo di tecnologia, ci voglia una riduzione dei costi del 71%.

Il seguente lavoro è volto ad analizzare la fattibilità di integrare, all'interno della linea biogas del depuratore di Cuneo gestito da Azienda Cuneese dell'Acqua S.p.A., delle celle a combustibile ad ossidi solidi per la cogenerazione di energia elettrica e termica. Di seguito, verranno analizzate principali caratteristiche dell'impianto di depurazione di Azienda Cuneese dell'Acqua. In particolare, in prima analisi verrà calcolato un bilancio energetico dell'impianto, con l'obiettivo di avere traccia delle principali voci di consumo e di produzione. Successivamente, verrà analizzata la produzione del biogas e la sua composizione, per determinare la soluzione più adeguata alla fase di cleaning, prima di convogliare il combustibile all'interno delle SOFC. In ultima analisi, verrà determinata la potenza ideale installabile.

⁴¹ Oluleye, G., Gandiglio, M., & Santarelli, M. (2021). Pathways to commercialisation of biogas fuelled solid oxide fuel cells in European wastewater treatment plants. *Journal of Environmental Management*, 279, 111753. <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0306261920315439>

L'impianto di depurazione di A.C.D.A.

L'impianto preso in analisi è locato in Via Basse San Sebastiano 24, a Cuneo (534 s.l.m., zona climatica F). La rete fognaria che trasporta le acque reflue urbane all'impianto di Cuneo serve i territori di 16 Comuni, globalmente sono allacciati circa 137.000 AE di cui 118.000 di AE residenti e fluttuanti. Gli insediamenti industriali allacciati ammontano ad un totale di 19.000 AE. L'estensione della rete è di circa 600 km. I Comuni che alimentano il depuratore di Cuneo dispongono di una rete fognaria individuale che poi confluisce prima del depuratore in una rete unica intercomunale.

Di seguito, è riportata la pianta del sito.

PLANIMETRIA GENERALE
(SCALA 1:500)

UNITÀ STRUTTURE	
1	Area di cura
2	Coagulazione prima filtrazione
3	Sbrinatori a raggi UV
4	Sbrinatori a raggi UV
5	Sbrinatori a raggi UV
6	Sbrinatori a raggi UV
7	Sbrinatori a raggi UV
8	Sbrinatori a raggi UV
9	Sbrinatori a raggi UV
10	Sbrinatori a raggi UV
11	Sbrinatori a raggi UV
12	Sbrinatori a raggi UV
13	Sbrinatori a raggi UV
14	Sbrinatori a raggi UV
15	Sbrinatori a raggi UV
16	Sbrinatori a raggi UV
17	Sbrinatori a raggi UV
18	Sbrinatori a raggi UV
19	Sbrinatori a raggi UV
20	Sbrinatori a raggi UV
21	Sbrinatori a raggi UV
22	Sbrinatori a raggi UV
23	Sbrinatori a raggi UV
24	Sbrinatori a raggi UV
25	Sbrinatori a raggi UV
26	Sbrinatori a raggi UV
27	Sbrinatori a raggi UV
28	Sbrinatori a raggi UV
29	Sbrinatori a raggi UV
30	Sbrinatori a raggi UV
31	Sbrinatori a raggi UV
32	Sbrinatori a raggi UV
33	Sbrinatori a raggi UV
34	Sbrinatori a raggi UV
35	Sbrinatori a raggi UV
36	Sbrinatori a raggi UV
37	Sbrinatori a raggi UV
38	Sbrinatori a raggi UV
39	Sbrinatori a raggi UV
40	Sbrinatori a raggi UV
41	Sbrinatori a raggi UV
42	Sbrinatori a raggi UV
43	Sbrinatori a raggi UV
44	Sbrinatori a raggi UV
45	Sbrinatori a raggi UV
46	Sbrinatori a raggi UV
47	Sbrinatori a raggi UV
48	Sbrinatori a raggi UV
49	Sbrinatori a raggi UV
50	Sbrinatori a raggi UV
51	Sbrinatori a raggi UV
52	Sbrinatori a raggi UV
53	Sbrinatori a raggi UV
54	Sbrinatori a raggi UV
55	Sbrinatori a raggi UV
56	Sbrinatori a raggi UV
57	Sbrinatori a raggi UV
58	Sbrinatori a raggi UV
59	Sbrinatori a raggi UV
60	Sbrinatori a raggi UV
61	Sbrinatori a raggi UV
62	Sbrinatori a raggi UV
63	Sbrinatori a raggi UV
64	Sbrinatori a raggi UV
65	Sbrinatori a raggi UV
66	Sbrinatori a raggi UV
67	Sbrinatori a raggi UV
68	Sbrinatori a raggi UV
69	Sbrinatori a raggi UV
70	Sbrinatori a raggi UV
71	Sbrinatori a raggi UV
72	Sbrinatori a raggi UV
73	Sbrinatori a raggi UV
74	Sbrinatori a raggi UV
75	Sbrinatori a raggi UV
76	Sbrinatori a raggi UV
77	Sbrinatori a raggi UV
78	Sbrinatori a raggi UV
79	Sbrinatori a raggi UV
80	Sbrinatori a raggi UV
81	Sbrinatori a raggi UV
82	Sbrinatori a raggi UV
83	Sbrinatori a raggi UV
84	Sbrinatori a raggi UV
85	Sbrinatori a raggi UV
86	Sbrinatori a raggi UV
87	Sbrinatori a raggi UV
88	Sbrinatori a raggi UV
89	Sbrinatori a raggi UV
90	Sbrinatori a raggi UV
91	Sbrinatori a raggi UV
92	Sbrinatori a raggi UV
93	Sbrinatori a raggi UV
94	Sbrinatori a raggi UV
95	Sbrinatori a raggi UV
96	Sbrinatori a raggi UV
97	Sbrinatori a raggi UV
98	Sbrinatori a raggi UV
99	Sbrinatori a raggi UV
100	Sbrinatori a raggi UV

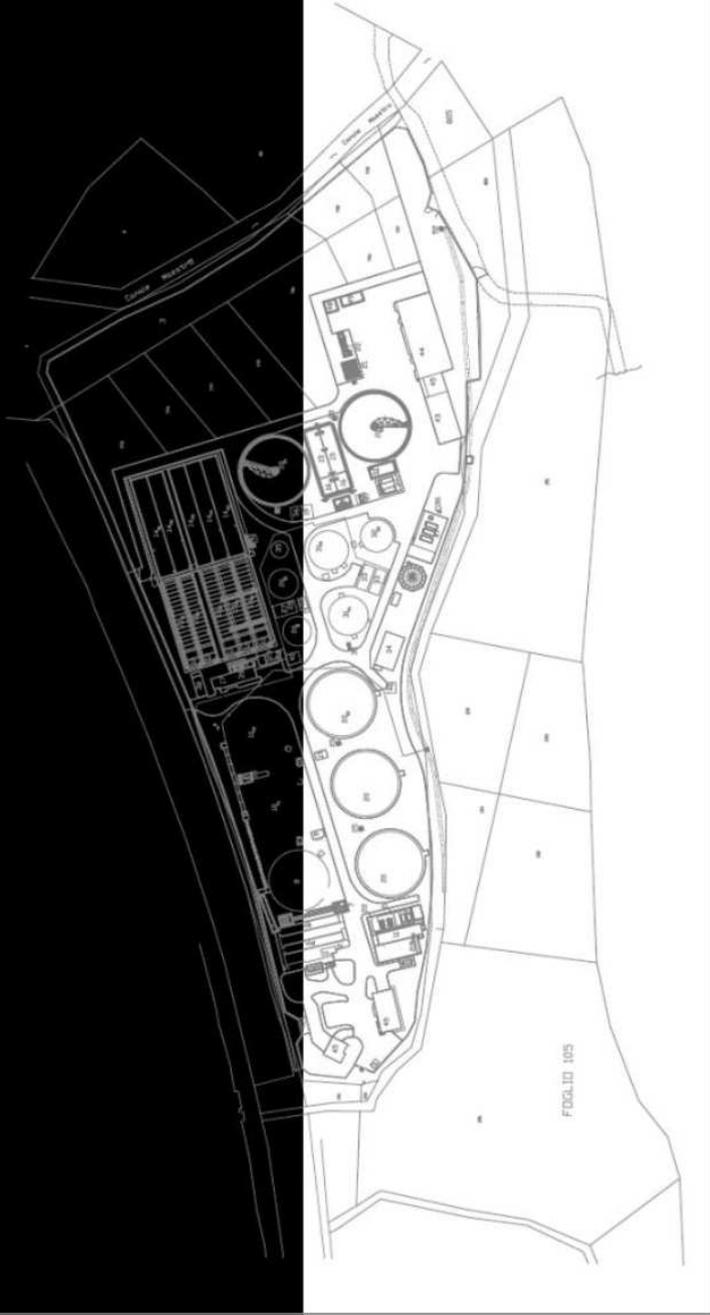


FIGURA 12 - PIANTE DELL'IMPIANTO DI DEPURAZIONE DI CUNEO, DI A.C.D.A. S.P.A.

Il processo produttivo

Un impianto di depurazione può essere schematizzato dal punto di vista del processo in due parti funzionalmente differenti: la “linea acque” e la “linea fanghi”. Nella linea acque avvengono i processi di trattamento del refluo, da cui sono rimossi i principali contaminanti fino a ridurre la concentrazione al punto da rispettare i limiti stabiliti dalla legge per lo scarico nel recettore finale. Nella linea fanghi vengono trattate le correnti estratte dal refluo, che contengono elevate concentrazioni di inquinanti e sono alla fine trasformate in un rifiuto solido da smaltire o riutilizzare.

La costruzione dell’impianto di Cuneo è iniziata, contemporaneamente alle opere di canalizzazione consortile, nel gennaio 1980. L’impianto è entrato in funzione nel Settembre 1984 ed è stato ampliato nel 1988. Il trattamento basato sul processo a fanghi attivi è stato articolato su due linee e comprende le seguenti fasi:

1. Linea acque:
 - a. Grigliatura grossolana meccanizzata
 - b. Sollevamento
 - c. Grigliatura fine curva
 - d. Dissabbiatura aerata con disoleazione
 - e. Decantazione primaria
 - f. Ossidazione fanghi attivi
 - g. Decantatore finale
 - h. Disinfezione
2. Linea Fanghi
 - a. Ispessitore
 - b. Digestione primaria
 - c. Disidratazione

All’interno del sito vengono svolti vari processi al fine di depurare le acque reflue, essi si possono così riassumere:

1. **Grigliatura:** le acque reflue, che contengono molti rifiuti, passano in una prima griglia dove i materiali più grandi vengono fermati e separati; quindi, vengono filtrate attraverso altre griglie che

permettono una pulizia più fine, in modo tale che i rifiuti non fermati dalla grigliatura grossolana vengano definitivamente bloccati e separati.

2. Dissabbiatura e disoleatura: in questa fase vengono separati sabbie, terriccio e grassi in apposite vasche. Le sabbie ed il terriccio precipitano sul fondo per poi essere aspirati e depositati in appositi contenitori, mentre gli oli e i grassi, mediante immissione d'aria, si concentrano in superficie e vengono poi inviati al pozzetto di raccolta.

3. Sedimentazione primaria: le acque sono inviate al trattamento di sedimentazione in apposite vasche che, grazie alla loro conformazione, consentono alle particelle sospese di precipitare sul fondo per essere in seguito inviate in un'altra area dell'impianto che è la sezione trattamento fanghi.

4. Trattamento biologico: in questa fase vengono eliminate dall'acqua le sostanze inquinanti disciolte, riproducendo e accelerando il naturale processo di auto depurazione. Il liquame viene trattato in modo da abbattere le particelle di carbonio e attraversa una fase di denitrificazione mediante un'attività di batteri che si nutrono delle sostanze organiche da eliminare. Il liquame in uscita transiterà poi in vasche di sedimentazione secondaria nelle quali si raccoglie il fango prodotto dal trattamento biologico, che viene trasferito alla sezione trattamento fanghi. Nel 2014, per aumentare il volume di reflu da trattare, è stata creata una nuova linea in parallelo. Ogni linea prosegue con la propria sedimentazione e disinfezione finale.

5. Sedimentazione secondaria: le acque ormai depurate, prima di essere scaricate nel canale, sono filtrate e possono essere sottoposte a disinfezione per controllare la carica microbiologica e quindi garantire la loro qualità.

6. Linea fanghi, produzione di biogas: i fanghi aspirati dal fondo dei sedimentatori contengono tutti gli inquinanti che sono stati separati dalle acque da depurare. I trattamenti cui vengono sottoposti servono per diminuire la percentuale d'acqua e renderli stabili per ispessimento (per ridurre la quantità di acqua presente) e per digestione aerobica (per attivare la crescita ed il consumo di sostanza organica all'interno di reattori, in condizioni controllate). In questa fase, i fanghi provenienti dall'ispessitore, riscaldati ad una temperatura di circa 37°C, subiscono un processo di trasformazione mediante batteri anaerobi (senza ossigeno), producendo biogas che, separato e raccolto nel gasometro, viene utilizzato per il funzionamento del cogeneratore spiegato in precedenza.

7. **Disinfezione:** prima dello scarico finale avviene un processo di disinfezione attraverso filtri rotanti e lampade a raggi UV.

Portate

Il depuratore ha la finalità di trattare acque reflue urbane ed assimilabili i cui quantitativi relativi al 2022 sono riportati nella seguente tabella. Come accennato, l'impianto rientra nella categoria di impianti in grado di servire più di 100.000 abitanti equivalenti: per la precisione, circa 137.000.

Portate 2022 [mc]	
gennaio	821208
febbraio	768626
marzo	855756
aprile	893770
maggio	1210932
giugno	898632
luglio	831512
agosto	801740
settembre	753940
ottobre	783740
novembre	750770
dicembre	900590

FIGURA 13 – PORTATE DI REFLUO AFFERENTE ALL'IMPIANTO

Il totale delle portate afferenti all'impianto, nel 2022 è pari a 10.271.216 metri cubi. Negli ultimi anni le portate hanno subito una diminuzione sensibile, come si evince dal grafico.

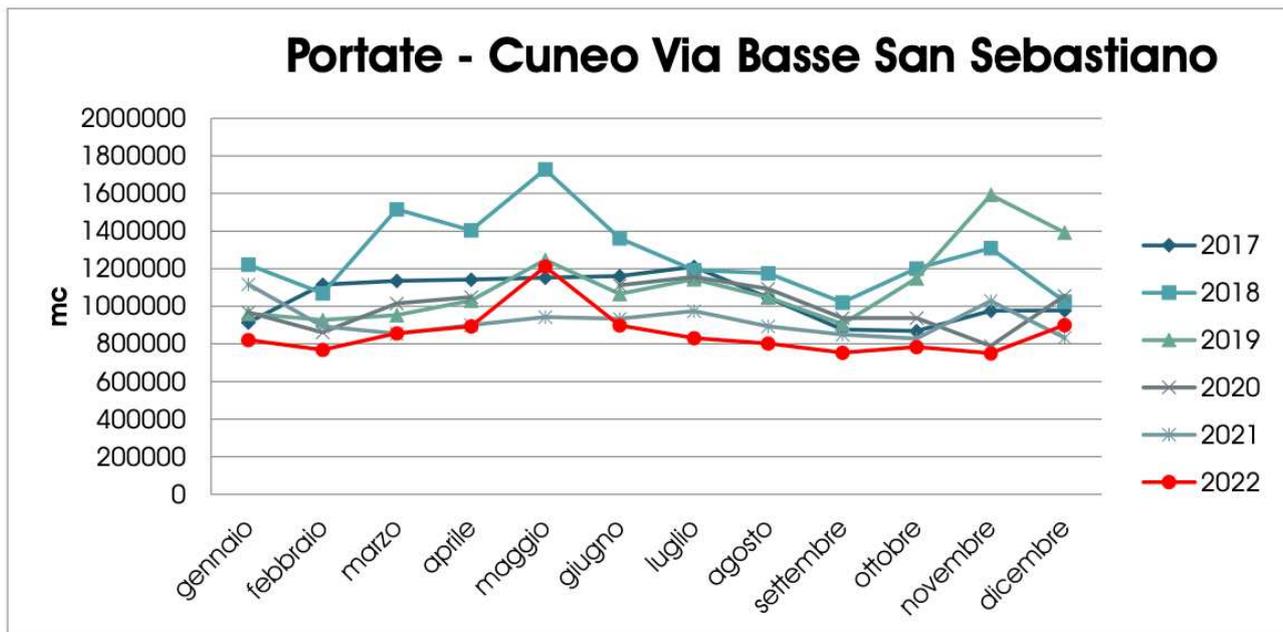


FIGURA 14 - PORTATE DI REFLUO AFFERENTI ALL'IMPIANTO DAL 2017 AL 2022

Questo andamento decrescente è probabilmente dovuto alla forte diminuzione di precipitazioni degli ultimi anni: nel 2022 le precipitazioni cumulate medie in Piemonte sono state pari a 611.9 mm e sono risultate inferiori alla norma 1971-2000, con un deficit di 438.6 mm, che corrisponde al 48.9% circa, secondo ARPA Piemonte⁴². Il 2022 è il secondo anno meno piovoso nella distribuzione storica degli anni 1958-2022 dopo il 2001.

Consumi energetici.

All'interno dell'impianto, oltre ai sistemi di depurazione, sono presenti anche fabbricati riscaldati come uffici e spogliatoi. I vettori energetici presenti sono energia elettrica, gas metano e biogas.

Il sito è inoltre provvisto di impianti per la produzione di energia volti all'autoconsumo. In particolare, sono presenti due cogeneratori da 80 kW l'uno e un impianto fotovoltaico da 97 kW. Nel corso del 2022, i cogeneratori hanno operato soltanto nei mesi di novembre e dicembre, a causa di un guasto. Pertanto, al fine di ottenere un'immagine realistica dei consumi, è stato preso un valore medio come dato di produzione di energia elettrica da parte dei cogeneratori.

⁴² http://www.arpa.piemonte.it/export//bollettini/bollettino_idromensile/20221202.pdf

La tabella seguente riassume l'ammontare del consumo dei vettori energetici impiegati nel depuratore:

Vettore Energetico	Quantità	U.M.
En. Elettrica acquistata	4577281,69	kWh
En. Elettrica prodotta PV	92220,12	kWh
En. Elettrica prodotta CHP	324246	kWh
Gas Metano	107.033	Smc
Biogas	80468	Smc

FIGURA 15 - CONSUMI ENERGETICI DEL SITO

Di seguito verranno analizzati più nel dettaglio i consumi di gas metano e di energia elettrica. Per quanto riguarda la produzione ed il consumo di biogas, verranno analizzati nel capitolo relativo ai sistemi di cleaning del biogas.

Consumi di gas metano.

I consumi di gas metano sono principalmente dovuti al riscaldamento degli uffici, degli spogliatoi e al sostentamento del processo di digestione anaerobica. Il grafico che segue mette in relazione costi e consumi relativi a questa risorsa. La tendenza è decisamente crescente: questo è dovuto al fatto che, nel corso del 2022, è venuto a mancare l'apporto di energia termica dei cogeneratori, causando elevati consumi di metano per il mantenimento della temperatura nei processi di digestione. Tuttavia, la spesa per il metano non rappresenta la voce di costo e consumo più significativa dell'impianto. Pertanto, i consumi di questo vettore energetico non verranno approfonditi ulteriormente.

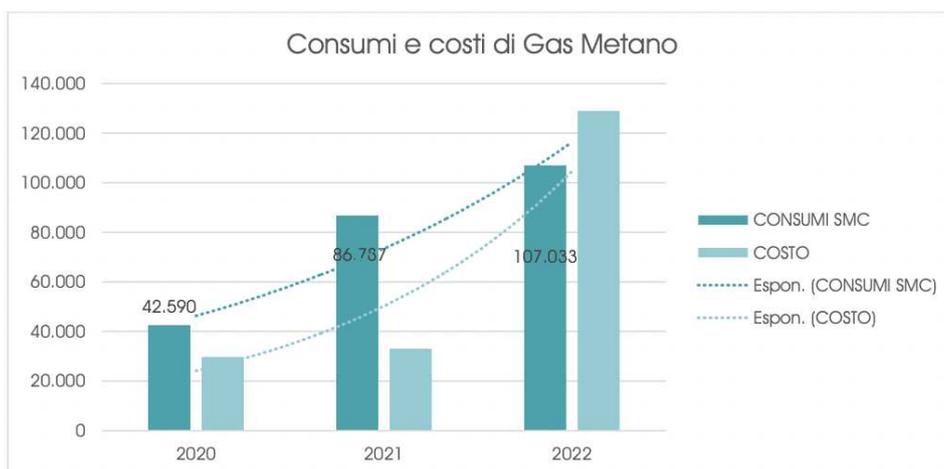


FIGURA 16 - CONSUMI DI GAS METANO

Consumi di energia elettrica.

Come facilmente intuibile, il totale dell'energia elettrica consumata all'interno dell'impianto è pari alla somma dell'energia acquistata da rete e quella prodotta da fotovoltaico e CHP, in quanto consumata istantaneamente.

$$E.E_{TOT} = E.E_{acquistata} + E.E_{FV} + E.E_{CHP}$$

Pertanto, il consumo dell'energia elettrica totale del 2022 risulta pari a 4.993.748 kWh. Di seguito è riportato un grafico che riporta i consumi di energia elettrica negli ultimi tre anni.

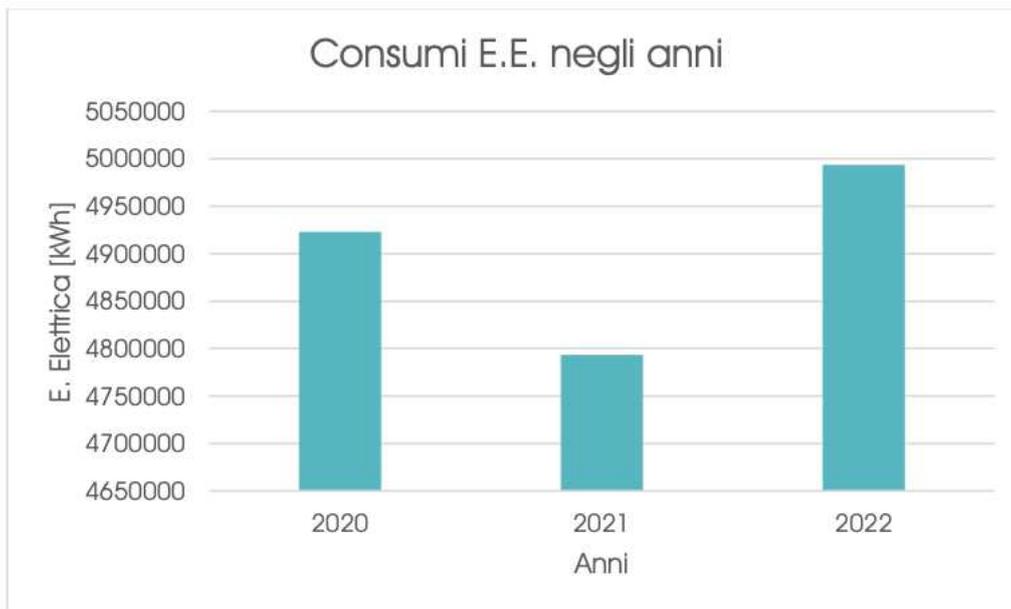


FIGURA 17 - CONSUMI DI ENERGIA ELETTRICA NEGLI ULTIMI ANNI

Come si può notare, nell'intervallo di tempo selezionato non risalta una vera e propria tendenza di crescita dei consumi. Per analizzare in modo più approfondito il significato di questi valori, è necessario comprendere quali siano i fattori che influenzano il consumo di energia in un impianto di trattamento acque reflue: portate trattate e composizione dei reflui in ingresso.

In particolare, i volumi delle portate trattate impattano direttamente sull'energia consumata dai sistemi di pompaggio, in tutte le fasi di depurazione, dal sollevamento iniziale fino allo scarico in mare. La composizione dei reflui, invece, influenza il consumo dei compressori. Quest'ultimo, infatti, è strettamente legato al carico organico in ingresso, che richiede ossigeno in funzione della quantità di inquinanti da abbattere.

La dipendenza tra consumi energetici e portate non è regolata da una relazione lineare, come dimostrato dal calcolo della covarianza e dell'indice di correlazione di Pearson, ottenuto dal rapporto tra covarianza e il prodotto di deviazione standard di portate e consumi.

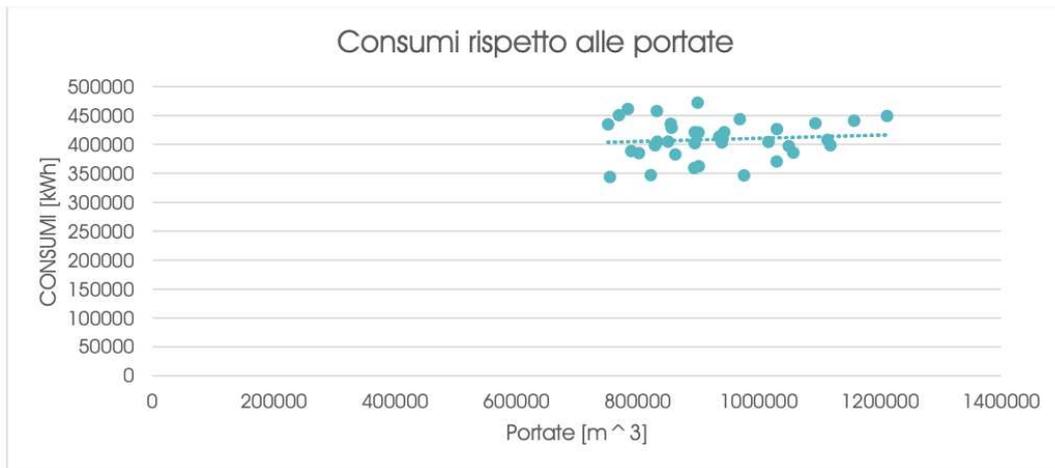


FIGURA 18 - CONSUMI E PORTATE

$$\rho = \frac{\text{COVARIANZA}}{\sigma_{PORTATE} \sigma_{CONSUMI}} = 0,096$$

Infatti, essendo ρ distante dagli estremi -1 e 1, è possibile affermare l'assenza di linearità tra consumi e portate. Questo è dovuto al fatto che uno dei processi più energivori è rappresentato dal comparto biologico, il cui consumo è strettamente legato alla composizione del carico organico da abbattere.

La non-linearità è facilmente visibile a livello mensile, nel seguente grafico. In alcuni mesi, a portate eccezionali corrispondono maggiori consumi, mentre in altri le due curve hanno andamenti discordanti tra loro. Dalle curve, si può evincere un consumo minimo costante dell'impianto di depurazione intorno ai 350 MWh.

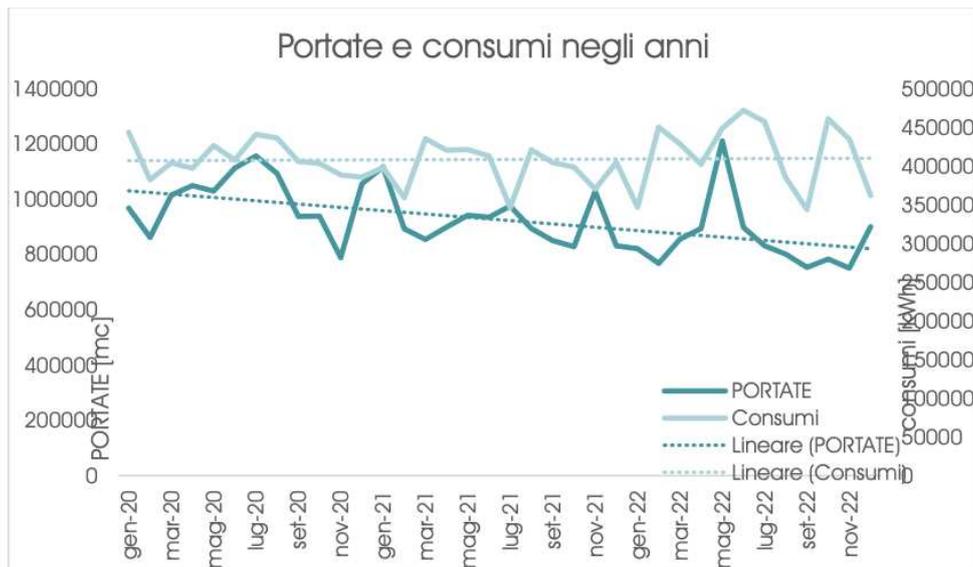


FIGURA 19 - PORTATE E CONSUMI DAL 2020 AL 2022

Dopo l'analisi delle bollette e un primo bilancio dei flussi di energia totali dell'impianto, è stata condotta un'analisi più approfondita dei consumi elettrici, seguendo un metodo *bottom-up*, in modo tale da identificare i consumi specifici di ogni reparto dell'impianto, fino a quelli di ogni singolo apparecchio elettromeccanico impiegato.

Laddove possibile, i consumi sono stati dedotti dalle ore di funzionamento dei singoli apparecchi, registrati dal sistema SCADA. Per quanto riguarda i sistemi di cui non si dispone un registro delle ore di funzionamento, sono stati calcolati i consumi ipotizzando un coefficiente di utilizzazione pari a 0.80, desunto in funzione del confronto tra l'energia consumata da bolletta e quella calcolata prendendo in considerazione i dati nominali delle apparecchiature. All'interno del sito, si contano 223 elementi per una potenza totale pari a 1736 kW. La potenza impiegata dal POD del depuratore è, invece, di 990 kW.

Data la vasta disponibilità di dati sulle ore di funzionamento degli apparecchi, è stato possibile sviluppare un modello energetico abbastanza fedele al consumo reale dei processi dell'impianto. Dal seguente grafico si può notare che il comparto biologico risulta essere il maggior responsabile dei consumi, seguito dalla linea fanghi.

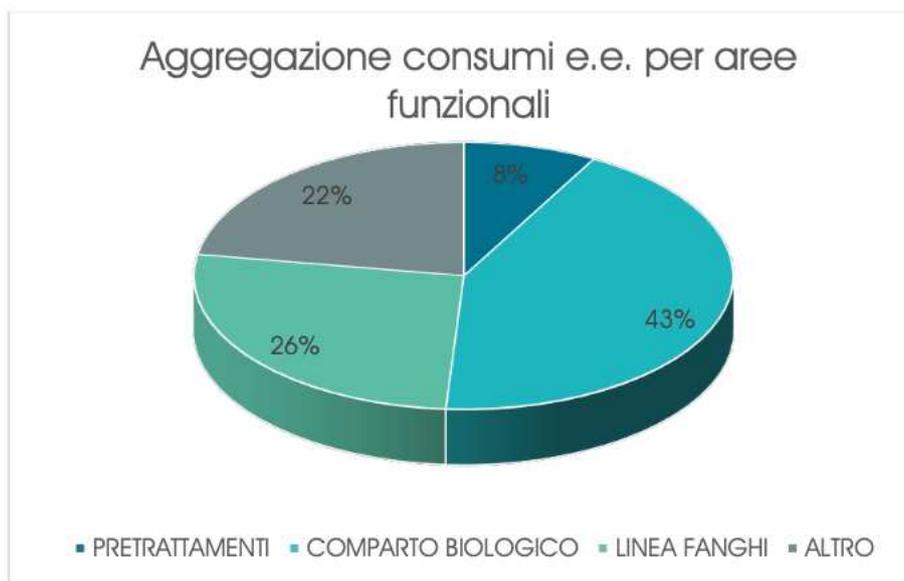


FIGURA 20 - AGGREGAZIONE DEI CONSUMI DI ENERGIA ELETTRICA PER AREE FUNZIONALI

Come spiegato precedentemente, il consumo totale è dato dalla somma dell'energia prelevata da rete e quella auto-consumata dalla produzione di fotovoltaico e CHP, per un totale di 4.993.748 kWh, nel 2022.

Il presente modello energetico, basato sulla ricostruzione dei consumi secondo il metodo top-down, conta un consumo totale, per il 2022, di 4.828.478 kWh. Da questi dati si può facilmente ottenere la percentuale di consumi non calcolati, pari al 3,31%. Il valore ottenuto è relativamente basso: tra i carichi non calcolati rientrano i consumi di energia elettrica legati ad uffici e spogliatoi, considerati trascurabili rispetto ai consumi di processo. Inoltre, il discostamento tra consumi effettivi e modello energetico è dovuto ad una serie di approssimazioni effettuate in mancanza di dati sulle ore di funzionamento degli apparecchi.

Dato	Valore
Modello energetico	4828478
Consumi bolletta 2022	4993748
Carichi non calcolati	3,31%

FIGURA 21 - SCOSTAMENTO DEL MODELLO ENERGETICO DAI CONSUMI DA BOLLETTA

Confronto dei KPI

Nel corso delle analisi dei consumi, sono stati calcolati diversi KPI utili ad interpretare lo stato di efficienza energetica dell'impianto di depurazione. I KPI sono il metodo di benchmarking più rapido e immediato, generalmente basato sul rapporto tra input ed output ottenibile normalizzando il consumo energetico in base ad una specifica attività o servizio fornito.

L'utilizzo del consumo energetico specifico è utile a caratterizzare approssimativamente l'efficienza energetica di un impianto di depurazione. Tuttavia, se non integrato adeguatamente da ulteriori informazioni, si corre il rischio di perdere molti dettagli sul funzionamento dell'impianto, rendendo possibile il confronto con altri impianti soltanto quando questi risultano simili in termini di tecnologia e fattori esterni, come ad esempio il clima⁴³. Per tenere conto della natura multifunzionale di questi impianti, il progetto ENERWATER ha provato a stabilire delle linee guida per determinare sistematicamente l'efficienza energetica degli impianti di depurazione.

L'approccio adottato da ENERWATER consiste in tre step fondamentali. In primo luogo, è necessario misurare il consumo di energia e i risultati dell'impianto di depurazione in termini di portata trattata, rimozione di COD e nutrienti, smaltimento dei fanghi e riduzione del carico di agenti patogeni. In seconda analisi, vengono determinati i KPI che rappresentano l'efficienza delle diverse funzioni dell'impianto di depurazione. Una volta ottenuti questi dati, vengono aggregati in un indice globale che determina la classe energetica dell'impianto. I KPI adottati da questa metodologia sono riportati nella seguente tabella, estrapolata dallo studio di Longo et al.

Definition of KPIs used in the Rapid Audit methodology.

Stage	KPI	KPI units	Meaning/function
Stage 1	KPI ₁	kWh/m ³	Energy for pumping wastewater through the WWTP
Stage 2	KPI ₂	kWh/kg TS _{proc}	Energy for removing solids in primary treatment
Stage 3	KPI ₃	kWh/kg TPE _{rem} ^a	Energy for removal of COD, nitrogen and phosphorus
Stage 4	KPI ₄	kWh/(logRed·m ³)	Energy for removal of pathogens in tertiary treatment
Stage 5	KPI ₅	kWh/kg TS _{proc}	Energy for treatment of sludge and removal of solids

^a Where the total pollution equivalent TPE = COD (kgCOD) + 20 TN (kgTN) + 100 TP (kgTP) as defined by (Benedetti et al., 2008).

⁴³ Longo, S., Hospido, A., & Mauricio-Iglesias, M. (2013). Energy efficiency in wastewater treatment plants: A framework for benchmarking method selection and application. *Journal of Environmental Management*, 129, 384-393. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301479723014123>

Un interessante lavoro di benchmarking, a livello italiano, è stato effettuato da Vaccari et al.⁴⁴ All'interno dello studio sono stati calcolati tre KPI per ogni impianto di depurazione: il consumo specifico di energia elettrica espresso per abitanti equivalenti [$kWh/(AE \cdot y)$], per metro cubo di refluo trattato [kWh/m^3] e per unità di COD rimosso [kWh/kg_{COD}].

L'indicatore kWh/m³, come accennato in precedenza, può apparire fuorviante, in quanto le portate di refluo trattato possono essere influenzate da infiltrazioni e precipitazioni. Invece, un KPI particolarmente utile al benchmarking, secondo questo studio, è il consumo specifico di energia rispetto agli abitanti equivalenti. Di seguito si riportano le formule per ricavare i KPI menzionati e la tabella con i rispettivi valori ottenuti:

$$KPI_{AE} = \frac{\text{Consumi elettrici annuali}}{\text{numero di abitanti equivalenti serviti all'anno}} \left[\frac{kWh}{AE \cdot y} \right]$$

$$KPI_{m^3} = \frac{\text{Consumi elettrici annuali}}{m^3 \text{ di refluo trattato all'anno}} \left[\frac{kWh}{m^3 \cdot y} \right]$$

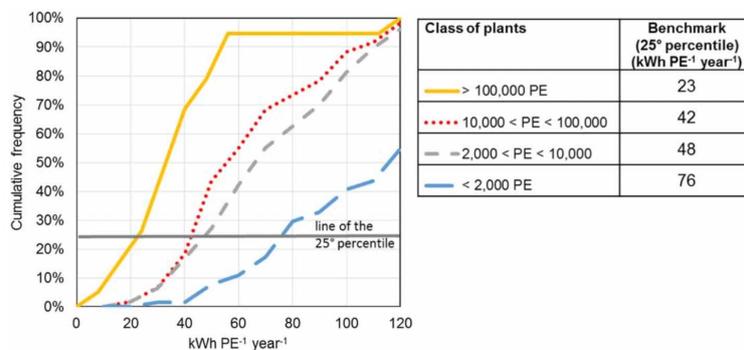
$$KPI_{COD} = \frac{\text{Consumi elettrici annuali}}{\text{massa di COD rimossa all'anno}} \left[\frac{kWh}{kg_{COD} \cdot y} \right]$$

KPI_{AE}	36.45	$\frac{kWh}{AE \cdot y}$
KPI_{m^3}	0.49	$\frac{kWh}{m^3 \cdot y}$

⁴⁴ Mannina, G., Cosenza, A., & Viviani, G. (2018). Benchmarking of energy consumption in municipal wastewater treatment plants – a survey of over 200 plants in Italy. *Water Science and Technology*, 77(9), 2242-2253. <https://iwaponline.com/wst/article/77/9/2242/38630/Benchmarking-of-energy-consumption-in-municipal>.

KPI_{COD}	1.17	$\frac{kWh}{kg_{COD} \cdot y}$
-------------	------	--------------------------------

Dall'operazione di benchmarking sviluppata da Vaccari et al., emerge che il valore medio del consumo specifico di energia rispetto alla popolazione equivalente, per depuratori oltre i 100.000 AE, è pari a 36.67 kWh/(AE·y), come visibile nel grafico sottostante, preso dal medesimo articolo. Il depuratore di Azienda Cuneese dell'Acqua, si colloca quindi perfettamente nella media dei dati acquisiti dallo studio. Il benchmark di riferimento è pari a 23 kWh/(AE·y) ed è stato ottenuto selezionando il valore medio del 25% degli impianti più prestanti, tra i 289 analizzati. Tale valore di benchmarking si inserisce bene anche in ottica Europea, dove i valori sono di 18 kWh/(AEy) per la Germania e tra 20-22.5 kWh/(AEy) per i territori nord-occidentali.



Riguardo, invece, il KPI relativo ai kg di COD rimossi, il depuratore di Cuneo si colloca lievemente sopra la media: 0.90 kWh/(kgCOD·y), quando il valore medio è di 0.85.

Per quanto riguarda il consumo specifico di energia riferito alle portate, è stato ottenuto un KPI pari a 0.48 kWh/m³. Nella tabella sottostante, viene riportato un valore medio pari a 0.59 kWh/m³. Tuttavia, l'autore afferma che questo risultato sia influenzato da valori estremi e sia più prudente considerare come riferimento la media calcolata sulla metà degli impianti analizzati (0.45 kWh/m³). Considerando la classe di appartenenza (PE>100.000), il valore medio – del 50% più prestante – è di 0.28 kWh/m³: molto più basso rispetto al consumo specifico di energia.

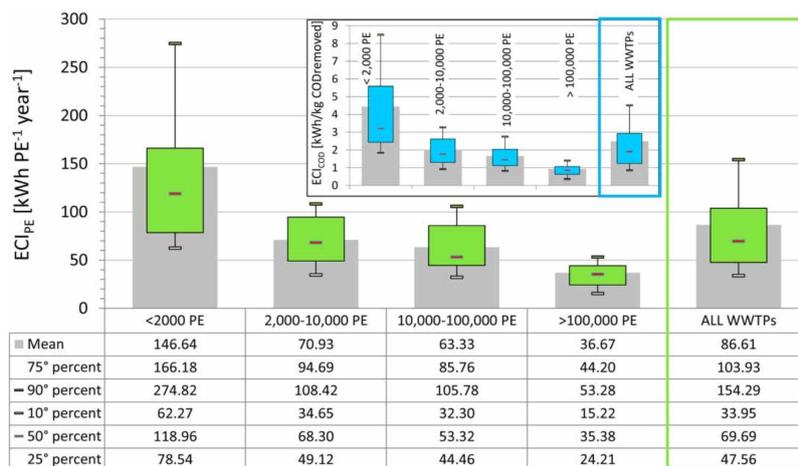


FIGURA 22 - CONSUMI SPECIFICI DI ENERGIA PER ABITANTI EQUIVALENTI E PER COD RIMOSSO.

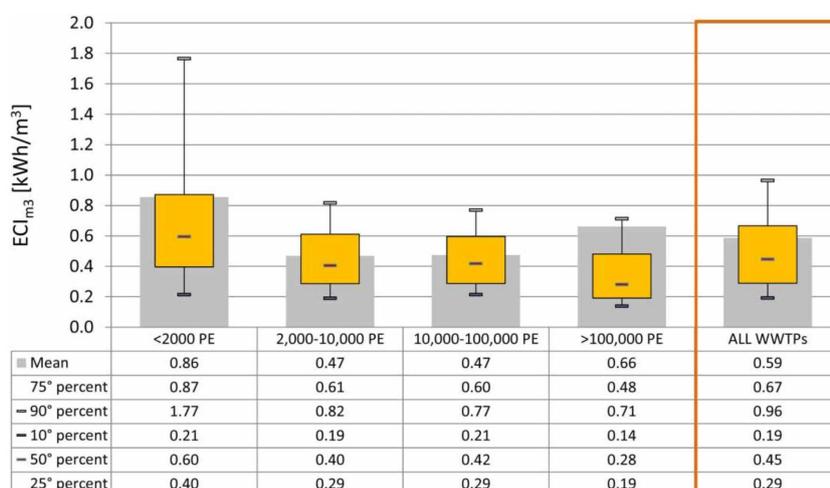


FIGURA 23 - CONSUMI DI ENERGIA ELETTRICA IN RAPPORTO ALLE PORTATE DI REFLUO TRATTATE

Sulla base di questo confronto, si può dire che lo stato di efficienza energetica del depuratore di Azienda Cuneese dell'Acqua sia discreto e, complessivamente, nella media. Per raggiungere il valore di benchmark proposto da questo studio, è necessario che i consumi vengano ridotti del 63 %.

Una tra le soluzioni di efficientamento possibili è quella di utilizzare le risorse già presenti all'interno del sito nel modo migliore. Come spiegano Gandiglio et al., il maggior contribuente a livello energetico, all'interno degli impianti di depurazione, è il biogas. Tuttavia, questa risorsa può allo stesso tempo rappresentare una delle più grandi fonti di gas climalteranti, se gestita in modo

inadeguato. Infatti, il metano disperso in atmosfera ha un impatto climalterante 85 volte più potente di quello dell'anidride carbonica, anche se è meno stabile a livello molecolare⁴⁵.

Per questi motivi, un paradigma efficiente di produzione e consumo del biogas può diminuire significativamente il consumo energetico e l'impronta carbonica di un impianto di depurazione, come, del resto, recitano i numeri riguardanti lo studio sviluppato sul caso di Castiglione. Per implementare un impianto SOFC è innanzitutto necessario un affidabile sistema di *cleaning* del biogas, a causa del pericolo di carbon deposit e, in generale, per rimuovere i numerosi contaminanti presenti nel biogas. Nel capitolo successivo verranno analizzati in modo dettagliato i contaminanti del biogas e quelli presenti nel biogas di A.C.D.A., con l'obiettivo di individuare il sistema di cleaning più adeguato.

Biogas, contaminanti e tecniche di cleaning

Oltre all'adozione di mix energetici a basso contenuto di combustibili fossili, una delle possibili strategie di decarbonizzazione è rappresentata dallo sfruttamento di risorse rinnovabili o non fossili integrate a paradigmi di produzione di energia distribuita. Tra le varie fonti energetiche non fossili, la biomassa può essere sfruttata per produrre biogas mediante digestione anaerobica, ponendosi come anello di congiunzione tra energia rinnovabile ed economia circolare delle risorse.

Questa risorsa, infatti, ha la peculiarità di godere degli aspetti più positivi delle fonti energetiche rinnovabili senza essere compromessa dalla non programmabilità e dall'intermittenza che caratterizzano, ad esempio, solare ed eolico. Inoltre, lo studio di Yadav⁴⁶ et. al, evidenzia come il biogas rappresenti una concreta possibilità per alcune località remote, che non sono servite da impianti di produzione di energia elettrica convenzionali.

⁴⁵ <https://www.isprambiente.gov.it/it/pubblicazioni/rapporti/il-metano-nell2019inventario-nazionale-delle-emissioni-di-gas-serra-l2019italia-e-il-global-methane-pledge>.

⁴⁶ S. D. Yadav, B. Kumar and S. S. Thipse, "Biogas purification: Producing natural gas quality fuel from biomass for automotive applications," *2013 International Conference on Energy Efficient Technologies for Sustainability*, Nagercoil, India, 2013, pp. 450-452, doi: 10.1109/ICEETS.2013.6533425.

Il biogas è un prodotto della fermentazione anaerobica di diversi materiali organici ed è composto principalmente da metano (CH₄) e diossido di carbonio (CO₂). Una delle caratteristiche più interessanti di questa risorsa è che può essere ottenuto dalla fermentazione di materiali di scarto⁴⁷, quali letame, acque reflue, residui della produzione agricola, la frazione organica dei rifiuti domestici e industriali, nonché colture energetiche, tra cui mais ed insilato di erba. Ad oggi, l'Europa è il più grande produttore di biogas. La Germania detiene i due terzi degli impianti presenti nel continente. Come si vede dal grafico⁴⁸, il materiale più utilizzato per la produzione di biogas sono le colture energetiche. Tuttavia, oggi le politiche europee promuovono maggiormente l'utilizzo di scarti da coltura, rifiuti dell'allevamento e acque reflue.

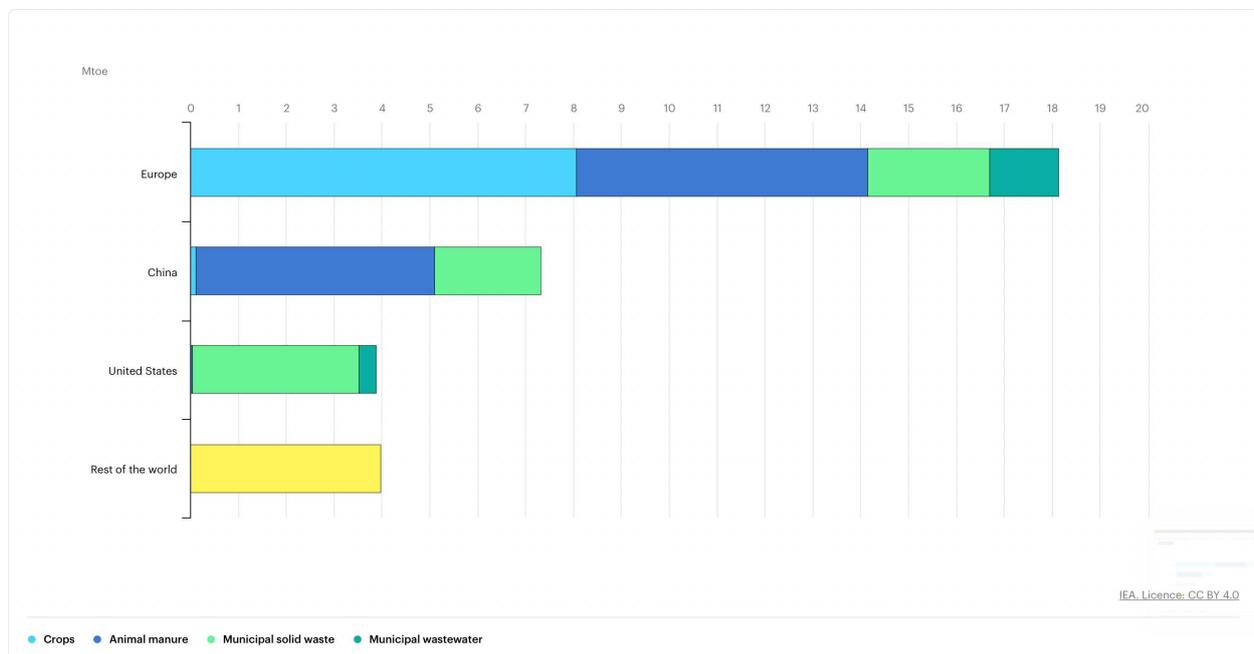


FIGURE 24 - PRODUZIONE MONDIALE DI BIOGAS. FONTE: IEA

La digestione anaerobica è la decomposizione della materia organica da parte dei microbi in assenza di ossigeno. Comprende quattro fasi: idrolisi, acido-genesi, aceto-genesi e metano-genesi⁴⁹.

⁴⁷ World Biogas Association, Biogas: an important energy source, 2019.

⁴⁸ IEA, Biogas production by region and by feedstock type, 2018, IEA, Paris <https://www.iea.org/data-and-statistics/charts/biogas-production-by-region-and-by-feedstock-type-2018>, IEA. Licence: CC BY 4.0

⁴⁹ Velmurugan, Sivasubramanian & Deepanraj, Balakrishnan & Jayaraj, Simon. (2014). Biogas Generation through Anaerobic Digestion Process – An Overview. RESEARCH JOURNAL OF CHEMISTRY AND ENVIRONMENT. 18. 80-94.

L'idrolisi consiste nella degradazione di substrati organici complessi composti da macromolecole (carboidrati, proteine, grassi) nei loro monomeri solubili (zuccheri, aminoacidi, acidi grassi a catena lunga). Nella fase acetogenica, le molecole semplici formatesi durante la fase di idrolisi vengono scomposte in acidi organici (quali l'acetico, il propionico, il butirico, l'alcool, l'idrogeno, l'anidride carbonica), e in altri gas come l'ammoniaca e l'idrogeno solforato. Questo procedimento continua fino a quando lo sviluppo di batteri rallenta sotto l'influenza degli acidi formati.

Successivamente, avviene l'aceto-genesi, dove i batteri aceto-genici trasformano gli acidi grassi volatili e gli alcoli prodotti nella fase precedente in acido acetico (CH_3COOH), idrogeno (H_2) e anidride carbonica (CO_2). Elevati carichi organici portano ad un'elevata attività metabolica da parte dei batteri acido-genici: con un conseguente aumento di idrogeno e acido acetico, fattori che possono causare un'inibizione dell'intero processo. Nell'ultima fase, il metano viene prodotto come residuo metabolico dei batteri metanogeni, che si nutrono dell'acido acetico prodotto nella fase precedente. Inoltre, il metano viene prodotto anche mediante riduzione della CO_2 utilizzando H_2 elementare, che è un sottoprodotto delle reazioni precedenti. Alla fine di questi processi, si ottiene il biogas, che è composto⁵⁰ indicativamente dal 60% circa di metano, il 35% di anidride carbonica e il restante 5% da diversi componenti, quali acido solfidrico, azoto, idrogeno, ossigeno, monossido di carbonio e vapore acqueo.

La natura sintropica di questo processo rende ogni fase particolarmente importante. Ad esempio, l'acido-genesi è un prerequisito per la metano-genesi, ma se durante la fase di acido-genesi si formano elevate quantità di acidi, ciò influenzerà i metano-genici e ostacolerà la digestione⁵¹. Questo processo molto delicato, oltre al biogas, ha come prodotto finale il digestato, una sostanza ricca di nutrienti che può essere utilizzata come fertilizzante.

Il processo di digestione anaerobica è influenzato da diversi fattori. Primo tra tutti è la temperatura, parametro dal quale dipende fortemente la resa di idrolisi e acido-genesi; a seguire vi sono il pH, il rapporto C/N, il tempo di ritenzione idraulica e il tasso di carico organico. A seconda di come variano

⁵⁰ Cioabla, A.E., Ionel, I., Dumitreț, G.A. et al. Comparative study on factors affecting anaerobic digestion of agricultural vegetal residues. *Biotechnol Biofuels* 5, 39 (2012). <https://doi.org/10.1186/1754-6834-5-39>

⁵¹ Bhajani, Shilpa S.. "Review: Factors Affecting Biogas Production." *International Journal for Research in Applied Science and Engineering Technology* (2022)

questi parametri – oltre alla resa della produzione di biogas – varia la concentrazione di sostanze in esso presenti, classificabili come contaminanti.

Contaminanti

Come accennato, il biogas non è composto unicamente da metano, vapore acqueo e ossigeno, ma anche da sostanze convenzionalmente indicate come contaminanti, quali composti solforici organici ed inorganici, silossani, ammoniaca e alogeni. La presenza di questi composti determina un abbassamento del valore calorifico del biogas ed un innalzamento del suo potere corrosivo. La corrosività, infatti, è sostanzialmente dovuta alla presenza di zolfo, che ad alte temperature si ossida, danneggiando motori, turbine o catalizzatori nel caso di celle a combustibile.

Tipicamente, lo zolfo presente nel biogas è dovuto alla presenza di acido solfidrico (H₂S). Questo acido, oltre ad essere corrosivo, è altamente tossico per l'uomo e per l'ambiente, in quanto può causare problemi respiratori e piogge acide.

La sua origine è dovuta ad un effetto collaterale della digestione anaerobica e la sua concentrazione varia molto a seconda della biomassa che viene utilizzata per la produzione del biogas. Un altro tipo di inquinante è costituito dagli alogeni, la cui presenza nella biomassa deriva dalla presenza di sali da cucina e polimeri.

Fortunatamente, come è possibile notare nella tabella prodotta dallo studio di Lanzini⁵² et al., il biogas prodotto dal trattamento di acque reflue è caratterizzato da una concentrazione di alogeni sensibilmente minore rispetto a quello prodotto dalla degradazione organica dei rifiuti, nelle discariche. In particolare, il contenuto di alogeni, nel biogas prodotto dal trattamento di acque reflue, non supera il valore di 1 ppm⁵³.

⁵² Andrea Lanzini, Hossein Madi, Vitaliano Chiodo, Davide Papurello, Susanna Maisano, Massimo Santarelli, Jan Van herle, Dealing with fuel contaminants in biogas-fed solid oxide fuel cell (SOFC) and molten carbonate fuel cell (MCFC) plants: Degradation of catalytic and electro-catalytic active surfaces and related gas purification methods, *Progress in Energy and Combustion Science*, Volume 61, 2017, Pages 150-188, ISSN 0360-1285, <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2017.04.002>.

⁵³ Piechota G, Igliński B, Buczkowski R. Development of measurement techniques for determination main and hazardous components in biogas utilised for energy purposes. *Energy Convers Manag* 2013;68:219–26. doi:10.1016/j.enconman.2013.01.011.

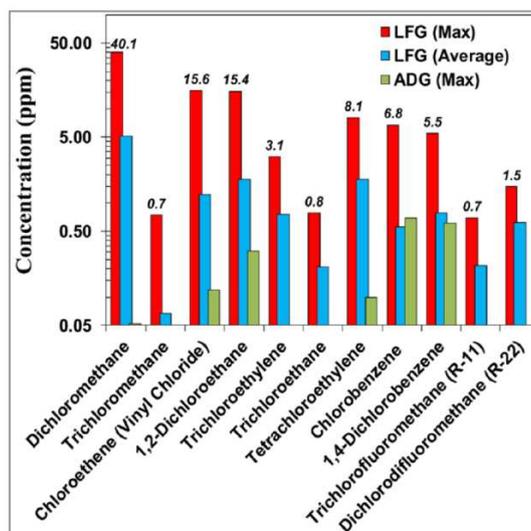


FIGURA 24 - CONTENUTO DI ALOCARBURI NEL BIOGAS. TRATTA DA "DEALING WITH FUEL CONTAMINANTS IN BIOGAS-FED SOLID OXIDE FUEL CELL (SOFC) AND MOLTEN CARBONATE FUEL CELL (MCFC) PLANTS: DEGRADATION OF CATALYTIC AND ELECTROCATALYTIC ACTIVE"

Acido Solfidrico

In genere, l'acido solfidrico è il contaminante presente in maggiore concentrazione all'interno della miscela biogas. La sua concentrazione, a seconda della provenienza del biogas e dei parametri con cui è stato prodotto, può variare dai 50 ai 3000 ppm. Le tecniche di purificazione del biogas da H₂S dipendono strettamente dalla sua concentrazione e dalla strumentazione in cui viene utilizzato il biogas. Anche in questo caso, il biogas prodotto da acque reflue presenta – in genere – una minore concentrazione di acido solfidrico rispetto a biogas provenienti da altri processi. Come spiegato nell'articolo di Lanzini et al., questa peculiarità è determinata dall'utilizzo di sali di ferro all'interno della linea di trattamento per ridurre la quantità di fosforo, il cui livello deve rimanere al di sotto della soglia di legge al fine di evitare l'eutrofizzazione della vegetazione acquatica.

Gli stessi sali sono in grado di far precipitare lo zolfo presente nell'acqua, mitigando quindi la formazione di acido solfidrico nella fase di digestione anaerobica. Più in particolare, lo ione Fe²⁺ rimuove il solfuro, facendolo precipitare come solfuro ferroso FeS, mentre lo ione Fe³⁺ ossida chimicamente il solfuro facendolo precipitare come solfuro ferroso FeS, mentre Fe³⁺ ossida

chimicamente il solfuro in zolfo elementare, riducendolo a Fe²⁺, che successivamente precipita formando FeS.

Composti organici volatili e alogeni

Tra i composti organici volatili sono inclusi i composti aromatici, alogenati, alcani e alcoli. Anche in questo caso, la concentrazione varia a seconda del tipo di biomassa utilizzata e dai parametri di funzionamento della digestione anaerobica. Anche i silossani possono essere inclusi tra i VOCs. I silossani sono composti organici contenenti silicio e possono avere strutture lineari o cicliche.

Date le loro proprietà, sono largamente utilizzati nell'industria della cosmetica per la produzione di shampoo e saponi: da qui deriva la loro presenza nei fanghi delle acque reflue, specialmente per quelli con struttura ciclica. Secondo diversi studi elencati nell'analisi di Lanzini et al., la concentrazione di silossani nel biogas può variare tra i 2-30 mg/Nm³ e i 4-80 mg/Nm³.

Altri studi hanno rilevato una concentrazione media tra i 30-50 mg/Nm³, con picchi da 400 mg/Nm³. Più precisamente, i silossani caratterizzati da un'elevata solubilità tendono a mantenere la fase liquida, procedendo insieme all'acqua nei processi di depurazione. Per quanto riguarda, invece, i silossani meno solubili, questi verranno assorbiti dai fanghi attivi e introdotti nel digestore.

Qui, ad una temperatura che può raggiungere i 40 °C, per favorire la digestione anaerobica, può verificarsi la transizione allo stato gassoso, portandoli a mischiarsi nella miscela di biogas grezzo. Dalla letteratura⁵⁴, si evince come i silossani risultino essere tra i contaminanti meno desiderati ai fini della valorizzazione energetica del biogas, sia per i motori a combustione interna, sia per le celle a combustibile. Questo è dovuto sostanzialmente all'ossidazione del silicio in silicati e alla formazione di silice monocristallina, sostanze che si accumulano sulle superfici delle parti meccaniche, portando ad un'erosione accelerata di pistoni, testate e valvole. Per quanto riguarda, invece, la contaminazione di silicio nelle celle a combustibile, è stato studiato che essa non dipende

⁵⁴ Andrea Lanzini, Hossein Madi, Vitaliano Chiodo, Davide Papurello, Susanna Maisano, Massimo Santarelli, Jan Van herle, Dealing with fuel contaminants in biogas-fed solid oxide fuel cell (SOFC) and molten carbonate fuel cell (MCFC) plants: Degradation of catalytic and electro-catalytic active surfaces and related gas purification methods, Progress in Energy and Combustion Science, Volume 61, 2017, Pages 150-188, ISSN 0360-1285, <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2017.04.002>.

unicamente dalle impurità del biogas. Infatti, sono state rilevate tracce di silicio anche nella sezione di steam reforming a monte delle SOFC e nelle guarnizioni⁵⁵.

Recentemente, è stato dimostrato che la presenza di silossani, anche a livello di ppb, risulta essere fatale, portando le performance delle SOFC ad una degradazione rapida e fatale.

Per quanto riguarda, invece, gli alogeni, possono portare ad un danneggiamento delle celle a combustibile a causa della sublimazione del prodotto di reazione tra il catalizzatore sul lato anodico a base di Nickel e il cloro. Tuttavia, la concentrazione di cloro nel biogas è solitamente ad un livello tale da non rendere necessario un ciclo di pulizia dedicato.

Effetti dei contaminanti nelle SOFC

Nei paragrafi precedenti, sono stati elencati i principali inquinanti del biogas: acido solfidrico, silossani, idrocarburi e altri composti organici volatili. Di seguito, verranno sintetizzati gli effetti che questi determinano sulle celle a combustibile ad ossidi solidi.

L'approccio tecnico generalmente adottato è quello di inserire, a monte dello stack delle SOFC, un sistema di trattamento del combustibile al fine di proteggerlo dal rischio di deposizione di carbonio e, più in generale, dall'avvelenamento dell'anodo.

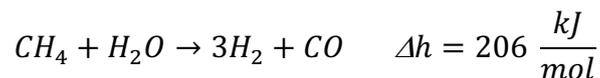
L'elevata temperatura di funzionamento della cella – circa 700 °C – rappresenta una delle caratteristiche principali delle SOFC. Questo, se da una parte comporta tempi di start-up elevati e problemi di stabilità meccanica e chimica dei materiali impiegati, dall'altra permette reazioni di reforming interno alla cella stessa, consentendo l'alimentazione diretta con gas naturale.

Come affrontato nei paragrafi precedenti, generalmente l'anodo delle celle a combustibile ad ossidi solidi è realizzato in cermet, un materiale composito ceramico, ottenuto dalla combinazione di Nickel e ossido di zirconio ZrO₂. L'utilizzo del nickel è dovuto alla sua caratteristica di agire come

⁵⁵ Hossein Madi, Andrea Lanzini, Stefan Diethelm, Davide Papurello, Jan Van herle, Matteo Lualdi, Jørgen Gutzon Larsen, Massimo Santarelli, Solid oxide fuel cell anode degradation by the effect of siloxanes, Journal of Power Sources, Volume 279, 2015, Pages 460-471, ISSN 0378-7753, <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.01.053>.

catalizzatore per la reazione di *reforming* interno, oltre alla sua ottima conduttività e al fatto di essere meno costoso di altri materiali a base di metalli nobili.

La deposizione di carbonio al catalizzatore può essere causata dal cracking del metano o di altri idrocarburi leggeri, quando sottoposti a temperature elevate. Questa problematica può essere risolta attraverso diversi metodi di *reforming*⁵⁶. Come analizzato in precedenza, la soluzione più diffusa è quella di aggiungere vapore acqueo alla reazione:



In questo modo, si ottiene una reazione endotermica che funge da pozzo termico, limitando l'utilizzo del sistema di raffreddamento e, quindi migliorando l'efficienza del sistema. Inoltre, il rapporto molare tra idrogeno e carbonio è più alto rispetto alle altre soluzioni possibili, conferendo una migliore qualità al carburante. Il *reforming* a secco, per le SOFC con anodo a base di nichel, rappresenta ancora una sfida. Sebbene Goula et al.⁵⁷ ne abbiano studiato la fattibilità, esistono ancora grandi problematiche riguardo la deposizione di carbonio e la ri-ossidazione del Nichel nell'anodo. Questa possibilità rimane di grande interesse, perché permetterebbe una riduzione dei costi dell'impianto del 6%.⁵⁸ La regione più sensibile alla presenza dei contaminanti, all'interno di una fuel cell, è senz'altro l'interfaccia tra elettrodo ed elettrolita, ovvero lo spazio in cui avvengono reazioni elettrochimiche. Tuttavia, i contaminanti possono influenzare anche altri componenti dello stack, quali l'interconnector e il sealant. L'adsorbimento dei contaminanti può ridurre in modo drastico le performance delle celle e degli stack anche in una decina di ore. Il degrado delle celle può

⁵⁶ Bocci, Enrico & Di Carlo, Andrea & McPhail, Stephen & Gallucci, Katia & Foscolo, P.U. & Moneti, M. & Villarini, Mauro & Carlini, Maurizio. (2014). Biomass to fuel cells state of the art: A review of the most innovative technology solutions. *International Journal of Hydrogen Energy*. 39. 21876-21895. 10.1016/j.ijhydene.2014.09.022.

⁵⁷ Goula G, Kiousis V, Nalbandian L, Yentekakis IV. Catalytic and electrocatalytic behavior of Ni- based cermet anodes under internal dry reforming of CH₄ + CO₂ mixtures in SOFCs. *Solid State Ionics*. 2006;177:2119-2 123. doi:10.1016/j.ssi.2006.03.040

⁵⁸ Wasajja, Henry, Saadabadi, S. Ali, Illathukandy, Biju, Lindeboom, Ralph E. F. van Lier, Jules. B., Vellayani Aravind, Purushothaman, The effect of H₂S on internal dry reforming in biogas fuelled solid oxide fuel cells. *Energy Science & Engineering*, Vol. 10, <https://doi.org/10.1002/ese3.1021>

essere reversibile o irreversibile. In generale, il decadimento della performance di una fuel cell può essere espresso come un incremento dell'*area specific resistance* (ASR).

$$ASR = \frac{V_0 - V_i}{I}$$

Questa grandezza tiene conto della tensione a circuito aperto, della corrente elettrica di funzionamento e della tensione operativa. La sua misurazione viene ricavata dalle curve di corrente e tensione, elaborate tramite *electrochemical impedance spectroscopy*. Nei paragrafi successivi sono riportati alcuni esperimenti che analizzano più nel dettaglio l'effetto di avvelenamento procurato da miscele contenenti solfuro di idrogeno o silossani.

Effetti dell'H₂S

Come anticipato, la presenza di zolfo rappresenta un problema per i catalizzatori a base di Nichel. La letteratura riporta che è sufficiente una concentrazione di acido solfidrico di 2 ppm per notare degli effetti sulle prestazioni delle SOFC durante il processo di reforming interno. Pertanto, non è scontato che, anche in seguito al processo di pulizia del biogas, le concentrazioni di H₂S siano tollerate dal catalizzatore.

Lo studio di Appari et al.⁵⁹ analizza la disattivazione del catalizzatore a seconda della concentrazione di acido solfidrico e della temperatura. Più precisamente, sono state prese in considerazione tre diverse concentrazioni di H₂S: 20 ppm, 50 ppm, 100 ppm. Le temperature alle quali sono stati condotti gli esperimenti sono 700 e 800 °C. Come si può evincere dal grafico prodotto dallo studio, nell'esperimento a 700 °C si è verificata un degradamento del catalizzatore del 98%. La disattivazione del catalizzatore è dovuta all'occupazione dei siti attivi da parte degli atomi di zolfo, causata dall'adsorbimento dissociativo dell'acido solfidrico. La velocità alla quale avviene il fenomeno è proporzionale alla concentrazione del contaminante. È interessante notare come, a 700 °C, l'attività finale del catalizzatore sia, per tutti i livelli di concentrazione, pari al 2%. Da questo, è possibile dedurre il ruolo fondamentale della temperatura.

⁵⁹ Srinivas, Appari & Janardhanan, Vinod & Bauri, Ranjit & Jayanti, Sreenivas. (2013). Deactivation and regeneration of Ni catalyst during steam reforming of model biogas: An experimental investigation. *Int. J. Hydrogen Energy*. 10.1016/j.ijhydene.2013.10.056.

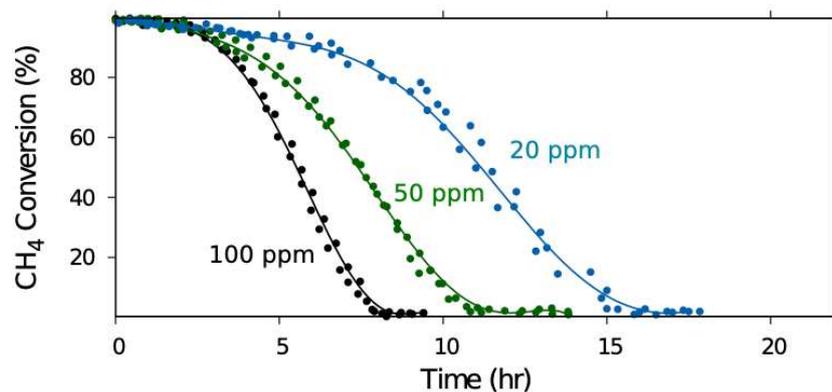


FIGURA 25 - DISATTIVAZIONE DEL CATALIZZATORE A SECONDA DELLA CONCENTRAZIONE DI H2S [700 °C]. STUDIO DI APPARI ET AL.

Infatti, per quanto riguarda l'esperienza a 800 °C, una concentrazione di 100 ppm nel gas di alimentazione ha portato ad uno stato stazionario di conversione del 34%, mentre per 50 ppm del 43% e del 48% per 20 ppm.

È interessante notare che, per entrambe le temperature, il tasso di perdita di attività (la pendenza della curva) prima di raggiungere lo stato stazionario è lo stesso per 50 e 100 ppm, mentre per 20 ppm la velocità di disattivazione è molto più lenta a 800 °C rispetto a 700 °C. In assenza di acido solfidrico, l'efficienza di conversione del metano è del 98% per entrambi gli esperimenti. Va da sé, che il deterioramento del catalizzatore sia dovuto esclusivamente all'introduzione del contaminante.

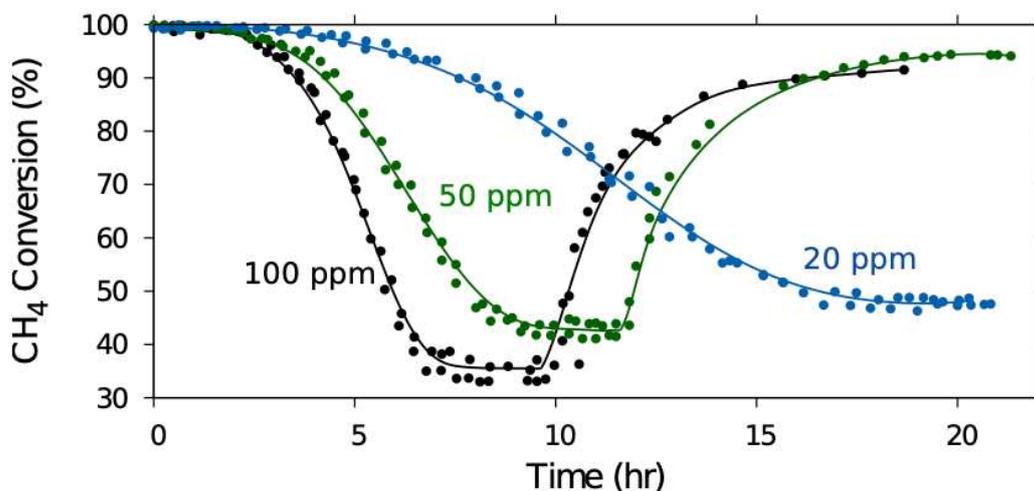


FIGURA 26 - DISATTIVAZIONE DEL CATALIZZATORE A SECONDA DELLA CONCENTRAZIONE DI H2S [800 °C]. STUDIO DI APPARI ET AL.

Come accennato, la temperatura gioca un ruolo fondamentale nella disattivazione del catalizzatore per avvelenamento da zolfo. Dai grafici elaborati da Appari et al., riportati precedentemente, si può evincere che, a 700 °C, si raggiunge il medesimo grado di attività del catalizzatore, ma in tempi diversi. Nel momento in cui l'esperimento viene ripetuto a temperatura più elevata, a 800 °C, si raggiungono livelli di attivazione che variano a seconda della concentrazione di acido solfidrico.

Questi esperimenti sottolineano la pericolosità dello zolfo per la performance della cella, ma lo studio prosegue indagando le possibilità di rigenerazione del catalizzatore.

Più precisamente, vengono presentati tre metodi di rigenerazione. In prima battuta, viene proseguito l'esperimento condotto a 800 °C eliminando l'acido solfidrico all'interno della miscela di alimentazione. Lo zolfo adsorbito dal catalizzatore può essere rimosso in virtù del fatto che il chemisorbimento è un processo reversibile.

Dopo aver raggiunto le condizioni stazionarie per il funzionamento del catalizzatore, la cella viene alimentata da un flusso di gas privo di H₂S. In questa fase, si assiste ad un processo di rigenerazione del catalizzatore. Infatti, come visibile nella figura 3, le curve di 100 ppm e 50 ppm subiscono una riattivazione inizialmente molto rapida, per poi raggiungere un plateau. L'esperimento non è stato condotto per la curva che riguardava una concentrazione di 20 ppm.

La rigenerazione del catalizzatore, tuttavia, non risulta essere completa: per la curva che corrisponde ai 100 ppm, si raggiunge una riattivazione del 90%, mentre per quella a 50 ppm del 95%. Dal grafico si nota come, in entrambi i casi, la velocità di riattivazione sia corrispondente a quella di disattivazione e vari al variare della concentrazione di contaminante.

La rigenerazione del catalizzatore è dovuta alla ricombinazione dello zolfo adsorbito sulla superficie con altre specie adsorbite come H, O, OH. Attraverso la ricombinazione di queste specie, è possibile il desorbimento dalla superficie del catalizzatore, rendendola nuovamente in grado di promuovere reazioni superficiali. Tuttavia, il mancato raggiungimento del valore di attivazione iniziale del catalizzatore implica l'impossibilità di ricombinare tutti gli atomi di zolfo.

La seconda modalità di riattivazione è stata testata sull'esperimento condotto a 700 °C. La cinetica delle reazioni di ricombinazione non è favorita a basse temperature; quindi, in questo caso, non sarebbe bastato alimentare la cella con una miscela priva di H₂S. In prima battuta, quindi, la

temperatura è stata portata da 700 a 800 °C. Con questa semplice operazione, il grado di attivazione della cella è cresciuto a valori simili a quelli ottenuti con l'esperimento condotto totalmente a 800 °C. Successivamente, la cella è stata alimentata con una miscela priva di acido solfidrico, favorendo le reazioni di ricombinazione e incrementando il grado di attivazione del catalizzatore al 92%, come visibile nel grafico estrapolato dallo studio.

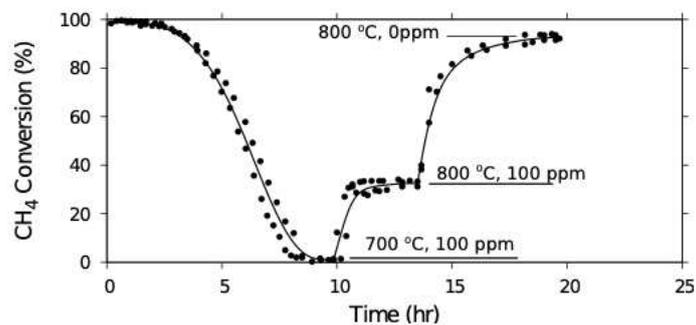


FIGURA 27 - EFFETTO DELLA TEMPERATURA NELLA RICOMBINAZIONE DELLO ZOLFO. GRAFICO PRODOTTO DA APPARI ET AL.

L'ultimo approccio utilizza in parte un metodo più tradizionale, basandosi sul fatto che, convenzionalmente, il Nichel avvelenato da zolfo può essere rigenerato mediante un trattamento sequenziale di vapore acqueo, aria e idrogeno. Tuttavia, in questo caso, il catalizzatore è stato trattato con un flusso di H₂O diluito in N₂ non appena ha raggiunto la completa disattivazione a 700 °C. Il trattamento ha portato ad una rigenerazione totale del catalizzatore in 10 ore, mostrando un funzionamento stabile per un periodo di tempo altrettanto lungo.

Effetti dei silossani

Siccome i silossani sono dei contaminanti caratteristici del biogas prodotto da acque reflue, di seguito si riportano i risultati dello studio di condotto da Madi et al.⁶⁰

Come già evidenziato, la presenza di composti organici a base di silicio deriva dai fanghi di digestione, dove sono contenuti saponi e cosmetici. I silossani fanno parte di un sottogruppo dei siliceni e possono essere lineari o ciclici: per distinguerli, i primi sono denominati con la lettera L e i secondi con la lettera D, mentre il numero che segue la lettera rappresenta la quantità di atomi di Silicio nella molecola.

Lo studio di Madi et al. analizza minuziosamente gli effetti di queste sostanze sulle SOFC. Sono stati effettuati diversi esperimenti: su cella singola e su uno stack. In uno dei test a cella singola, è stata alimentata una cella a combustibile per 400 ore con biogas sintetico: in questa fase, il voltaggio della cella è rimasto stabile sui 0.785 V, sotto un carico di corrente costante a 0.25 A/cm². Successivamente, per iniziare il vero e proprio test di avvelenamento, la miscela di alimentazione è stata sostituita con carburante contaminato.

Dopo l'introduzione di 1 ppm di D4, si è osservato un calo della tensione della cella a 495 ore di funzionamento. In particolare, la tensione ha iniziato a diminuire con un tasso di degradamento medio di 0.25 mV/h, a densità di corrente costante. Incrementando la concentrazione di D4 a 2 e 3 ppm, come prevedibile, la cella ha mostrato una degradazione più rapida, con un tasso di degradazione medio, rispettivamente di 0.34 mV/h e 0.39 mV/h.

L'esperimento sullo stack da 11 celle, invece, è stato effettuato dal Politecnico di Torino. In questo caso, la concentrazione di D4 è stata variata da 69 ppb fino a 1 ppm, all'interno della miscela di alimentazione all'anodo. Come prevedibile, l'introduzione di D4 comporta un declino della performance dello stack, come rappresentato nei grafici estrapolati dal medesimo studio.

⁶⁰ Hossein Madi, Andrea Lanzini, Stefan Diethelm, Davide Papurello, Jan Van herle, Matteo Lualdi, Jørgen Gutzon Larsen, Massimo Santarelli, Solid oxide fuel cell anode degradation by the effect of siloxanes, Journal of Power Sources, Volume 279, 2015, Pages 460-471, ISSN 0378-7753, <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.01.053>.

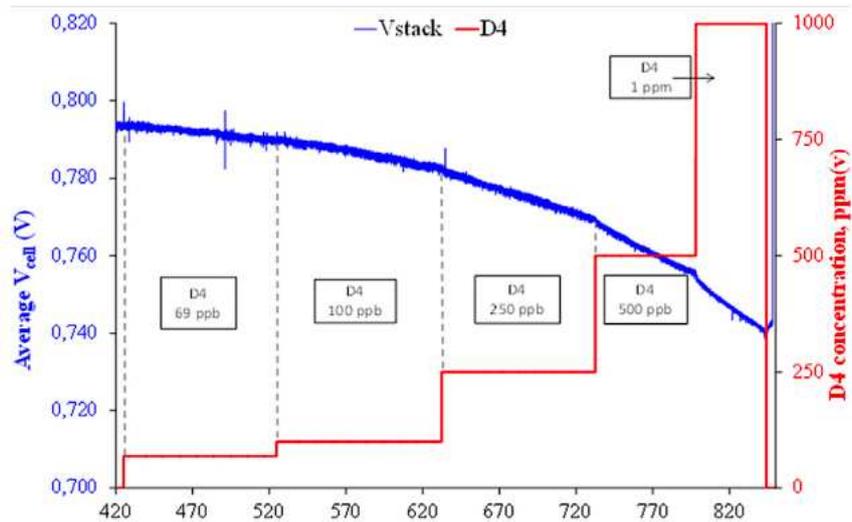
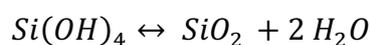
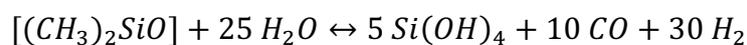


FIGURA 28 - VOLTAGGIO DELLO STACK COMPARATO CON LA CONCENTRAZIONE DI D4. GRAFICO ESTRAPOLATO DALLO STUDIO DI MADI ET AL.

Come si può notare, l'effetto del contaminante pare iniziare subito dopo la sua iniezione all'interno dello stack. Questo fenomeno, come viene descritto all'interno dello studio, risulta essere in linea con un avvelenamento dei siti elettrochimicamente attivi piuttosto che con un effetto di blocco dei pori, fenomeno che richiederebbe più tempo per risultare visibile sulle tensioni delle celle.

Considerando una concentrazione di D4 pari a 1 ppm, da questo studio risulta un tasso di degradazione del 32% per 100 ore di funzionamento.

Effettuando un'analisi post esperimento, è stato evidenziato un gradiente nella deposizione di Silicio tra le sezioni di ingresso ed uscita del carburante. Infatti, il Silicio è stato rilevato in maggiore quantità nelle sezioni di ingresso, sia all'interno che sulla cella e, anche sul collettore della corrente e della piastra di interconnessione. Questo dimostra che la deposizione è avvenuta a causa della decomposizione del silossano descritta dalle seguenti reazioni:



Come si può evincere dalle formule di reazione, il D4 viene convertito in ossido di Silicio e, successivamente, depositato. I silossani devono essere rimossi nel modo più completo possibile dall'alimentazione del biogas alle SOFC. Anche tracce di contaminazione del carburante alimentato a livello di ppb possono influenzare l'anodo SOFC Ni, portando a un rapido degrado.

Metodi di cleaning del biogas

Come è stato messo in evidenza, le fuel cell hanno una tolleranza estremamente bassa verso alcune impurità del biogas, che possono causare un crollo della performance. A tal proposito, siccome la concentrazione di contaminante sufficiente a causare un abbassamento della performance può essere di 1 ppm, è assolutamente necessario investire in un sistema di pulizia del biogas che possa garantire una composizione della miscela utile al corretto funzionamento delle SOFC.

Normalmente, con il termine “pulizia”, si intende la rimozione di composti diverse dalla CO₂, mentre con “purificazione” viene intesa la separazione della CO₂ dal CH₄, per la produzione di bio-metano⁶¹. La riduzione dei contaminanti può avvenire in diversi modi. Per quanto riguarda lo zolfo, possono essere iniettate delle sostanze direttamente all'interno del bio-digestore, mentre per altri contaminanti si può intervenire attraverso sistemi ad assorbimento, a membrana o a secco⁶².

In letteratura⁶³, i sistemi di pulizia e upgrading del biogas sono anche raggruppabili in tre categorie: adsorption-based, absorption-based e cryogeny based. Questi differiscono sostanzialmente nei loro principi di interazione chimico-fisica con i contaminanti. In particolare, negli adsorption-based operano mediante l'interazione intermolecolari che legano i contaminanti alla superficie attiva del

⁶¹ Ayub Golmakani, Seyed Ali Nabavi, Basil Wadi, Vasilije Manovic, Advances, challenges, and perspectives of biogas cleaning, upgrading, and utilisation, *Fuel*, Volume 317, 2022, 12308, ISSN 0016-2361, <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.123085>.

⁶² Molino G, Gandiglio M, Fiorilli S, Lanzini A, Drago D, Papurello D. Design and Performance of an Adsorption Bed with Activated Carbons for Biogas Purification. *Molecules*. 2022; 27(22):7882. <https://doi.org/10.3390/molecules27227882>

⁶³ Marta Gandiglio, Design and operation of an industrial size adsorption-based cleaning system for biogas use in fuel cells, *Energy*, Volume 259, 2022, 124941, ISSN 0360-5442, <https://doi.org/10.1016/j.energy.2022.124941>.

materiale, mentre gli absorption-based sono caratterizzati da un assorbimento dei contaminanti in un solvente.

Per ultime, le tecnologie criogeniche rappresentano un nuovo campo della ricerca, che sfrutta le diverse temperature di condensazione delle sostanze componenti la miscela di gas, per rimuoverle attraverso la forza di gravità.

Absorption-based

I sistemi basati sull'assorbimento prevedono che una sostanza – solida o liquida – assorba un'altra sostanza di fase liquida o gassosa, attraverso i pori e gli spazi intermolecolari. La capacità di assorbimento di un assorbente dipende dalle concentrazioni all'equilibrio tra le fasi liquide e gassose. Solitamente, questo tipo di tecnologia viene utilizzato per l'upgrading del biogas, ovvero per la rimozione della CO₂ nell'ottica di ricavare biometano. Tuttavia, esistono applicazioni basate sull'assorbimento per la rimozione di acido solfidrico, utilizzate per un pretrattamento prima di un processo ad adsorbimento.

In generale, i sistemi di pulizia ad assorbimento si basano su degli scrubber, che possono essere di diverso tipo: water scrubbing, organic solvents scrubbing, chemical scrubbing o biological scrubbing.

Water scrubbing

Il water scrubbing è la tecnica ad assorbimento più comune per l'upgrading del biogas. Il processo è caratterizzato da un basso consumo energetico, ma da un elevato consumo di acqua, come indicato dallo studio di Werkneh⁶⁴. Infatti, per un flusso di gas di 1000 Nm³/h, sono necessari circa 200 m³/h.

All'interno del processo, l'acqua viene utilizzata per separare l'anidride carbonica dal biogas, mediante il principio basato sulla differenza di solubilità gassosa tra anidride carbonica e metano nella soluzione utilizzata per il lavaggio, senza aggiunta di prodotti chimici.

⁶⁴ Adhena Ayaliew Werkneh, Biogas impurities: environmental and health implications, removal technologies and future perspectives, Heliyon, Volume 8, Issue 10, 2022, e10929, ISSN 2405-8440, <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2022.e10929>.

L'anidride carbonica, infatti, gode di una solubilità in acqua circa 26 volte superiore a quella del metano nelle condizioni di 40°C e 6-10 bar di pressione. Anche per quanto riguarda gli altri contaminanti, la loro solubilità in acqua è molto più elevata rispetto a quella del metano. L'efficienza di rimozione della CO₂, può arrivare al 99.5% e la sua efficacia è direttamente proporzionale alla pressione e alle portate di esercizio⁶⁵, come mostrato in questo grafico tratto dallo studio di Gantina et al.

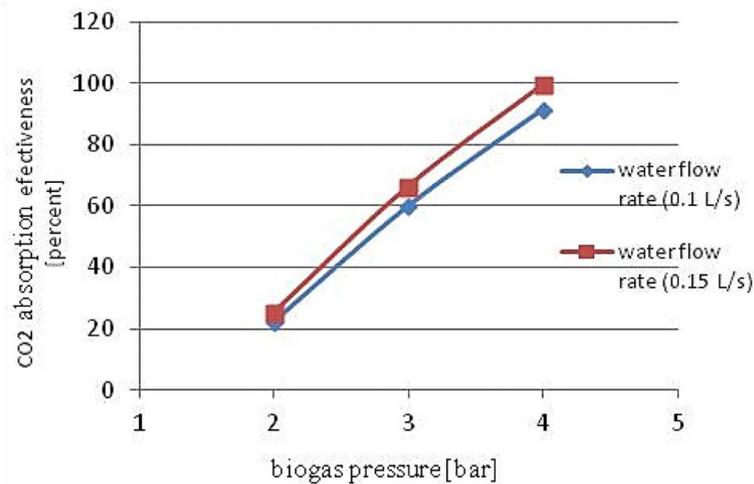


FIGURE 29 - RIMOZIONE CO₂ RISPETTO A PORTATE E PRESSIONI DI ESERCIZIO

Su queste basi, il processo ripulisce il biogas da anidride carbonica e contaminanti, che vengono disciolti in acqua. Più in particolare, il biogas compresso viene iniettato nella parte inferiore di un tank, mentre l'acqua viene introdotta dal lato superiore. In questo modo, il gas in uscita dallo scrubber è caratterizzato da una percentuale di gas metano più elevata e viene recuperato, mentre l'acqua ricca di anidride carbonica viene trattata al fine di rimuovere la CO₂ al fine di essere riutilizzata – dove presente – nella fase di trattamento ad adsorbimento.

Questa tecnica è utile per il trattamento del biogas prodotto negli impianti di trattamento di acque reflue, in virtù dell'abbondante fornitura di acqua presente in loco. Lo svantaggio strettamente conseguente a questo aspetto è che il processo genera una grande quantità di acqua reflua che deve essere trattata. Un altro aspetto negativo è che, all'interno del processo, vi è una perdita non

⁶⁵ T M Gantina et al 2020 J. Phys.: Conf. Ser. 1450 012011

trascurabile di metano, pari al 3-5 %. Tuttavia, rimane una delle soluzioni meno impattanti dal punto di vista ambientale.⁶⁶

Organic solvent scrubbing

Il principio di funzionamento è identico a quello del water scrubbing, ma al posto dell'acqua vengono utilizzati solventi organici, quali adsorbenti polyethylene-glycol based commercializzati come Selexol™ o Genosorb™. Questa scelta è dovuta al fatto che anidride carbonica e idrogeno solforato sono più solubili nei solventi organici rispetto a quanto lo siano nell'acqua. Infatti, la capacità di adsorbimento è di cinque volte quella dell'acqua⁶⁷. Inoltre, i costi di trattamento dei reflui e la rigenerazione del solvente sono caratterizzati da costi più contenuti, insieme a pressioni di funzionamento e consumi energetici più bassi⁶⁸.

Il punto a sfavore di questa tecnologia, rispetto al water scrubbing, risiede nel fatto che la rigenerazione dei solventi organici è un processo complesso. In particolare, per rigenerare un solvente organico è necessario un processo di riscaldamento a 40°C e 80°C, con un conseguente aumento dei consumi energetici.

⁶⁶ Ofori-Boateng, C & Kwofie, Ebenezer. (2009). Water Scrubbing: A Better Option for Biogas Purification for Effective Storage. *World Appl. Sci. J.* 5.

⁶⁷ Muñoz, R., Meier, L., Diaz, I. et al. A review on the state-of-the-art of physical/chemical and biological technologies for biogas upgrading. *Rev Environ Sci Biotechnol* 14, 727–759 (2015). <https://doi.org/10.1007/s11157-015-9379-1>

⁶⁸ Kapoor, R., Ghosh, P., Kumar, M. et al. Evaluation of biogas upgrading technologies and future perspectives: a review. *Environ Sci Pollut Res* 26, 11631–11661 (2019). <https://doi.org/10.1007/s11356-019-04767-1>

Chemical scrubbing

Lo scrubbing chimico è un processo di purificazione estremamente efficiente: diversi autori sostengono che sia possibile raggiungere efficienze del 99.5% in assenza di ossigeno e azoto⁶⁹. Le perdite di metano possono essere ridotte allo 0,1-0,2%⁷⁰

Questa tecnica è sostanzialmente simile a quelle precedenti, con la differenza di favorire il verificarsi di reazioni chimiche per favorire l'espulsione degli inquinanti dal flusso di gas. Le soluzioni impiegate per questo tipo di processo sono a base amminica, come mono-etanolo ammina (MEA), di-metil etanolo ammina (DMEA), dietanolammina (DEA), ammine terziarie e altri composti amminici, in quanto estremamente selettivi nei confronti di gas acidi come CO₂ e H₂S⁷¹.

Poiché la reazione con lo zolfo è irreversibile, non è indicato adottare la strategia di rimozione congiunta di desolforazione e upgrading, resa possibile dalle caratteristiche intrinseche delle ammine. Infatti, questa strategia risulta irrealizzabile in quanto la rigenerazione del solvente risulterebbe troppo costosa in termini di consumi energetici e denaro. La soluzione più ragionevole risulta essere quella di inserire, a monte, un processo di desolforazione.

I processi di scrubbing chimico sono caratterizzati da temperature di esercizio di circa 120-160 °C e sono indicate nel caso in cui ci sia disponibilità di calore a basso costo. Come nei processi precedenti, anche in questo caso il biogas viene mischiato al solvente controcorrente, in un tank riempito di materiali impaccati per aumentare la superficie di contatto, dove avviene l'assorbimento dell'anidride carbonica.

⁶⁹ L. Yang, X. Ge, Chapter Three - Biogas and Syngas Upgrading, *Advances in Bioenergy*, Elsevier, Volume 1, 2016, Pages 125-188, ISSN 2468-0125, ISBN 9780128095225, <https://doi.org/10.1016/bs.aibe.2016.09.003>.

⁷⁰ Qie Sun, Hailong Li, Jinying Yan, Longcheng Liu, Zhixin Yu, Xinhai Yu, Selection of appropriate biogas upgrading technology-a review of biogas cleaning, upgrading and utilisation, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Volume 51, 2015, Pages 521-532, ISSN 1364-0321, <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.06.029>.

⁷¹ Andrés Carranza-Abaid, Ricardo R. Wanderley, Hanna K. Knuutila, Jana Poplsteinova Jakobsen, Analysis and selection of optimal solvent-based technologies for biogas upgrading, *Fuel*, Volume 303, 2021, 121327, ISSN 0016-2361, <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.121327>.

Biological scrubbers

Questa tecnologia sfrutta l'attività metabolica di popolazioni specifiche di batteri per consumare lo zolfo presente nella miscela di biogas. Il vantaggio sostanziale di questa soluzione è quello di ottenere un'efficienza di desolforazione paragonabile a quelle degli altri sistemi in commercio, senza la necessità di dover rigenerare il solvente con i costi annessi di materia prima ed energia. Inoltre, questa tecnologia vanta un breve tempo di permanenza del gas, una bassa caduta di pressione e può sopportare un elevato carico di idrogeno solforato in ingresso. Un esempio di questi sistemi sono i filtri bio-trickling: reattori a letto impaccato dotate di pellicole microbiche che favoriscono la crescita di specifiche popolazioni batteriche.

Tipicamente, come riassume lo studio di Zhuang e He⁷², il processo di un filtro bio-trickling è composto principalmente da due step. In primo luogo, l'acido solfidrico viene trasferito in un film liquido mediante ossidazione e adsorbito su un mezzo solido; successivamente lo zolfo viene assorbito dai microbi che vivono nella fase liquida. L'acido solfidrico può essere ossidato attraverso l'ossigeno, ottenendo zolfo elementare e ione solfato. Dato il potenziale rischio esplosivo di questa miscela, l'elemento ossidante può essere sostituito con lo ione nitrato.

Per fare funzionare al meglio questo tipo di reattori, è necessario un continuo monitoraggio di KPI come pH, temperatura, sale nutritivo e il ricircolo dell'acqua. Il pH deve essere mantenuto intorno ai valori tra 7.0 e 7.5, altrimenti le fluttuazioni possono portare alla formazione di diversi prodotti come lo zolfo elementare e l'acido solfidrico, i quali necessitano di post-trattamenti estremamente diversi⁷³. Tuttavia, diversi studi evidenziano come fluttuazioni del pH non influenzino l'efficacia di rimozione dello zolfo.

Un altro aspetto da tenere in considerazione è l'ossigeno disciolto, in quanto la sua concentrazione è determinante per la produzione di zolfo elementare, anziché ione solfato, da parte dei batteri.

⁷²Z. Peng-Yu and H. Yan-Ling, "Latest progress in bio-trickling filter technology for the purification of biogas," *2011 International Conference on Electronics, Communications and Control (ICECC)*, Ningbo, China, 2011, pp. 3788-3791, doi: 10.1109/ICECC.2011.6067993.

⁷³ Roslan Noorain, Tomonori Kindaichi, Noriatsu Ozaki, Yoshiteru Aoi, Akiyoshi Ohashi, Integrated biological–physical process for biogas purification effluent treatment, *Journal of Environmental Sciences*, Volume 83, 2019, Pages 110-122, ISSN 1001-0742, <https://doi.org/10.1016/j.jes.2019.02.028>.

Invece, il tempo di residenza del gas nei reattori, può variare da 10 a 40 secondi con capacità di rimozione di H₂S non inferiore al 95%.

La desolforazione con bio-trickling filters è certamente un sistema efficiente e, rispetto alle tecnologie precedentemente descritte, più ecologico. Tuttavia, è necessario ancora una massiccia attività di ricerca per comprendere meglio la cinetica delle reazioni nel processo di desolforazione.

Cryogenic-based

La criogenia applicata alla pulizia del biogas ha portato allo sviluppo di tecniche innovative basate sulle diverse temperature di condensazione delle specie gassose presenti nella miscela.

Siccome il processo si basa sulla distillazione di un flusso bifase, si rivela utile per la separazione di anidride carbonica e metano, quindi per la produzione di biometano liquido ad elevata purezza. La separazione criogenica avviene, sostanzialmente, in quattro fasi: essiccazione, compressione, pulizia del gas e rimozione dell'anidride carbonica⁷⁴.

In primo luogo, il biogas in ingresso viene compresso ad una pressione compresa tra 17 e 25 bar, per venire successivamente raffreddato a 25°C. In questa porzione di processo, avviene la purificazione del biogas da diversi contaminanti: acqua, anidride solforosa, silossani e alogeni. È consigliabile la rimozione di acido solfidrico a monte del processo criogenico, in quanto può danneggiare gli scambiatori di calore.

Il gas viene filtrato e, dopo l'introduzione di un catalizzatore, la restante quantità di contaminanti viene rimossa. La rimozione dell'anidride carbonica allo stato liquido avviene attraverso un primo

⁷⁴ Francisco Manuel Baena-Moreno, Luz M. Gallego, Fernando Vega, Benito Navarrete, Chapter 7 - Cryogenic techniques: an innovative approach for biogas upgrading, *Emerging Technologies and Biological Systems for Biogas Upgrading*, Academic Press, 2021, Pages 159-186, ISBN 9780128228081, <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-822808-1.00007-6>.

raffreddamento a -50°C . Con un secondo raffreddamento a -85°C , l'anidride carbonica solidifica, mentre il metano si accumula in forma gassosa⁷⁵.

Questa tecnologia permette la cogenerazione di biometano e anidride carbonica caratterizzati da elevata purezza, mediante processi rispettosi per l'ambiente, in quanto non vengono utilizzati prodotti chimici. Il grado di purezza raggiungibile da questi sistemi è paragonabile a quello delle tecnologie ad assorbimento,

Tuttavia, un impianto del genere richiede un considerevole numero di attrezzature quali compressori, scambiatori di calore e turbine, che aumentano considerevolmente capex e opex dell'impianto, rendendolo meno vantaggioso economicamente rispetto alle altre tecnologie presenti sul mercato.

Adsorption-based

Come già detto, il biogas prodotto dai fanghi delle acque reflue è generalmente caratterizzato da una bassa concentrazione di inquinanti. Al fine di applicazioni di SOFC, è possibile utilizzare metodi di pulizia adsorption-based, senza la necessità di lavaggio biochimico a monte, per la rimozione dello zolfo. Tali sistemi sono sufficienti per rimuovere inquinanti come zolfo, silossani e alogeni.

I fenomeni di adsorbimento possono essere di tipo fisico o chimico, a seconda che entrino in gioco forze di attrazione molecolare – come le forze di Van der Waals – o forze di valenza. L'adsorbimento fisico è caratterizzato da uno sviluppo di calore relativamente basso e da un'elevata velocità del processo. L'adsorbimento chimico, invece, ha una velocità variabile a seconda dell'energia di attivazione richiesta dal processo, e sviluppa un'elevata quantità di calore.

Il comportamento dei materiali dipende da tre parametri principali: l'area superficiale, la dimensione dei pori e la loro distribuzione. In questo campo, i materiali comunemente più utilizzati sono i carboni attivi, le zeoliti e gli ossidi metallici. Questi sono caratterizzati da un fenomeno di

⁷⁵ Mehrpooya, Mehdi & Ghorbani, Bahram & Manizadeh, Ali, 2020. "Cryogenic biogas upgrading process using solar energy (process integration, development, and energy analysis)," Energy, Elsevier, vol. 203(C).

saturazione, descritto dall'isoterma di Langmuir. Secondo questa equazione, ad elevate pressioni il volume di gas adsorbito raggiunge un valore di saturazione⁷⁶.

I sistemi ad adsorbimento fisico mirano ad ottimizzare la superficie attiva di una matrice solida di materiale adsorbente, sotto forma di polvere o pellet. Per migliorare il processo – governato dalle forze di Van der Waals – è possibile convertire, mediante una reazione chimica, l'adsorbato indesiderato in una specie chimica più facile da adsorbire.

Nei sistemi di cleaning del biogas per applicazioni con SOFC, i carboni attivi rappresentano una delle tecnologie più indicate, come dimostrato nel progetto DEMOSOFC⁷⁷. I carboni attivi sono infatti eccellenti adsorbenti, grazie alla loro elevata area superficiale e porosità⁷⁸ e sono rinomati per essere sistemi longevi. Come già accennato, la capacità di adsorbimento è determinata da diversi fattori – area superficiale, dimensione e distribuzione dei pori – ma anche dalla struttura chimica del materiale. Per migliorare la capacità di adsorbimento, è possibile ricorrere all'impregnamento dei carboni attivi con metalli. Infatti, su queste basi, è possibile dividere i carboni attivi in "impregnati" e "non impregnati". In particolare, come spiegato nell'articolo di Sitthikhankaew et al.⁷⁹, idrossido di sodio (NaOH) e idrossido di potassio vengono largamente utilizzati in quanto la loro presenza sulla superficie del carbone attivo determina una reazione acido-base che migliora la capacità di adsorbimento.

⁷⁶<https://www.treccani.it/enciclopedia/adsorbimento#:~:text=Fenomeno%20in%20virtu%20del%20quale,%2C%20del%20fratture%20ecc.>

⁷⁷ DEMOSOFC D2.3 Survey of commercial biogas cleaning systems http://www.demosofc.eu/?page_id=351

⁷⁸ Muhammad Faheem Hassan, Muhammad Ashraf Sabri, Hammad Fazal, Ainee Hafeez, Nasir Shezad, Murid Hussain, Recent trends in activated carbon fibers production from various precursors and applications— A comparative review, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Volume 145, 2020, 104715, ISSN 0165-2370, <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2019.104715>.

⁷⁹ R. Sitthikhankaew, S. Predapitakkun, R. Kiattikomol, S. Pumhiran, S. Assabumrungrat and N. Laosiripojana, "Temperature program adsorption of hydrogen sulfide by NaOH-impregnated activated carbons for hot fuel gas purification," 2011 IEEE Conference on Clean Energy and Technology (CET), Kuala Lumpur, Malaysia, 2011, pp. 384-388, doi: 10.1109/CET.2011.6041502.

Come spiega Gandiglio⁸⁰, un altro criterio di distinzione consiste nel sistema di attivazione dei materiali: attivazione fisica e attivazione chimica. Nella prima, vi è un riscaldamento del materiale in un ambiente privo di ossigeno, con l'obiettivo di far perdere al materiale la sua frazione volatile, carbonizzandolo. L'attivazione chimica, invece, avviene quando il materiale viene esposto a bagni acidi o alcalini, i quali determinano anche la sua impregnazione con specie inorganiche che – come spiegato – possono catalizzare le reazioni di adsorbimento.

In generale, quindi, a livello di performance i carboni attivi impregnati possono essere ritenuti preferibili: un carbone attivo impregnato – come spiega lo studio di Sitthikhankaew et al. – può migliorare la capacità di adsorbimento dalle 15 alle 21 volte, a temperature tra i 150 e i 550 °C. Inoltre, la presenza di acqua rappresenta un fattore cruciale per l'adsorbimento dell'idrogeno solforato, poiché – in condizioni di pH basico – consente la formazione di ioni HS⁻. Ad oggi, questa soluzione rappresenta la scelta più adatta per la purificazione di biogas prodotto da acque reflue, sia per la facilità di utilizzo e manutenzione sia per i costi, come evidenziato dallo studio per la realizzazione del progetto DEMOSOFC⁸¹.

Il progetto DEMOSOFC

Il progetto DEMOSOFC ha determinato la prima applicazione di celle a combustibile ad ossidi solidi a livello industriale alimentate a biogas, con un impianto di 174 kW di potenza installata.

Questo progetto, implementato nell'impianto di trattamento acque reflue di Collegno, aveva lo scopo di dimostrare la fattibilità tecnica ed economica dell'installazione di SOFC all'interno di impianti di depurazione.

L'impianto di trattamento acque reflue di Collegno, gestito da SMAT, è caratterizzato da una producibilità oraria di biogas tra i 63 m³/h e i 70 m³/h, con delle sensibili fluttuazioni stagionali.

⁸⁰ Paglini R, Gandiglio M, Lanzini A. Technologies for Deep Biogas Purification and Use in Zero-Emission Fuel Cells Systems. *Energies*. 2022; 15(10):3551. <https://doi.org/10.3390/en15103551>

⁸¹http://www.demosofc.eu/wp-content/uploads/2017/10/2016_8DEMOSOFC-Deliverable-D2.3.pdf

In particolare, nel periodo estivo – tra giugno e settembre – vi è un calo della produzione a causa della minore quantità di acqua afferente all'impianto di depurazione.

La composizione del biogas prodotto in termini di frazione volumetrica di metano e anidride carbonica è stabile nel periodo di tempo analizzato, con un valore medio di metano che si attesta intorno al 64%. Questa stabilità è positiva, in quanto una variabilità della percentuale di metano all'interno della miscela comporterebbe una variazione del LHV. Di conseguenza, sarebbe necessaria una continua regolazione della portata di carburante alla SOFC per mantenere un valore fisso di fuel utilization per una data corrente⁸². Inoltre, una cisterna di gas a valle del digestore può ospitare un volume di gas sufficientemente grande da attenuare eventuali variazioni improvvise della composizione del biogas.

Per la progettazione di DEMOSOFC, è stata monitorata la composizione del biogas da luglio ad ottobre 2015. Di seguito sono riportati i risultati visibili sul sito:

Compound	Chemical formula		July 9, 2015	July 24 2015	Aug 7, 2015	Sep. 16, 2015	Sep. 28, 2015	Oct. 20, 2015	Jan 26, 2015	Feb 12, 2016
Methane	CH ₄	[%]	65,5	64,7	63,4	63,8	63,1	64,4	65,9	61,61
Carbon dioxide	CO ₂	[%]	32,2	30,39	30,15	31,6	33,3	35,1	33,2	37,98
Oxygen	O ₂	[%]	0,33	0,22	0,17	0,11	0,06	0,02	0,02	0,01
Carbon monoxide	CO	[mg/m ³]	2,7	3,1	2,1	1,8	1,2	0,8	0,5	0,3
Hydrogen sulfide	H ₂ S	[mg/m ³]	25,2	27,2	25,9	25,5	22,7	32,9	26,1	22,5
Sulphur - Mercaptans	-	[mg/m ³]	2,7	2,9	2,4	2,3	2,1	2,6	1,5	1,3
Ammonia	NH ₃	[mg/m ³]	0,132	0,112	0,039	0,091	0,052	0,032	0,03	0,01
Total siloxanes			0,82	5,67	17,4	43,8	13,4	12,8	4,55	13,81
(D6) Dodecamethylcyclohexasiloxane	C ₁₂ H ₃₆ O ₆ Si ₆	[mg/m ³]	0,00	0,17	0,61	1,92	0,95	0,89	0,25	1,26
(D5) Decamethylcyclopentasiloxane	C ₁₀ H ₃₀ O ₅ Si ₅	[mg/m ³]	0,75	4,08	13,57	33,15	9,80	9,34	3,47	10,41
(D4) Octamethylcyclotetrasiloxane	C ₈ H ₂₄ O ₄ Si ₄	[mg/m ³]	0,07	1,42	2,87	8,10	2,21	2,25	0,75	2,14
(L3) Octamethyltrisiloxane	C ₈ H ₂₄ O ₂ Si ₃	[mg/m ³]	0,00	0,00	0,35	0,63	0,44	0,32	0,08	0,00
Si tot (calculated)	-	[mg Si/m ³]	0,31	2,14	6,56	16,52	5,05	4,83	1,72	5,21
Hexane	C ₆ H ₁₄	[mg/m ³]	0,23	0,31	0,29	0,61	0,31	0,36	0,17	0,32
Heptane	C ₇ H ₁₆	[mg/m ³]	0,2	0,26	0,19	0,58	0,12	0,35	0,2	0,16
Toluene	C ₇ H ₈	[mg/m ³]	6,12	5,67	9,41	3,21	8,75	8,76	2,63	2,98
Xylene	C ₈ H ₁₀	[mg/m ³]	0,48	0,77	0,4	0,55	0,17	0,21	0,15	0,14
Limonene	C ₁₀ H ₁₆	[mg/m ³]	5,11	4,08	3,81	7,95	8,15	6,76	14,07	13,72
Aliphatic Hydrocarbons	-	[mg/m ³]	118,5	114,2	112,7	116,000	76,7	46,00	48,3	21,4
Aromatic Hydrocarbons	-	[mg/m ³]	3,22	24,5	6,81	6,57	3,98	1,85	2,94	2,24
Alicyclic Hydrocarbons	-	[mg/m ³]	21,4	0,5	22,7	16,3	11,7	9,13	3,17	2,03

⁸² Demonstration of large SOFC system fed by biogas from WWTP, D2.1 Energy Planning of the DEMO

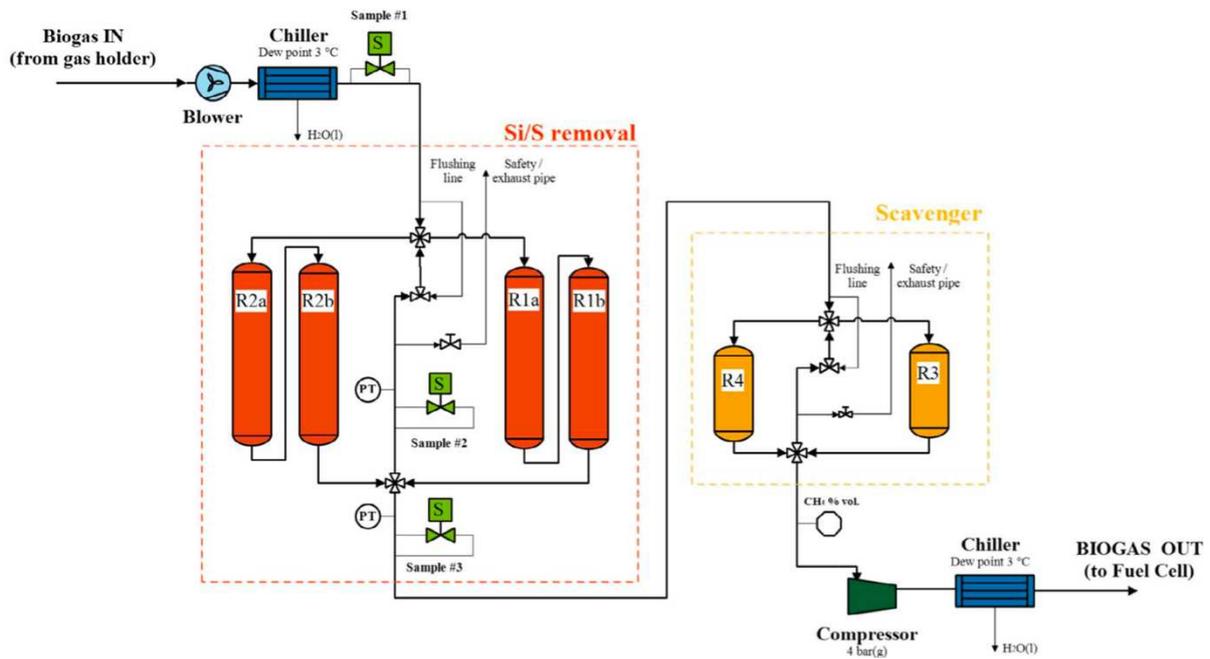
Come affrontato in questo capitolo, è necessaria un'unità di depurazione del biogas per poter garantire il corretto funzionamento delle SOFC. Il biogas di Collegno presenta principalmente acido solfidrico e silossani, come ci si può aspettare da qualsiasi biogas prodotto da acque reflue.

La concentrazione dei contaminanti all'interno della miscela afferente alle SOFC dovrà essere ridotta a livelli di ppb(v). In particolare, il livello totale di zolfo dovrà essere inferiore ai 30 ppb(v); mentre per quanto riguarda i silossani sarà necessaria una concentrazione inferiore ai 10 ppb(v). Inoltre, il biogas dovrà essere fornito alla pressione di 4 bar.

L'impianto di clean up è costituito sostanzialmente da un filtro a ghiaia per una iniziale filtrazione grossolana, a monte di un blower per compensare eventuali perdite di carico. Successivamente, vi sono sei recipienti di adsorbimento riempiti con carboni attivi impregnati per la rimozione di silossani e zolfo, di cui due utilizzati come scavenger per una purificazione più fine del biogas già precedentemente trattato.

Questi ultimi non sarebbero necessari nel caso di un biogas con una minore concentrazione di contaminanti. Di seguito viene riportato lo schema dell'impianto di cleaning estrapolato dall'articolo di Sechi et al.⁸³

⁸³Sonja Sechi, Sara Giarola, Andrea Lanzini, Marta Gandiglio, oxide fuel cells for self power generation in wastewater treatment plants, *Journal of Environmental Management*, Volume 279, 2021, 111753, ISSN 0301-4797, <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.111753>. Massimo Santarelli, Gbemi Oluleye, Adam Hawkes, A bottom-up appraisal of the technically installable capacity of biogas-based solid

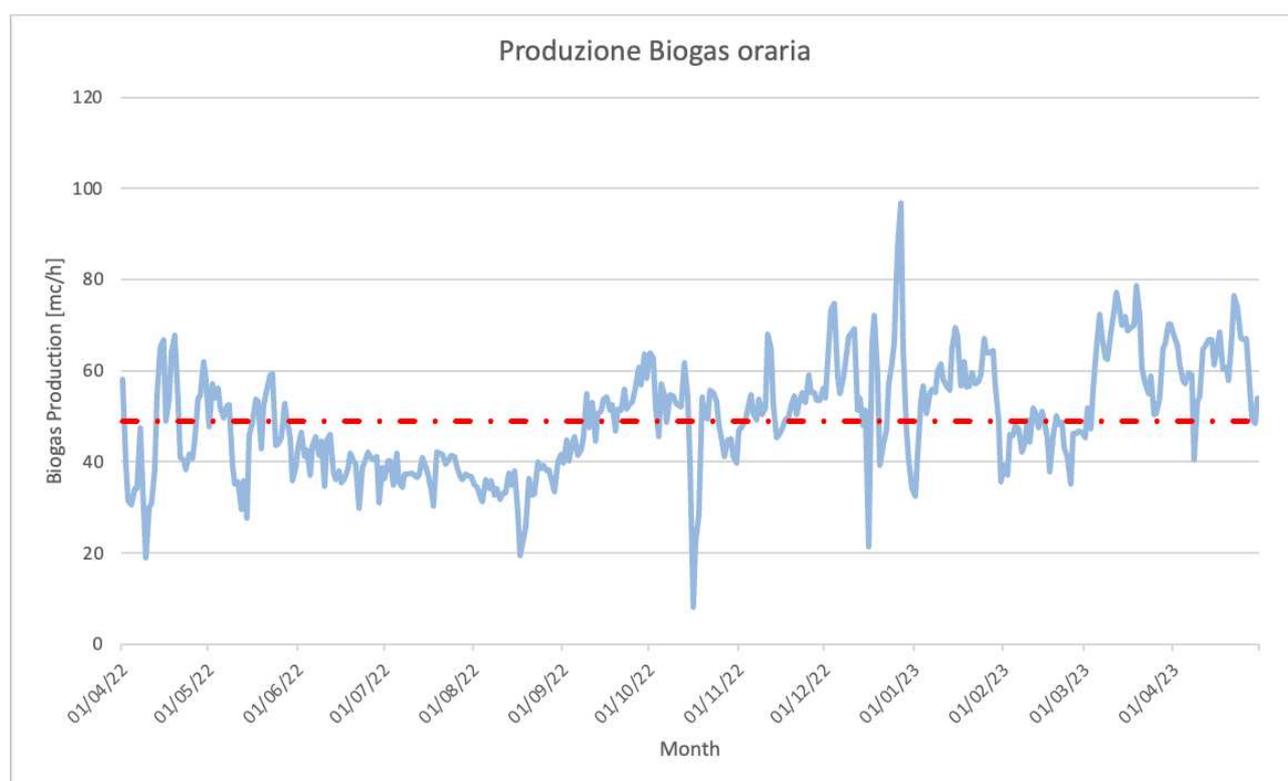


La configurazione del sistema di cleaning è stata studiata in modo tale da non interrompere il funzionamento delle SOFC durante i periodi di manutenzione. A valle dei sei vessel, è presente un compressore per aumentare la pressione del gas a 4 barg. A concludere l'impianto, sono presenti due chillers. Inoltre, è presente un sistema di monitoraggio che preleva 96 misurazioni al giorno dei livelli di idrogeno solforato e silossani, per perpetrare un controllo costante dei valori di contaminanti.

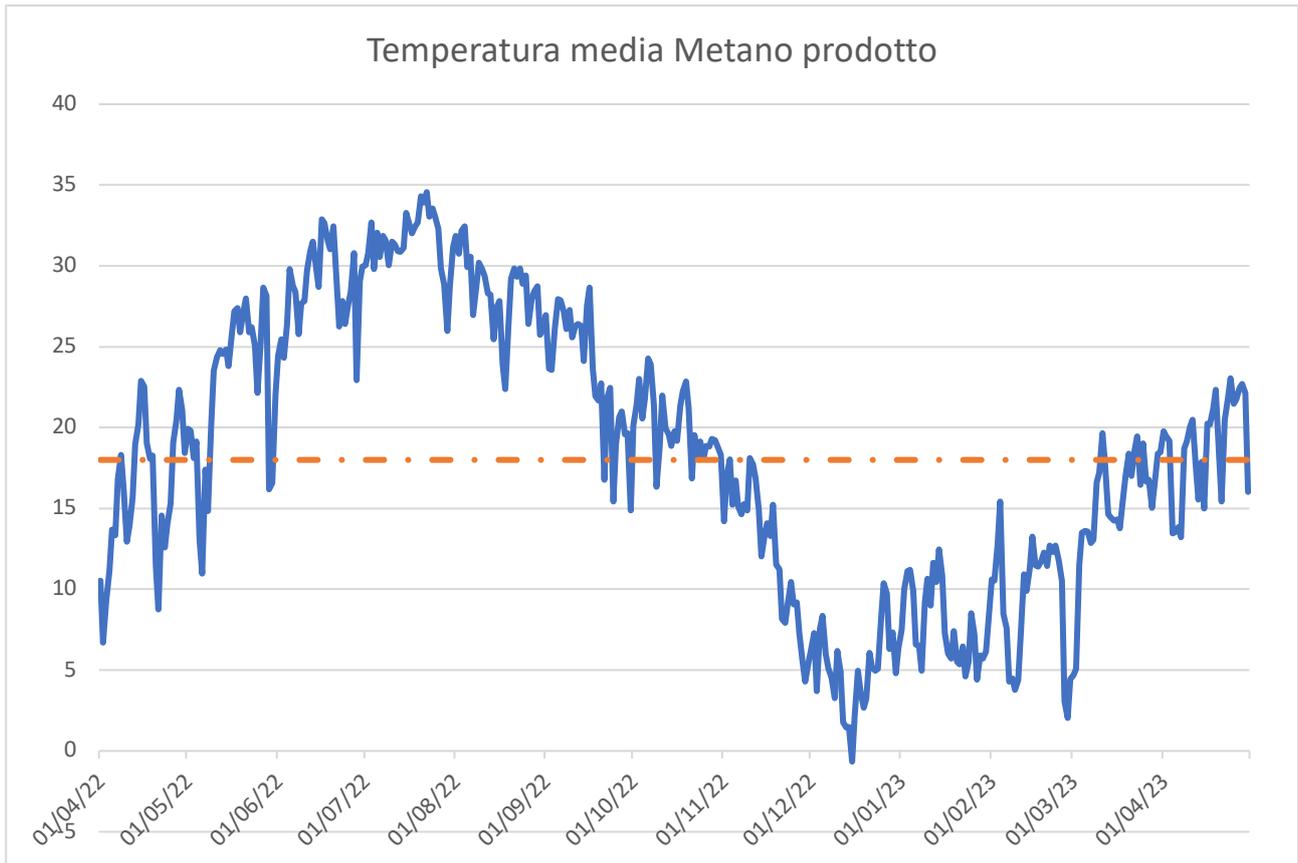
Il biogas prodotto da A.C.D.A.

Disponibilità

Attualmente, la linea biogas di Cuneo produce 49 mc/h destinati alla cogenerazione. Per quanto riguarda i valori di metano, anidride carbonica e ossigeno, è possibile attingere ai dati prelevati dal sistema di telecontrollo nel gas holder. Prendendo un dato medio relativo al 2022, la percentuale di metano all'interno del biogas è del 64 %, mentre vi è una concentrazione di CO₂ intorno al 27 %, un 5 % di H₂O e, per la restante frazione, contaminanti.



La produzione di biogas avviene in regime psicrofilo, ad una temperatura media di 18°C. Come visibile dal grafico, la temperatura all'interno del digestore varia notevolmente a seconda delle stagioni.



Composizione del biogas

Le uniche analisi del biogas relativamente recenti risalgono a gennaio 2021. Di seguito si riportano i risultati.

Data Inizio - Fine	Nome Prova e Metodo Analitico	Valore	Annotazione
05/02/2021-08/02/2021	- solfuro di carbonio	0,026 mg/m ³	
05/02/2021-08/02/2021	Composti organici aromatici:		
05/02/2021-08/02/2021	- benzene	< 0,010 mg/m ³	
05/02/2021-08/02/2021	- toluene	240 mg/m ³	
05/02/2021-08/02/2021	- etilbenzene	< 0,010 mg/m ³	
05/02/2021-08/02/2021	- xileni	< 0,010 mg/m ³	
05/02/2021-08/02/2021	- stirene	< 0,010 mg/m ³	

Data Inizio - Fine	Nome Prova e Metodo Analitico	Valore	Annotazione
	MISURE ESEGUITE AL PRELIEVO <i>Analizzatore IR da campo</i>		
28/01/2021-28/01/2021	Temperatura gas	3,0 °C	
28/01/2021-28/01/2021	Metano CH4	70,0 % v/v	
28/01/2021-28/01/2021	Biossido di Carbonio CO2	26,00 % v/v	
28/01/2021-28/01/2021	Ossigeno O2	< 0,1 % v/v	
28/01/2021-28/01/2021	Monossido di Carbonio CO	< 1 ppm	
05/02/2021-05/02/2021	Idrogeno solforato <i>NIOSH 6013 1994</i>	12000 µg/m3	
05/02/2021-05/02/2021	Idrogeno solforato e mercaptani <i>UNICHIM 634 1984</i>	28000 µg/m3	
01/02/2021-01/02/2021	Ammoniaca <i>UNI EN ISO 21877:2020</i>	1,2 mg/m3	
	Silossani <i>UNI CEN/TS 13649:2015</i>		
05/02/2021-08/03/2021	- trimetilsilano	< 0,01 mg/m3	
05/02/2021-08/03/2021	- esametildisilossano	0,03 mg/m3	

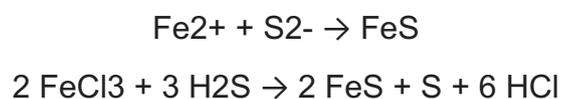
Data Inizio - Fine	Nome Prova e Metodo Analitico	Valore	Annotazione
05/02/2021-08/03/2021	- octametiltrisilossano	< 0,01 mg/m3	
05/02/2021-08/03/2021	- decametiltetrasilossano	0,01 mg/m3	
05/02/2021-08/03/2021	- esametilciclotrisilossano	0,4 mg/m3	
05/02/2021-08/03/2021	- octametilciclotetrasilossano	2 mg/m3	
05/02/2021-08/03/2021	- decametilciclopentasilossano	2 mg/m3	
05/02/2021-08/03/2021	- dodecimetilcicloesasilossano	0,4 mg/m3	
	Composti organici volatili <i>EPA TO 15 1999</i>		
05/02/2021-08/02/2021	- cloruro di vinile	0,050 mg/m3	
05/02/2021-08/02/2021	- propilene	0,025 mg/m3	
05/02/2021-08/02/2021	- n-esano	0,053 mg/m3	
05/02/2021-08/02/2021	- n-eptano	0,015 mg/m3	
05/02/2021-08/02/2021	- cicloesano	< 0,010 mg/m3	
05/02/2021-08/02/2021	- acroleina	0,027 mg/m3	
05/02/2021-08/02/2021	- 2-propanone (acetone)	0,087 mg/m3	
05/02/2021-08/02/2021	- 2-butanone (metil etil chetone)	< 0,010 mg/m3	
05/02/2021-08/02/2021	- 4 metil-2-pentanone (metil isobutil chetone)	< 0,010 mg/m3	
05/02/2021-08/02/2021	- alcool isopropilico	0,068 mg/m3	
05/02/2021-08/02/2021	- tetraidrofurano	< 0,010 mg/m3	

Come detto nei paragrafi precedenti, i contaminanti di maggiore importanza sono i silossani D4 e D5, l'idrogeno solforato e gli alogeni. Come si evince facilmente dalla tabella, nel 2021 era presente una concentrazione di D4 pari a 0.21 ppm e di 0.13 ppm per quanto riguarda il D5. In generale, confrontando questa tabella con i dati raccolti dallo studio di Papadias et al.⁸⁴, si può notare come le concentrazioni dei silossani presi in esame sia più bassa nel biogas prodotto dall'impianto di Azienda Cuneese dell'Acqua.

L'idrogeno solforato è presente in concentrazione di 8.89 ppm. Tuttavia, sappiamo da misurazioni più recenti che il valore in concentrazione a monte del sistema di desolforazione ha avuto dei picchi attorno ai 650 ppm a marzo 2023, a causa di un problema dovuto alla sostituzione di FeCl₃ con Al₂(SO₄)₃ nel processo di digestione. Ad oggi, il problema è rientrato e il valore di H₂S nel biogas – a monte del sistema di desolforazione – è stabile, attorno ai 200 ppm.

Metodi attuali di desolforazione

Attualmente, l'impianto di depurazione di Cuneo possiede un sistema di desolforazione in più step. In primo luogo, viene utilizzato un metodo di fissazione dello zolfo mediante l'introduzione di specifiche sostanze in fase di digestione anaerobica. Infatti, come già menzionato in precedenza, negli impianti di produzione di biogas per digestione anaerobica controllata è possibile aggiungere sali di ferro per provocare la precipitazione di solfuri insolubili, sottraendo H₂S nel digestore. Per applicare questo metodo di fissazione dello zolfo è possibile utilizzare cloruro ferroso (FeCl₂) o ferrico (FeCl₃), che possono essere aggiunti in forma liquida direttamente nel digestore o nel substrato prima della sua immissione. Si ha, quindi, la precipitazione di solfuri di ferro e zolfo elementare, che rimarranno nel digestato. Si riportano delle reazioni tipiche per questo processo:



Per questa tecnica sono solamente necessari un serbatoio per la miscelazione dei sali al substrato e una pompa di dosaggio, che consentono bassi costi d'investimento. I costi dei cloruri che devono

⁸⁴ Dionissios D. Papadias, Shabbir Ahmed, Romesh Kumar, Fuel quality issues with biogas energy – An economic analysis for a stationary fuel cell system, *Energy*, Volume 44, Issue 1, 2012, Pages 257-277, ISSN 0360-5442, <https://doi.org/10.1016/j.energy.2012.06.031>.

essere costantemente aggiunti al substrato sono però consistenti, anche perché per la decontaminazione del biogas sono necessari grandi quantitativi di cloruro di ferro.

Il processo si applica principalmente alla digestione di reflui fognari ed è in grado di ridurre la concentrazione di H₂S nel biogas all'uscita del digestore a circa 100 ÷ 150 ppm, dipendentemente dal dosaggio di reagente aggiunto. Con sovradosaggio di cloruro rispetto allo stechiometrico è possibile raggiungere risultati migliori, anche se non soddisfacenti per le specifiche sul biometano. Questo metodo può essere quindi utilizzato solo per una prima desolforazione parziale, che può essere utile ad evitare i problemi di corrosione sull'impianto ed a ridimensionare gli altri metodi di desolforazione adottati.

In una seconda fase, prima dell'ingresso ai cogeneratori, vi è un sistema di desolforazione a carboni attivi che è stato acquisito assieme ai nuovi cogeneratori, necessario per una desolforazione di rifinitura prima di iniettare il carburante all'interno dei motori.

Biofids

Il progetto BIOFIDS, avviato nel 2021, attraverso la cooperazione tra ENEA, ACDA, Politecnico di Torino, Environment Park, TecnoDelta e RAMS&E, aveva come obiettivo il trasferimento tecnologico del brevetto N° 0001428761 "Impianto con fotobioreattore a LED per il clean-up biologico del biogas da H₂S". A tal fine, è stato realizzato un impianto prototipo di desolforazione biologica con ossidazione del H₂S a zolfo elementare in presenza di luce, atto a trattare una portata di 6 mc/h di biogas. L'utilizzo di LED monocromatici, a lunghezza d'onda coincidente con la banda di assorbimento dei GSB (Green, Solfur, Bacteria), ha dimostrato un'elevata efficienza di rimozione dell'H₂S in relazione all'irraggiamento fornito contenendo notevolmente i costi di illuminazione.

Il sistema è costituito da una sezione di immissione del biogas in un fluido "biologico", una parte attiva detta fotobioreattore illuminata a LED, un sistema di ricircolo della coltura batterica e una sezione di decantazione dello zolfo, come in figura. Il ceppo batterico utilizzato è *Chlorobium limicola*, un microrganismo normalmente presente negli ambienti lagunari e disponibile in commercio.

La movimentazione del fluido, contenente la coltura batterica, nel fotobioreattore di forma cilindrica e trasparente alla luce, ne consente l'irraggiamento, funzionale per i batteri per la conversione dell'acido solfidrico in zolfo elementare; quest'ultimo, data la maggiore densità, è facilmente recuperabile attraverso la sezione di decantazione. Successivamente, la coltura viene

ricircolata e nuovamente e immessa nel fotobioreattore dove continua svolgere l'azione desolforante.

Una specificità del sistema riguarda l'immissione diretta del biogas da trattare nella coltura batterica che sfrutta l'elevata solubilità dell' H_2S nel mezzo di coltura. Inoltre, l'assenza di O_2 rende il biogas ulteriormente destinabile alla produzione di bio-metano attraverso un processo di up-grading.

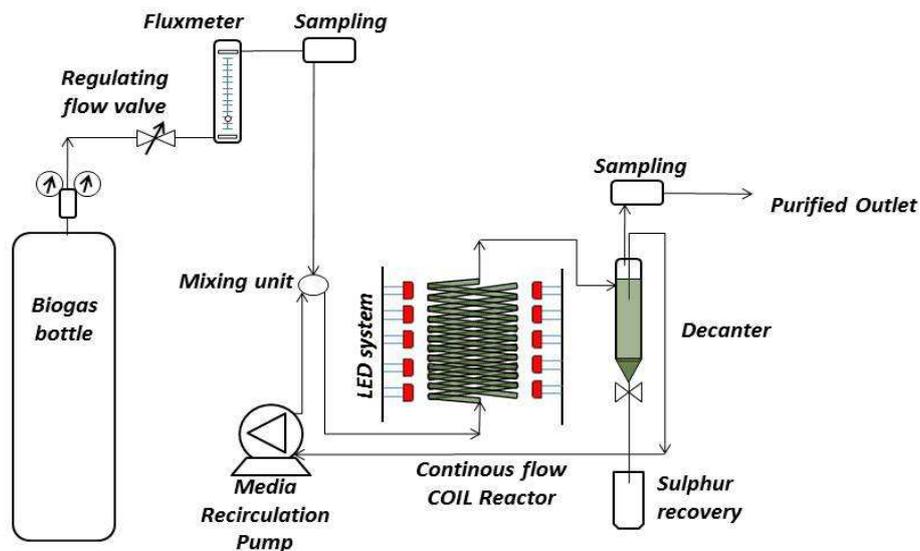


FIGURA 29 - SCHEMA DI PROCESSO (FONTE: DE LUCA ET AL. 2017)

Il dimensionamento della componentistica dell'impianto Biofids è stato definito a partire dalle conoscenze pregresse derivate dallo studio del brevetto ENEA. Dai dati ottenuti a seguito dei test sul primo prototipo di laboratorio, infatti, si è potuto condurre uno studio sulla fluidodinamica e sull'irraggiamento per valutare non solo le portate previste in uno scale-up di impianto, ma anche per poter curare al meglio il design di impianto minimizzando così la formazione di biofilm e di depositi sulle pareti esterne del reattore fotobiologico; in questo modo anche le operazioni di lavaggio e manutenzione risultano più facili da eseguire.

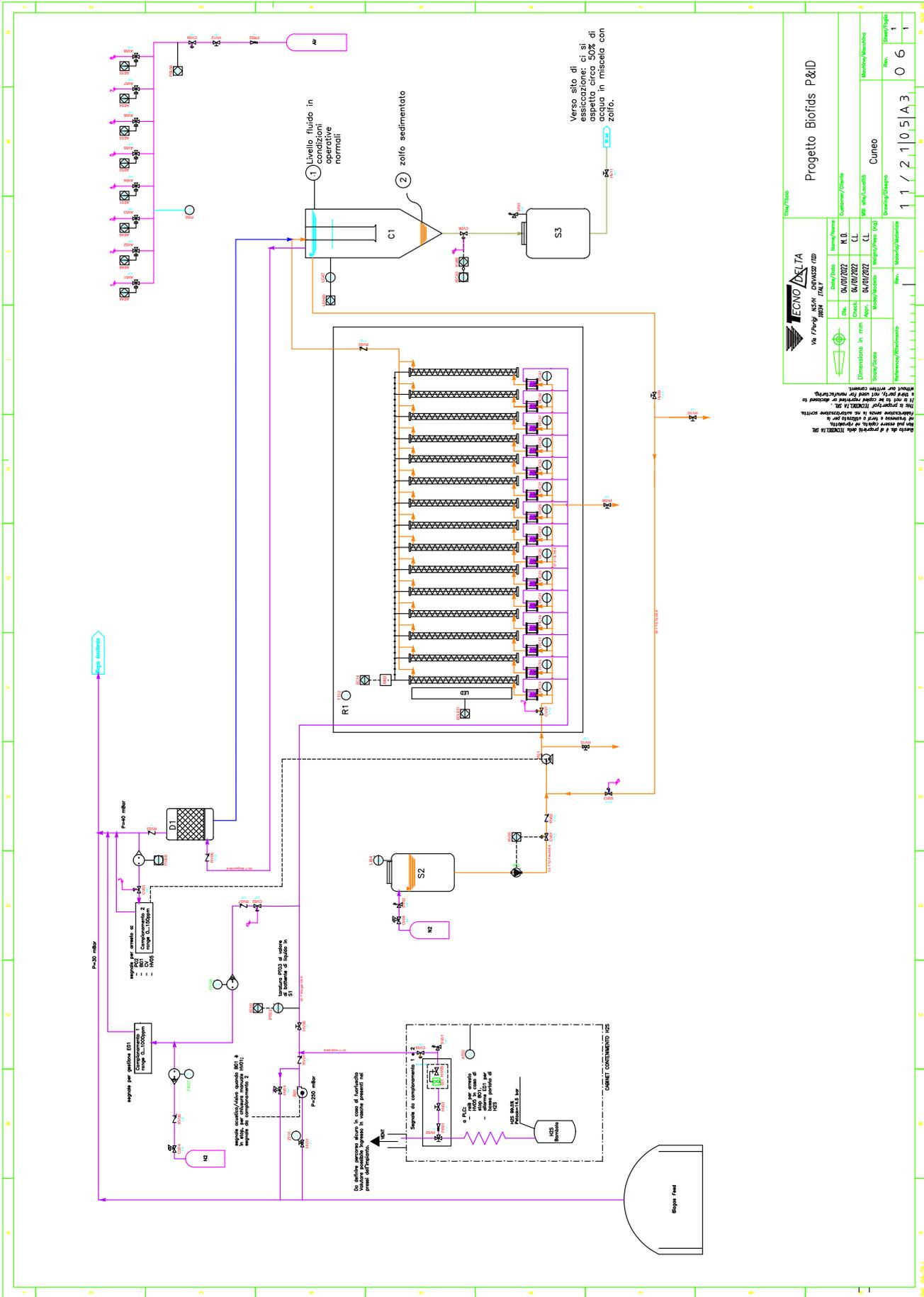
Dal P&ID preliminare, si sono potuti definire i componenti necessari per il corretto funzionamento dell'impianto. In prima analisi, è stata studiata la parte di impianto dedicata al trasporto del biogas e dell'inoculo di H_2S aggiuntivo per ottenere le concentrazioni desiderate all'interno del reattore.

Il primo tratto di linee di colore viola corrisponde infatti allo spillamento della portata necessaria di Biogas dalla linea principale connessa al gasometro posto nei pressi del sito di installazione. Dal gasometro, il Biogas viene convogliato verso i reattori mediante una soffiante con opportuno bypass per garantire il passaggio della portata desiderata a valle e il ricircolo verso la dorsale dell'eccesso di gas spillato. Le opportune valvole di intercetto e i dispositivi di controllo della pressione sono stati previsti sulla linea di spillamento.

Subito a valle della soffiante è stato previsto l'inoculo di H₂S nel flusso di Biogas. L'H₂S, proveniente da una bombola in pressione installata in un cabinet dedicato e posizionato in zona sicura rispetto agli altri componenti dell'impianto, viene inviato alla linea di spillamento. Qui, confluisce assieme al biogas in un miscelatore statico, per realizzare l'opportuna turbolenza e permettere una concentrazione omogenea di H₂S nel gas in uscita. Tutto il sistema di sicurezza e gestione della portata di H₂S è stato previsto all'interno dello stesso cabinet di contenimento della bombola.

Si trovano, infatti, posizionati su uno stesso pannello: il sistema riduzione di pressione, le sicurezze con scarico convogliato e un massico termico per la gestione della portata desiderata. I componenti descritti sono visibili nello schema dell'impianto⁸⁵ riportato di seguito.

⁸⁵ Lo schema dell'impianto è stato reso disponibile da Azienda Cuneese dell'Acqua S.p.A.



Successivamente, è stata condotta un'analisi LCA del progetto, che ne ha evidenziato la bontà in termini di emissioni di CO₂. Infatti, nonostante l'argomento sia molto innovativo e siano relativamente pochi gli articoli sui metodi di desolfurazione o bonifica del biogas, dallo studio condotto emerge che, le emissioni dei sistemi convenzionali presenti in letteratura sono generalmente superiori a quelle ottenute da BIOFIDS.

Oltre alle minori emissioni, il nuovo sistema di desolfurazione presenta altri vantaggi, tra cui la produzione di bio-zolfo. I costi di manutenzione sono ridotti e i costi di smaltimento sono pari a zero, grazie all'assenza di rifiuti speciali. Inoltre, non sono necessarie sostituzioni di carboni attivi come accade per alcuni sistemi convenzionali, il che riduce sia i costi, sia l'impatto ambientale.

L'obiettivo a cui l'impianto realizzato da BIOFIDS ambisce è quello di proporre un'alternativa ai metodi tradizionali di purificazione del biogas, sfruttando dei meccanismi del tutto naturali: utilizzare batteri fotoautotrofi che sintetizzano H₂S, sostanza indesiderata, a favore della produzione di bio-zolfo, che riscontra ampio utilizzo in ambito agronomico.

Da un'analisi economica condotta all'interno del progetto biofids si evince un costo dell'investimento non molto diverso dagli impianti tradizionali attualmente utilizzati, un costo di manutenzione leggermente più basso rispetto agli altri impianti di purificazione in commercio e un costo relativo all'energia elettrica utilizzata per alimentare l'impianto di poco più alto rispetto ad un impianto tradizionale di purificazione. Di seguito, si riporta una tabella direttamente estrapolata dai report del progetto, i cui dati sono frutto di una stima.

COSTI IMPIANTO DESOLFORAZIONE TRADIZIONALE		COSTI IMPIANTO DESOLFORAZIONE BIOFIDS	
Costo acquisto di un impianto di desolfurazione tradizionale (acqua sotto pressione (PWS), lavaggio chimico)	164,373.00 €	Costo acquisto di un impianto di desolfurazione BIOFIDS	226.161,00 €
Costi annui di gestione dell'impianto	35,986,50 €/y	Costi annui di gestione dell'impianto	24.939,52 €/y

<i>*Costi annui = Costi operativi annui + Costi del personale annui + Costi di manutenzione e riparazione annui</i>	
Stima di costo relativo all'energia elettrica consumata	83,424,00 €/y

<i>*Costi annui = Costi operativi annui + Costi del personale annui + Costi di manutenzione e riparazione annui</i>	
Stima di costo relativo all'energia elettrica consumata	94.146.16 €/y

Per concludere, nonostante i numerosi vantaggi di questo innovativo sistema di desolforazione, persistono alcuni aspetti da approfondire.

Uno degli aspetti cruciali, è comprendere quale sia la resistenza della colonia batterica in un impianto su scala industriale. Il prototipo ha evidenziato come la quantità di H₂S non fosse sufficiente alla sopravvivenza della coltura batterica, motivo per cui è stato integrato un serbatoio di idrogeno solforato per completare la sperimentazione ed evitare la reintegrazione continua di batteri, attività economicamente non trascurabile.

Pertanto, in una realizzazione industriale, occorre valutare la concentrazione di H₂S nel flusso di biogas e attivare sistemi di controllo che mantengano la colonia batterica in condizioni ottimali e costanti di H₂S per favorire il mantenimento in salute, onde evitare attività di reintegrazione che potrebbero arrivare a costare intorno ai 50.000 €/anno.

Per la corretta proliferazione batterica – oltre al livello di H₂S – vi sono delle condizioni di anaerobiosi da mantenere. Tali condizioni possono risultare difficili da applicare in un contesto industriale come quello di un'installazione in un sito all'aperto, senza possibilità di prevedere strutture che possano provvedere al contenimento delle condizioni termoigrometriche desiderate.

Inoltre, un impianto su larga scala sarebbe caratterizzato da volumi non trascurabili. Infatti, la quantità di soluzione liquida necessaria per il mantenimento di un efficiente processo di rimozione potrebbe risultare critica in termini di dimensionamento dei componenti e di area di suolo occupato complessivamente dall'impianto.

In ultima analisi, in un'applicazione di tipo industriale sarebbe necessario prevedere una riduzione del consumo elettrico dell'impianto, che potrebbe andare a minare l'appetibilità economica di tale tecnologia, oltre che andare ad aggravare la spesa energetica degli impianti di trattamento di acque

reflue, spesso caratterizzati da consumi molto elevati. Un maggiore consumo di energia elettrica, inoltre, comporterebbe una minore riduzione delle emissioni equivalenti di carbonio.

Sulla base di queste osservazioni, si può affermare che la tecnologia BIOFIDS – pur essendo molto promettente – ha bisogno di ulteriori ottimizzazioni dei componenti in termini di gestione dei volumi e del processo, con l'obiettivo di trovare soluzioni meno impattanti dal punto di vista energetico per poter essere implementata su scala industriale.

Conclusione

Sulla base di quanto analizzato nel presente capitolo, lo stato dell'arte attuale delle tecnologie di desolfurazione del biogas offre diverse soluzioni appetibili. Dalla letteratura esaminata, in particolar modo seguendo gli approfonditi studi di Gandiglio e Lanzini, si può affermare che, per l'applicazione di SOFC alimentate a biogas all'interno di impianti di trattamento acque reflue, la tecnologia di desolfurazione di riferimento sia basata sull'adsorbimento da carboni attivi. Questa scelta, condivisa anche nell'articolo di Coppola e Papurello⁸⁶ è dovuta principalmente ai costi e alla facilità di applicazione e manutenzione di tali tecnologie.

Su questi presupposti e sulle riflessioni effettuate circa i contaminanti presenti all'interno del biogas di A.C.D.A., è possibile affermare che la soluzione di desolfurazione più consona per l'installazione di SOFC, sia l'utilizzo di filtri a carboni attivi.

⁸⁶ Coppola, Giovanni, and Davide Papurello. 2019. "Biogas Cleaning: Activated Carbon Regeneration for H2S Removal" *Clean Technologies* 1, no. 1: 40-57. <https://doi.org/10.3390/cleantechnol1010004>

Dimensionamento dell'impianto

Fabbisogno energetico del sito.

Il depuratore di Cuneo, come affrontato nei capitoli precedenti, è caratterizzato da un consumo annuale di circa 5.000.000 kWh/anno, con un elevato carico di base costante sulle 24 ore giornaliere. Su queste basi, si può affermare che l'utilizzo di cogeneratori ad elevata efficienza sia una soluzione efficace per valorizzare il biogas prodotto all'interno del depuratore volto a coprire parte dei consumi del sito.

Dal punto di vista termico, i consumi dell'impianto sono dovuti principalmente al sostentamento del processo di digestione anaerobica e al riscaldamento degli uffici. La domanda termica dell'impianto è deducibile direttamente dalla bollettazione del 2022, in quanto il mancato funzionamento dei cogeneratori ha portato alla copertura del fabbisogno termico mediante l'assorbimento di gas metano da rete. Di seguito è riportata una tabella che raccoglie il fabbisogno energetico elettrico e termico del sito analizzato.

Fabbisogno energetico annuale	[kWh/anno]
Elettrico	4.993.748
Termico	1.027.000

Dimensionamento

Per procedere al dimensionamento dell'impianto è innanzitutto necessario – partendo dalla disponibilità di biogas – arrivare a conoscere la potenza elettrica massima “estraibile” dallo stack, in modo tale da poterla confrontare con i modelli di SOFC disponibili sul mercato e, infine, definire la taglia effettiva dell'impianto. Per farlo, è possibile partire dal ricavare la portata di metano in entrata all'anodo, moltiplicando la portata volumetrica del biogas per la percentuale di metano presente all'interno della miscela.

$$\dot{V}_{CH_4} = 0.65 \cdot \dot{V}_{biogas}$$

Attraverso la densità del metano ed il suo peso molecolare, è possibile convertire la portata volumetrica in portata molare.

$$\dot{n}_{CH_4} = \rho \cdot \dot{V}_{biogas} \cdot M.M.$$

Dove ρ e MM sono rispettivamente la densità e la massa molecolare del biogas. A questo punto, mediante la Legge di Faraday, è possibile ricavare la corrente producibile dallo stack.

$$I = \dot{n}_{CH_4} \cdot z \cdot F$$

Dove z è il numero di elettroni coinvolti nella reazione di ossidazione, F è la costante di Faraday. Considerando il voltaggio di funzionamento delle celle pari a 0,80 V, la potenza elettrica lorda producibile risulta essere di circa 200 kW:

$$W_{El_{gross}} = V_{op} \cdot I = 201.808 \text{ W} \approx 200 \text{ kW}$$

Su questo dato è possibile dimensionare approssimativamente la taglia dell'impianto. Vista la potenza elettrica, è possibile scartare a priori il prodotto proposto da Bloom Energy (300 kW) e gli impianti più piccoli, destinati all'utilizzo domestico.

A questo punto, le possibili case produttrici rimangono BOSCH, con un impianto pilota da 100 kW e Convion, con i moduli C60 da 60 kW. Tuttavia, il prodotto di BOSCH non è ancora disponibile in commercio. Convion risulta quindi essere – come per il progetto DEMOSOFC – il produttore più affine alle necessità di un impianto SOFC di media scala implementato in un depuratore. Di seguito si riportano i dettagli della scheda tecnica del prodotto⁸⁷.

⁸⁷ https://convion.fi/wp/wp-content/uploads/2023/09/Convion_C60_brochure_2023.pdf

Electric output	60	kW net-AC*
Electrical efficiency	60	% (LHV)*
Thermal output**	24	kW (LHV, exhaust cooled to 55°C)*
Total efficiency	84	% (LHV) (exhaust cooled to 55°C)*
Range of electric output	60–30	kW (continuous modulation range 100–50%, in island mode, 0–100%)
Electrical efficiency at 50% output	60	% (LHV)*
Installation requirements for rated performance	Elevation <1000 m, -20...+40°C, outdoor installation.	
Electrical connection, capability	3 x 380–440V AC, 50/60Hz, in accordance with local grid code	
Noise level	< 70	dB(A) at 1 m

Water consumption	None	
Fuel supply pressure	4 bar-g (+/- 0.2 bar-g)	
Fuel envelope, LHV	440–850kJ/mol @ 25°C; equivalent to biogas compositions with 55–100%-mol CH ₄ with CO ₂ as a diluent	
Nominal fuel intake	10.7 Nm ³ /h (natural gas, ref. T= 0 °C, p=101,325 kPa)	
Fuel gas cleaning	Built-in gas clean-up system is designed for removing odorants used in natural gas. Maintenance action required at 6-month interval. Applicability of biogas or special gases must be approved by Convion particularly with regard to sulphur, halogens or siloxanes.	
Process air consumption	470–670 Nm ³ /h	
Exhaust gas	200°C, 575 kg/h, dew point 37°C	
Heat recovery connection**	Built-in heat exchanger hardware temperature limit is 120°C, 10 bar-g; actual water temperature shall be lower than the limit.	

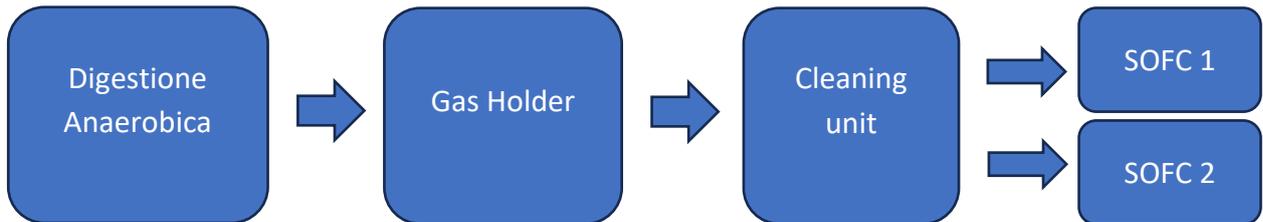
EXHAUST EMISSIONS

Nitrogen oxides, NO_x	≤ 2.6 ppm-v/ ≤0.05 g/kWh (below detection limit)
Sulphur dioxide, SO₂	≤ 3 ppm-v/ ≤0.07 g/kWh (below detection limit), sulphur removed from fuel before use
Carbon monoxide, CO	≤ 1.7 ppm-v/ ≤0.02 g/kWh (below detection limit)
Particulates (PM)	Negligible
Volatile organic compounds	Negligible
Carbon dioxide, CO₂	330 kg/MWh _e

SYSTEM SIZE AND WEIGHT

Height	~2330 mm
Length	~2780 mm
Width	~2090 mm
Weight	~5900 kg

Su queste basi, Azienda Cuneese dell'Acqua S.p.A. intende installare due moduli da 60 kW prodotti da Convion, per una potenza totale di 120 kW. Tale scelta è dettata anche dalla disponibilità di biogas all'interno del depuratore. Infatti, il digestore assicura una produzione media di biogas pari a 49 m³/h, la quale viene immagazzinata in un gas holder di 900 m³. Da qui, il biogas viene condotto ai cogeneratori e quello in eccesso viene bruciato da una torcia.



Da scheda tecnica, i moduli C60 hanno un consumo medio orario di 10.7 m³/h di metano. La richiesta totale dell'impianto sarà dunque di 21.7 m³/h di metano, che corrispondono ad un rateo di consumo di biogas pari a 32.9 m³/h. Considerando un funzionamento costante delle SOFC al 100% della loro potenza, si ha un autoconsumo del biogas pari al 67%. Questo dato è variabile in base alla stagione ed alle condizioni atmosferiche, che possono influenzare in modo massiccio la produzione di biogas.

$$i_{AC} = \frac{\dot{C}_{biogas}}{\dot{P}_{biogas}} \quad [\%]$$

Dove \dot{C}_{biogas} è il rateo di consumo orario del biogas e \dot{P}_{biogas} la produzione media oraria. In questo modo, le SOFC avranno biogas a sufficienza per garantire un funzionamento costante durante l'anno, massimizzando il capacity factor. Per l'analisi della producibilità, si suppone un'efficienza costante dell'impianto, esprimibile come la somma dell'efficienza elettrica e termica.

$$\eta_{TOT} = \eta_{el} + \eta_{th}$$

Utilizzando i dati della scheda tecnica, sulla base dell'ipotesi effettuata, si può ottenere l'efficienza termica dell'impianto come:

$$\eta_{th} = \eta_{TOT} - \eta_{el}$$

La potenza termica producibile è quindi valutabile come segue:

$$\dot{Q}_{th} = W_{el} \cdot \frac{\eta_{th}}{\eta_{el}}$$

Il volume del gas holder assicura una riserva costante di carburante in grado di garantire il funzionamento delle SOFC anche nei momenti in cui le condizioni atmosferiche penalizzano la produzione di biogas. Ipotizzando di fare funzionare a pieno carico le celle a combustibile, queste potrebbero coprire circa 8000 ore di funzionamento l'anno. Modulando, invece, la potenza delle SOFC al 75% quando c'è meno disponibilità di biogas è possibile mantenere sempre in funzione le celle a combustibile, massimizzando il capacity factor. Con le seguenti formule è possibile ricavare l'energia prodotta, la quale verrebbe totalmente auto-consumata dalle varie utenze del depuratore.

$$E_{th} = \sum_{i=1}^{8760} \dot{Q}_{th,i} \cdot h_i \quad [kWh]$$

$$E_{el} = \sum_{i=1}^{8760} W_{el,i} \cdot h_i \quad [kWh]$$

Il capacity factor è ottenuto come il rapporto tra l'energia elettrica prodotta durante l'anno e l'energia elettrica potenzialmente producibile:

$$C.F. = \frac{E_{El}}{120 \text{ kW} \cdot 8760 \text{ h}}$$

Inquinanti

Conoscendo la produzione di energia, è possibile stimare le emissioni in termini di CO₂ e ossidi di azoto NO_x, ricorrendo ai dati della scheda tecnica del prodotto. Infatti, le emissioni di ossidi di azoto variano a seconda della produzione di energia elettrica, in base alla seguente equazione:

$$\dot{m}_{NO_x} = NO_x \cdot E_{el} \quad [g]$$

Il funzionamento delle SOFC determina un'emissione di 330 kg di CO_2 per ogni MWh di energia prodotta. Le emissioni di diossido di carbonio determinate dal funzionamento delle SOFC sono ottenibili come segue:

$$m_{CO_2} = CO_2 \cdot E_{el} \text{ [kg/anno]}$$

Da scheda tecnica non è prevista l'emissione di ossidi di zolfo, in quanto si suppone che vengano eliminati nella fase di *cleaning* del biogas, a monte delle celle a combustibile. Di seguito si riporta una tabella con i risultati.

Energia elettrica	1.033.200	kWh/anno
Energia termica	413.280	kWh/anno
Capacity factor	98	%
Emissioni di NOx	51.66	kg/anno
Emissioni di CO2	341	t/anno

Analisi economica.

Nel seguente paragrafo è riportata una analisi economica relativa ai costi di installazione e operazione dell'impianto. L'analisi è basata su un periodo di 20 anni, con una durata della vita dello stack pari a 5 anni, come da scheda tecnica.

Per sviluppare l'analisi economica, è necessario stabilire il costo totale dell'investimento (CAPEX) e i costi operativi e di manutenzione (OPEX). Successivamente è possibile, attraverso il calcolo del flusso di cassa, stabilire i tempi di ritorno dell'impianto. L'energia prodotta dall'impianto – sia termica sia elettrica – possono essere considerate come completamente autoconsumate.

CAPEX

Il capex è composto da tutti i costi riguardanti l'investimento iniziale necessario per la realizzazione dell'impianto. Come analizzato nello studio di Accurso et al.⁸⁸, tali costi possono essere suddivisi in costo dello stack (k_{stack}), costo relativo all'esecutrice dei lavori ($k_{C\&I}$) e il profitto dell'azienda che si occupa della progettazione (k_{profit}). Inoltre, devono essere considerati i costi relativi all'adeguamento infrastrutturale dell'impianto, che consistono nel prezzo dello scambiatore di calore e a quello del sistema di pulizia del biogas (k_{BoP}).

$$CAPEX = k_{stack} + k_{C\&I} + k_{profit} + k_{BoP} \quad [€]$$

I costi relativi alle SOFC possono essere considerati pari a 8.000 €/kW, secondo un'indagine del progetto qSOFC⁸⁹. A tale prezzo bisogna sommare i costi di installazione ($k_{C\&I}$), stimabili attorno a € 100.000 per un impianto di 120 kW. Per quanto riguarda l'apparato di *cleaning* del biogas, è possibile stimarne il costo attraverso i dati raccolti dal laboratorio nazionale di Argonne⁹⁰, con un

⁸⁸ Installation of fuel cell-based cogeneration systems in the commercial and retail sector: assessment in the framework of the COMSOS project.

⁸⁹ "Survey of mass-manufacturing market and product/process uptakers", Deliverable 5.2, qSOFC project, Horizon 2020.

⁹⁰ Argonne National Laboratory, Gas Clean-Up for Fuel Cell Application Workshop, (2014) 1–32.

prezzo medio al kW di potenza installata pari a 1000 €/kW. Dallo stesso studio è possibile dedurre il costo dello scambiatore di calore, attraverso la relazione:

$$C_1 = C_0 \cdot \left(\frac{S_1}{S_0}\right)^n$$

Dove C_0 è il costo noto di uno scambiatore di calore da 90 kWth ed n è un fattore di scala pari a 0,7. I costi relativi alla progettazione sono convenzionalmente stimabili come il 10% del CAPEX, come riportato anche da Accurso et al. Di seguito è riportata una tabella riassuntiva dei costi iniziali.

Voce di costo	Costo	u.m.
k_{stack}	1.437.600	€
k_{BoP}	152.000	€
k_{profit}	150.000	€
$k_{C\&I}$	100.000	€
CAPEX	1.362.600	€

OPEX

Oltre al costo iniziale dell'investimento, è necessario tenere traccia di tutti i costi accessori legati all'operatività dell'impianto, a partire dalla vita utile delle celle a combustibile. Per quest'ultima voce di costo, come già accennato, è considerata una vita utile di 5 anni, dopo la quale dovrà essere cambiato lo stack (C_{stack}). Questa spesa può essere approssimata come il 45% del costo delle SOFC, secondo quanto studiato nel progetto Comsos⁹¹. Secondo quanto riportato nello studio di

⁹¹ ComSOS, 2018. Commercial scale SOFC systems. <https://www.comsos.eu/>. (Accessed 5 May 2022).

Caramanico et al.⁹² i costi di oneri e manutenzione possono essere considerati pari all'1% del CAPEX. Inoltre, deve essere preso in considerazione il costo relativo alla sostituzione dei carboni attivi del sistema di *cleaning*, che può essere stimato pari a 0,01 €/kWh⁹³. Di seguito viene riportata una tabella che raccoglie tutte le spese operative dell'impianto.

Voce di costo	Costo	u.m.
$C_{O\&M}$	18.906	€
$C_{cleaning}$	10.332	€
C_{stack}	432.000	€ (ogni 5 anni)

Flusso di cassa

Il flusso di cassa dell'investimento è calcolabile come differenza tra ricavi e OPEX:

$$CF = R - OPEX$$

Dove i ricavi sono calcolabili come segue:

$$R = R_{el} + R_{th} \quad [€/anno]$$

In cui:

⁹² Caramanico, Niccolò, Giuseppe Di Florio, Maria Camilla Baratto, Viviana Cigolotti, Riccardo Basosi, and Elena Busi. 2021. "Economic Analysis of Hydrogen Household Energy Systems Including Incentives on Energy Communities and Externalities: A Case Study in Italy" *Energies* 14, no. 18: 5847. <https://doi.org/10.3390/en14185847>

⁹³ Argonne National Laboratory, *Gas Clean-Up for Fuel Cell Application Workshop*, (2014) 1–32.

$$R_{el} = c_{el} \cdot E_{el} \quad [€/anno]$$

$$R_{th} = c_{gas} \cdot E_{th} \quad [€/anno]$$

Dove c_{el} e c_{gas} sono rispettivamente i costi di approvvigionamento di energia elettrica e gas.

All'interno della valutazione economica è stato considerato un *depreciation rate* su dieci anni, considerando di avere un fattore di deprezzamento medio uguale per tutti i componenti dell'impianto. Successivamente, sono state calcolate le tasse relative all'imposta sul reddito delle società (IRES)⁹⁴ come segue:

$$tax = 24\% (ricavi - costi - dep.rate)$$

Su queste basi è possibile calcolare la cumulata del flusso di cassa rispetto alla vita utile dell'impianto, considerando un arco di tempo pari a 20 anni ed un tasso di sconto pari al 4%.

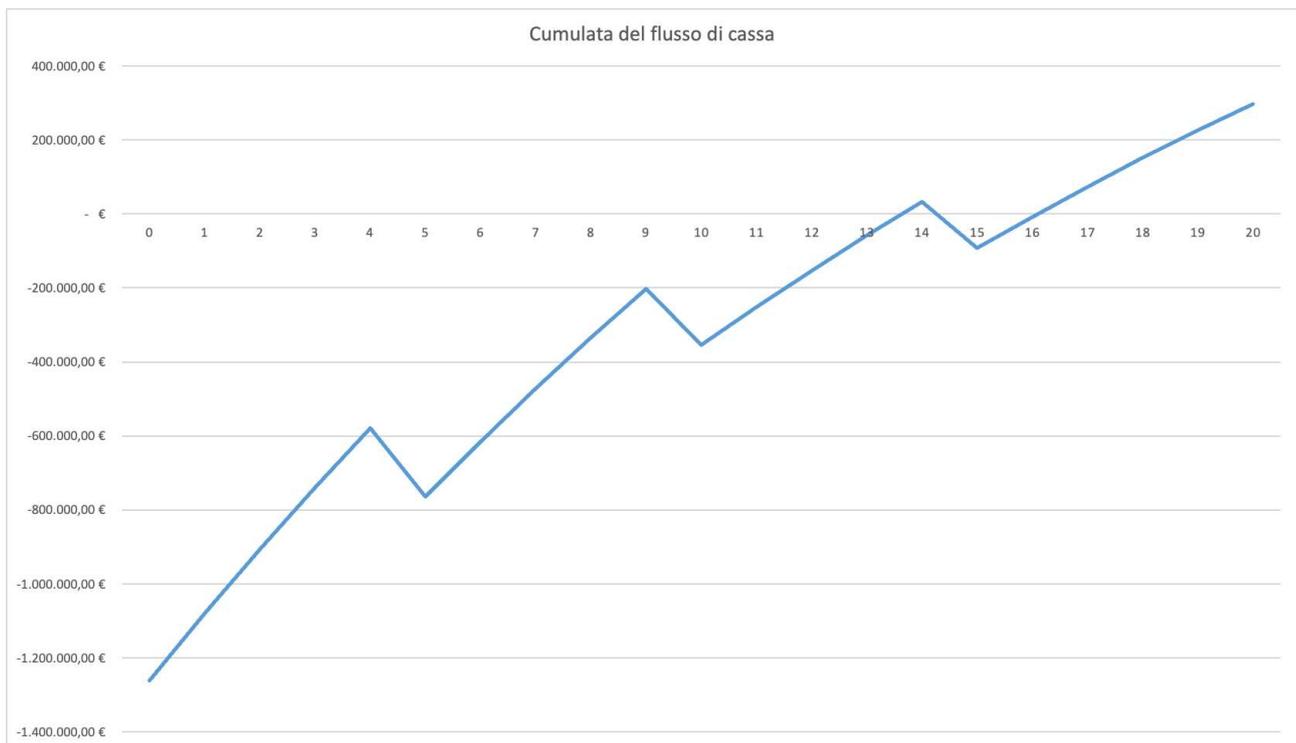


FIGURE 1 - FLUSSO DI CASSA ATTUALIZZATO

⁹⁴ <https://www.agenziaentrate.gov.it/portale/imposta-sui-redditi-societa-ires/infogen-imposta-sui-redditi-societa-ires>

Il tempo di ritorno dell'investimento risulta essere pari a 16 anni, mentre il valore attuale netto dell'impianto al ventesimo anno è di € 213.000.

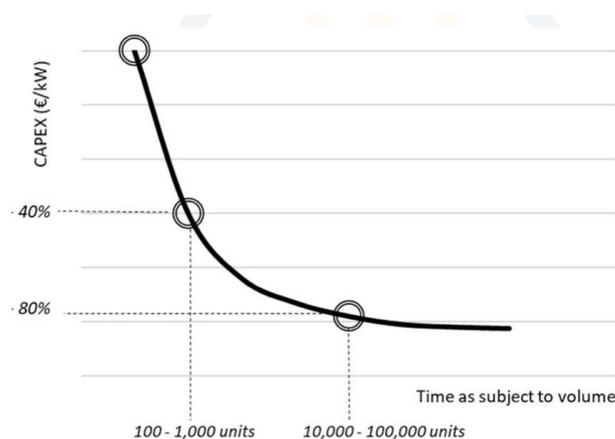
Conclusioni

Nel presente lavoro è stata sviluppata un'analisi tecnico-economica per l'installazione di un impianto a celle a combustibile ad ossidi solidi all'interno della linea biogas del depuratore di Cuneo, di Azienda Cuneese dell'Acqua.

Come trattato nei capitoli precedenti, le celle a combustibile ad ossidi solidi possono giocare un ruolo fondamentale all'interno della transizione energetica grazie ai numerosi vantaggi che offrono, in particolare, in termini di efficienza e scalabilità. Come evidenziato, ad esempio, dai risultati dal progetto DEMOSOFC, le SOFC risultano essere estremamente competitive dal punto di vista emissivo: infatti, le reazioni elettrochimiche permettono la produzione di energia senza combustione, evitando di fatto la formazione di ossidi di azoto, ossidi di zolfo e particolato. Sotto questo punto di vista, produrre energia attraverso SOFC all'interno di impianti di trattamento acque reflue rappresenta un virtuoso esempio di gestione circolare delle risorse.

Purtroppo, però, le celle a combustibile ad ossidi solidi risultano essere, ad oggi, ancora molto costose per applicazioni di media taglia, rendendo l'investimento necessario meno appetibile anche rispetto alla vita media dell'impianto. Su questo aspetto, gli studi di Berger et al. dimostrano il grande potenziale in termini di riduzione dei costi nel momento in cui si raggiungesse la produzione di SOFC venisse standardizzata e automatizzata. Inoltre, un altro aspetto fondamentale è il volume della produzione: nel grafico si può notare come una produzione da 100 a 1000 pezzi possa condurre ad una riduzione dei costi del 40%, mentre un volume di produzione tra 10.000 e 100.000 unità può potenzialmente condurre ad un abbattimento dell'80% del costo di produzione.⁹⁵

⁹⁵ Manufacturing cost analysis fuel cell systems; Battelle Memorial Institute, Advancing Europe's energy systems, stationary fuel cells in distributed generation; Roland Berger



Il raggiungimento di una tale riduzione dei costi determinerebbe un sostanzioso vantaggio sotto l'aspetto dell'appetibilità economica dell'investimento, permettendo la crescita del mercato delle celle a combustibile in tutto il mondo.

Riferimenti

1. ¹ Saadabadi, S. Ali, Thallam Thattai, Aditya, Fan, Liyuan, Lindeboom, Ralph E.F., Spanjers, Henri, Aravind, P.V. (2019). "Solid oxide fuel cells fuelled with biogas: potential and constraints." *Renewable Energy*, 134, 194-214. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960148118313478>
2. "Survey of mass-manufacturing market and product/process uptakers", Deliverable 5.2, qSOFC project, Horizon 2020.
3. Adhena Ayaliew Werkneh, Biogas impurities: environmental and health implications, removal technologies and future perspectives, *Heliyon*, Volume 8, Issue 10, 2022, e10929, ISSN 2405-8440, <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2022.e10929>.

4. Andrea Lanzini, Hossein Madi, Vitaliano Chiodo, Davide Papurello, Susanna Maisano, Massimo Santarelli, Jan Van herle, Dealing with fuel contaminants in biogas-fed solid oxide fuel cell (SOFC) and molten carbonate fuel cell (MCFC) plants: Degradation of catalytic and electro-catalytic active surfaces and related gas purification methods, *Progress in Energy and Combustion Science*, Volume 61, 2017, Pages 150-188, ISSN 0360-1285, <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2017.04.002>.
5. Andrea Lanzini, Hossein Madi, Vitaliano Chiodo, Davide Papurello, Susanna Maisano, Massimo Santarelli, Jan Van herle, Dealing with fuel contaminants in biogas-fed solid oxide fuel cell (SOFC) and molten carbonate fuel cell (MCFC) plants: Degradation of catalytic and electro-catalytic active surfaces and related gas purification methods, *Progress in Energy and Combustion Science*, Volume 61, 2017, Pages 150-188, ISSN 0360-1285, <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2017.04.002>.
6. Andrés Carranza-Abaid, Ricardo R. Wanderley, Hanna K. Knuutila, Jana Poplsteinova Jakobsen, Analysis and selection of optimal solvent-based technologies for biogas upgrading, *Fuel*, Volume 303, 2021, 121327, ISSN 0016-2361, <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.121327>.
7. Argonne National Laboratory, *Gas Clean-Up for Fuel Cell Application Workshop*, (2014) 1–32.
8. Argonne National Laboratory, *Gas Clean-Up for Fuel Cell Application Workshop*, (2014) 1–32.
9. Ayub Golmakani, Seyed Ali Nabavi, Basil Wadi, Vasilije Manovic, Advances, challenges, and perspectives of biogas cleaning, upgrading, and utilisation, *Fuel*, Volume 317, 2022, 12308, ISSN 0016-2361, <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.123085>.
10. Bhajani, Shilpa S.. "Review: Factors Affecting Biogas Production." *International Journal for Research in Applied Science and Engineering Technology* (2022)
11. Bo Yang, Yulin Li, Jiale Li, Hongchun Shu, Xinyu Zhao, Yaxing Ren and Qiang Li, Comprehensive summary of solid oxide fuel cell control: a state-of-the-art review, Warwick Research Archive Portal. <http://wrap.warwick.ac.uk/170275/>
12. Bocci, Enrico & Di Carlo, Andrea & McPhail, Stephen & Gallucci, Katia & Foscolo, P.U. & Moneti, M. & Villarini, Mauro & Carlini, Maurizio. (2014). Biomass to fuel cells state of the art: A review of the most innovative technology solutions. *International Journal of Hydrogen Energy*. 39. 21876-21895. [10.1016/j.ijhydene.2014.09.022](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.09.022).
13. Caramanico, Niccolò, Giuseppe Di Florio, Maria Camilla Baratto, Viviana Cigolotti, Riccardo Basosi, and Elena Busi. 2021. "Economic Analysis of Hydrogen Household Energy Systems Including Incentives on Energy Communities and Externalities: A Case Study in Italy" *Energies* 14, no. 18: 5847. <https://doi.org/10.3390/en14185847>
14. Cioabla, A.E., Ionel, I., Dumitrel, GA. et al. Comparative study on factors affecting anaerobic digestion of agricultural vegetal residues. *Biotechnol Biofuels* 5, 39 (2012). <https://doi.org/10.1186/1754-6834-5-39>
15. ComSos, 2018. Commercial scale SOFC systems. <https://www.comsos.eu/>. (Accessed 5 May 2022).
16. Coppola, Giovanni, and Davide Papurello. 2019. "Biogas Cleaning: Activated Carbon Regeneration for H₂S Removal" *Clean Technologies* 1, no. 1: 40-57. <https://doi.org/10.3390/cleantechnol1010004>

17. DEMOSOFC D2.3 Survey of commercial biogas cleaning systems http://www.demosofc.eu/?page_id=351
18. Demonstration of large SOFC system fed by biogas from WWTP, D2.1 Energy Planning of the DEMO
19. Dionissios D. Papadias, Shabbir Ahmed, Romesh Kumar, Fuel quality issues with biogas energy – An economic analysis for a stationary fuel cell system, *Energy*, Volume 44, Issue 1, 2012, Pages 257-277, ISSN 0360-5442, <https://doi.org/10.1016/j.energy.2012.06.031>
20. Dr. P. Ferreira-Aparicio paloma.ferreira@ciemat.es, M. J. Benito & J. L. Sanz (2005) New Trends in Reforming Technologies: from Hydrogen Industrial Plants to Multifuel Microreformers, *Catalysis Reviews*, 47:4, 491-588, DOI: 10.1080/01614940500364958
21. Dwivedi S, Solid oxide fuel cell: Materials for anode, cathode and electrolyte, *International Journal of Hydrogen Energy*, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.11.234>
22. Francisco Manuel Baena-Moreno, Luz M. Gallego, Fernando Vega, Benito Navarrete, Chapter 7 - Cryogenic techniques: an innovative approach for biogas upgrading, *Emerging Technologies and Biological Systems for Biogas Upgrading*, Academic Press, 2021, Pages 159-186, ISBN 9780128228081, <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-822808-1.00007-6>.
23. Giacomo Tamburrano, Davide Pumiglia, Andrea Monforti Ferrario, Francesca Santoni, Domenico Borello, Analysis of the performances of a solid oxide fuel cell fed by biogas in different plant configurations: An integrated experimental and simulative approach, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2024.
24. Goula G, Kiousis V, Nalbandian L, Yentekakis IV. Catalytic and electrocatalytic behavior of Ni- based cermet anodes under internal dry reforming of CH₄ + CO₂ mixtures in SOFCs. *Solid State Ionics*. 2006;177:2119-2 123. doi:10.1016/j.ssi.2006.03.040
25. Hossein Madi, Andrea Lanzini, Stefan Diethelm, Davide Papurello, Jan Van herle, Matteo Lualdi, Jørgen Gutzon Larsen, Massimo Santarelli, Solid oxide fuel cell anode degradation by the effect of siloxanes, *Journal of Power Sources*, Volume 279, 2015, Pages 460-471, ISSN 0378-7753, <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.01.053>.
26. Hossein Madi, Andrea Lanzini, Stefan Diethelm, Davide Papurello, Jan Van herle, Matteo Lualdi, Jørgen Gutzon Larsen, Massimo Santarelli, Solid oxide fuel cell anode degradation by the effect of siloxanes, *Journal of Power Sources*, Volume 279, 2015, Pages 460-471, ISSN 0378-7753, <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.01.053>.
27. http://www.arpa.piemonte.it/export//bollettini/bollettino_idromensile/20221202.pdf
28. <http://www.demosofc.eu/wp-content/uploads/2017/10/D4.6>
29. https://convion.fi/wp/wp-content/uploads/2023/09/Convion_C60_brochure_2023.pdf
30. https://eur-lex.europa.eu/legal-content/IT/TXT/PDF/?uri=OJ:L_202302413
31. <https://unesdoc.unesco.org/ark:/48223/pf0000384819>

32. <https://www.agenziaentrate.gov.it/portale/imposta-sui-redditi-societa-ires/infogen-imposta-sui-redditi-societa-ires>
33. <https://www.eea.europa.eu/en/analysis/indicators/use-of-freshwater-resources-in-europe-1>
34. <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/solid-oxide-fuel-cells-market>
35. <https://www.isprambiente.gov.it/it/pubblicazioni/rapporti/il-metano-nell2019inventario-nazionale-delle-emissioni-di-gas-serra-l2019italia-e-il-global-methane-pledge>.
36. <https://www.mordorintelligence.com/industry-reports/global-solid-oxide-fuel-cells-market-industry>
37. <https://www.treccani.it/enciclopedia/adsorbimento#:~:text=Fenomeno%20in%20virtu%20del%20quale,%2C%20delle%20fratture%20ecc.>
38. Hubert, M., Laurencin, J., Cloetens, P., Morel, B., Montinaro, D., & Lefebvre-Joud, F. (2018). Impact of Nickel agglomeration on Solid Oxide Cell operated in fuel cell and electrolysis modes. *Journal of Power Sources*. <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0196890422004538>
39. IEA, Biogas production by region and by feedstock type, 2018, IEA, Paris <https://www.iea.org/data-and-statistics/charts/biogas-production-by-region-and-by-feedstock-type-2018>, IEA. Licence: CC BY 4.0
40. Installation of fuel cell-based cogeneration systems in the commercial and retail sector: assessment in the framework of the COMSOS project.
41. Kapoor, R., Ghosh, P., Kumar, M. et al. Evaluation of biogas upgrading technologies and future perspectives: a review. *Environ Sci Pollut Res* 26, 11631–11661 (2019). <https://doi.org/10.1007/s11356-019-04767-1>
42. L. Yang, X. Ge, Chapter Three - Biogas and Syngas Upgrading, *Advances in Bioenergy*, Elsevier, Volume 1, 2016, Pages 125-188, ISSN 2468-0125, ISBN 9780128095225, <https://doi.org/10.1016/bs.aibe.2016.09.003>.
43. Lavoie Jean-Michel, Review on dry reforming of methane, a potentially more environmentally-friendly approach to the increasing natural gas exploitation, *Frontiers in Chemistry*, vol.2, 2014, <https://www.frontiersin.org/articles/10.3389/fchem.2014.00081>, doi=10.3389/fchem.2014.00081
44. Li, Y., Wang, Y., Zhang, X., and Mi, Z. (2008). Thermodynamic analysis of autothermal steam and CO₂ reforming of methane. *Int. J. Hydrogen Energy* 33, 2507–2514. doi: 10.1016/j.ijhydene.2008.02.051
45. Longo, S., Hospido, A., & Mauricio-Iglesias, M. (2013). Energy efficiency in wastewater treatment plants: A framework for benchmarking method selection and application. *Journal of Environmental Management*, 129, 384-393. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301479723014123>

46. M Gandiglio, A Lanzini, A Soto, P Leone, M Santarelli, Enhancing the Energy Efficiency of Wastewater Treatment Plants through Co-digestion and Fuel Cell Systems, *Frontiers in Environmental Science*, 2017
47. Mannina, G., Cosenza, A., & Viviani, G. (2018). Benchmarking of energy consumption in municipal wastewater treatment plants – a survey of over 200 plants in Italy. *Water Science and Technology*, 77(9), 2242-2253. <https://iwaponline.com/wst/article/77/9/2242/38630/Benchmarking-of-energy-consumption-in-municipal>.
48. Manufacturing cost analysis fuel cell systems; Battelle Memorial Institute, Advancing Europe's energy systems, stationary fuel cells in distributed generation; Roland Berger
49. Marocco, P., Gandiglio, M., & Santarelli, M. (2017). Evaluation of the environmental sustainability of SOFC-based cogeneration systems in commercial buildings. *Procedia CIRP*, 61, 703-708. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2352484717302702>
50. Marocco, P., Gandiglio, M., & Santarelli, M. (2022). When SOFC-based cogeneration systems become convenient? A cost-optimal analysis. *Energy Reports*, 8, 8709-8721. <https://doi.org/10.1016/j.egy.2022.06.015>.
51. Marta Gandiglio, Design and operation of an industrial size adsorption-based cleaning system for biogas use in fuel cells, *Energy*, Volume 259, 2022, 124941, ISSN 0360-5442, <https://doi.org/10.1016/j.energy.2022.124941>.
52. Mehrpooya, Mehdi & Ghorbani, Bahram & Manizadeh, Ali, 2020. "Cryogenic biogas upgrading process using solar energy (process integration, development, and energy analysis)," *Energy*, Elsevier, vol. 203(C).
53. Minh, N.Q. (1993). "Science and Technology of Ceramic Fuel Cells." *Journal of the American Ceramic Society*. <https://ceramics.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/j.1151-2916.1993.tb03645>.
54. Molino G, Gandiglio M, Fiorilli S, Lanzini A, Drago D, Papurello D. Design and Performance of an Adsorption Bed with Activated Carbons for Biogas Purification. *Molecules*. 2022; 27(22):7882. <https://doi.org/10.3390/molecules27227882>
55. Muhammad Faheem Hassan, Muhammad Ashraf Sabri, Hammad Fazal, Ainee Hafeez, Nasir Shezad, Murid Hussain, Recent trends in activated carbon fibers production from various precursors and applications— A comparative review, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Volume 145, 2020, 104715, ISSN 0165-2370, <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2019.104715>.
56. Muñoz, R., Meier, L., Diaz, I. et al. A review on the state-of-the-art of physical/chemical and biological technologies for biogas upgrading. *Rev Environ Sci Biotechnol* 14, 727–759 (2015). <https://doi.org/10.1007/s11157-015-9379-1>
57. Nandini Jaiswal, Khagesh Tanwar, Rathod Suman, Devendra Kumar, Shail Upadhyay, Om Parkash, A brief review on ceria based solid electrolytes for solid oxide fuel cells, *Journal of Alloys and Compounds*, Volume 781, 2019, Pages 984-1005, ISSN 0925-8388, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.12.015>.

58. Ofori-Boateng, C & Kwofie, Ebenezer. (2009). Water Scrubbing: A Better Option for Biogas Purification for Effective Storage. *World Appl. Sci. J.* 5.
59. Oluleye, G., Gandiglio, M., & Santarelli, M. (2021). Pathways to commercialisation of biogas fuelled solid oxide fuel cells in European wastewater treatment plants. *Journal of Environmental Management*, 279, 111753. <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0306261920315439>
60. Paglini R, Gandiglio M, Lanzini A. Technologies for Deep Biogas Purification and Use in Zero-Emission Fuel Cells Systems. *Energies*. 2022; 15(10):3551. <https://doi.org/10.3390/en15103551>
61. Performance of strontium- and magnesium-doped lanthanum gallate electrolyte with lanthanum-doped ceria as a buffer layer for IT-SOFCs
62. Piechota G, Igliński B, Buczkowski R. Development of measurement techniques for determination main and hazardous components in biogas utilised for energy purposes. *Energy Convers Manag* 2013;68:219–26. doi:10.1016/j.enconman.2013.01.011.
63. Qie Sun, Hailong Li, Jinying Yan, Longcheng Liu, Zhixin Yu, Xinhai Yu, Selection of appropriate biogas upgrading technology-a review of biogas cleaning, upgrading and utilisation, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Volume 51, 2015, Pages 521-532, ISSN 1364-0321, <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.06.029>.
64. R. Sitthikhankaew, S. Predapitakkun, R. Kiattikomol, S. Pumhiran, S. Assabumrungrat and N. Laosiripojana, "Temperature program adsorption of hydrogen sulfide by NaOH-impregnated activated carbons for hot fuel gas purification," 2011 IEEE Conference on Clean Energy and Technology (CET), Kuala Lumpur, Malaysia, 2011, pp. 384-388, doi: 10.1109/CET.2011.6041502.
65. Ramos, P. "Ceria-based electrolytes with high surface area and improved conductivity for intermediate temperature solid oxide fuel cells." *Journal of Materials Science* 51, 1–23 (2016). <https://link.springer.com/article/10.1007/s10853-016-0350-5>
66. Roslan Noorain, Tomonori Kindaichi, Noriatsu Ozaki, Yoshiteru Aoi, Akiyoshi Ohashi, Integrated biological–physical process for biogas purification effluent treatment, *Journal of Environmental Sciences*, Volume 83, 2019, Pages 110-122, ISSN 1001-0742, <https://doi.org/10.1016/j.jes.2019.02.028>.
67. S. D. Yadav, B. Kumar and S. S. Thipse, "Biogas purification: Producing natural gas quality fuel from biomass for automotive applications," 2013 *International Conference on Energy Efficient Technologies for Sustainability*, Nagercoil, India, 2013, pp. 450-452, doi: 10.1109/ICEETS.2013.6533425.
68. Saadabadi, S. Ali, Thallam Thattai, Aditya, Fan, Liyuan, Lindeboom, Ralph E.F., Spanjers, Henri, Aravind, P.V. (2019). "Solid oxide fuel cells fuelled with biogas: potential and constraints." *Renewable Energy*, 134, 194-214. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960148118313478>
69. Saadabadi, S. Ali, Thallam Thattai, Aditya, Fan, Liyuan, Lindeboom, Ralph E.F., Spanjers, Henri, Aravind, P.V. (2019). "Solid oxide fuel cells fuelled with biogas: potential and constraints." *Renewable Energy*, 134, 194-214. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960148118313478>.

70. Sanaz Zarabi Golkhatmi, Muhammad Imran Asghar, Peter D. Lund, A review on solid oxide fuel cell durability: Latest progress, mechanisms, and study tools, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Volume 161, 2022, <https://doi.org/10.1016/j.rser.2022.112339>.
71. Sarker, M., Ahmed, K., & Ahmed, S. (2020). Electrochemical Evaluation of Nickel Oxide Addition toward Lanthanum Strontium Cobalt Ferrite Cathode for Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cell (IT-SOFCs). *Journal of the Australian Ceramic Society*, 56(4), 1183-1192. <https://link.springer.com/article/10.1007/s41825-020-00029-8>
72. Siqi Gong, Hongyu Zeng, Jin Lin, Yixiang Shi, Qiang Hu, Ningsheng Cai, A robust flat-chip solid oxide fuel cell coupled with catalytic partial oxidation of methane, *Journal of Power Sources*, Volume 402, 2018, Pages 124-132, ISSN 0378-7753, <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.09.017>.
73. Sonja Sechi, Sara Giarola, Andrea Lanzini, Marta Gandiglio, oxide fuel cells for self power generation in wastewater treatment plants, *Journal of Environmental Management*, Volume 279, 2021, 111753, ISSN 0301-4797, <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.111753>. Massimo Santarelli, Gbemi Oluleye, Adam Hawkes, A bottom-up appraisal of the technically installable capacity of biogas-based solid
74. Srinivas, Appari & Janardhanan, Vinod & Bauri, Ranjit & Jayanti, Sreenivas. (2013). Deactivation and regeneration of Ni catalyst during steam reforming of model biogas: An experimental investigation. *Int. J. Hydrogen Energy*. 10.1016/j.ijhydene.2013.10.056.
75. Stefano Longo, Benedetto Mirko d'Antoni, Michael Bongards, Antonio Chaparro, Andreas Cronrath, Francesco Fatone, Juan M. Lema, Miguel Mauricio-Iglesias, Ana Soares, Almudena Hospido, Monitoring and diagnosis of energy consumption in wastewater treatment plants. A state of the art and proposals for improvement, *Applied Energy*, Volume 179, 2016
76. T M Gantina et al 2020 *J. Phys.: Conf. Ser.* 1450 012011
77. Toshiyuki Mori et al 2020 *J. Phys. Energy* 2 031001
78. Trendewicz, A., & Braun, R. (2013). Techno-economic analysis of solid oxide fuel cell-based combined heat and power systems for biogas utilization at wastewater treatment facilities. *Journal of Power Sources*, 243, 155-164. <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S037877531301020X>
79. http://www.demosofc.eu/wp-content/uploads/2017/10/2016_8DEMOSOFC-Deliverable-D2.3.pdf
80. Velmurugan, Sivasubramanian & Deepanraj, Balakrishnan & Jayaraj, Simon. (2014). Biogas Generation through Anaerobic Digestion Process – An Overview. *RESEARCH JOURNAL OF CHEMISTRY AND ENVIRONMENT*. 18. 80-94.
81. Wasajja, Henry, Saadabadi, S. Ali, Illathukandy, Biju, Lindeboom, Ralph E. F. van Lier, Jules. B., Vellayani Aravind, Purushothaman, The effect of H₂S on internal dry reforming in biogas fuelled solid oxide fuel cells. *Energy Science & Engineering*, Vol. 10, <https://doi.org/10.1002/ese3.1021>
82. Water-energy nexus: la parte oscura del ciclo dell'acqua, cambiamenti climatici ed economia circolare

83. World Biogas Association, Biogas: an important energy source, 2019.
84. Y. Takahashi, Y. Shiratori, S. Furuta, K. Sasaki, Thermo-mechanical reliability and catalytic activity of Ni–Zirconia anode supports in internal reforming SOFC running on biogas, *Solid State Ionics*, Volume 225, 2012, Pages 113-117, ISSN 0167-2738, <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2012.03.038>.
85. Yattoo, M.A., Habib, F., Malik, A.H. et al. Solid-oxide fuel cells: A critical review of materials for cell components. *MRS Communications* 13, 378–384 (2023). <https://doi.org/10.1557/s43579-023-00371-0>
86. Yattoo, M.A., Habib, F., Malik, A.H. et al. Solid-oxide fuel cells: A critical review of materials for cell components. *MRS Communications* 13, 378–384 (2023). <https://doi.org/10.1557/s43579-023-00371-0>
87. Yongming Feng, Jinbo Qu, Yuanqing Zhu, Binyang Wu, Yunjin Wu, Zhongxu Xiao, Junting Liu, Progress and prospect of the novel integrated SOFC-ICE hybrid power system: System design, mass and heat integration, system optimization and techno-economic analysis, *Energy Conversion and Management: X*, Volume 18, 2023, 100350, ISSN 2590-1745, <https://doi.org/10.1016/j.ecmx.2023.100350>.
88. Z. Peng-Yu and H. Yan-Ling, "Latest progress in bio-trickling filter technology for the purification of biogas," *2011 International Conference on Electronics, Communications and Control (ICECC)*, Ningbo, China, 2011, pp. 3788-3791, doi: 10.1109/ICECC.2011.6067993.
89. Zhang, W., Wei, J., Yin, F., & Sun, C. (2023). Recent advances in carbon-resistant anodes for solid oxide fuel cells. *Journal of the Australian Ceramic Society*, 56(4), 1183-1192. <https://link.springer.com/article/10.1007/s41825-020-00029-8>
90. Zhang, X., Chan, S. H., Li, G., Ho, H. K., Li, J., & Feng, Z. (2010). A review of integration strategies for solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources*, 195(3), 685-701. <http://pascal-francis.inist.fr/vibad/index.php?action=getRecordDetail&idt=22053425>
91. Zhang, X., Chan, S. H., Li, G., Ho, H. K., Li, J., & Feng, Z. (2020). A comparison of steam reforming concepts in solid oxide fuel cell systems. *Applied Energy*, 264, 114683. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0306261920302609>