POLITECNICO DI TORINO

Laurea Magistrale in Ingegneria Energetica e Nucleare

Tesi di laurea magistrale

Power-to-gas: Metanazione dell'idrogeno gas

Supervisori

Prof. Barbara RUFFINO

Ing. Giuseppe CAMPO

Candidato

Gerardo GIOSA

Dicembre 2021

Sommario

Le fonti di energia rinnovabile (FER) sono illimitate e non inquinanti, le migliori qualità per contenere il riscaldamento globale.
La conversione dell'energia solare, eolica, idroelettrica, geotermica e da biomasse in calore e/o elettricità è l'unico modo per soddisfare la domanda e contemporaneamente prendersi cura del pianeta.

L'inconveniente più grande delle FER è la continua fluttuazione incontrollabile degli agenti atmosferici, causa della difficoltà di regolazione, con la conseguenza di carenza o abbondanza di energia. I sistemi di accumulo di energia sono nati per risolvere questo problema e rendere le FER più flessibili e affidabili.

Power-to-gas (PtG) è una delle molte tecnologie di stoccaggio che possono affrontare questa sfida.
PtG sfrutta la conversione di energia elettrica in energia chimica sotto forma di idrogeno gassoso, che può essere trasformato in metano.
La più grande caratteristica di questa tecnologia è il collegamento con i gasdotti di gas naturale esistenti, che permette di avere enormi capacità di stoccaggio.

La tecnologia di metanazione biologica dell'idrogeno è legata al processo di digestione anaerobica, che vuole riprodurre in un digestore ciò che accade nel sottosuolo: la decomposizione batterica anaerobica della materia organica.

Il biogas derivato da questo processo può diventare biometano dopo la pulizia del biogas e il processo di miglioramento, in modo da poter sostituire il gas naturale.

L'obiettivo di questa tesi è quello di analizzare i prodotti ottenuti dai reattori utilizzati in laboratorio e confrontare i risultati con altri lavori esistenti.

Indice dei contenuti

1 Introduzione 1
1.1 Storia della produzione di biogas 1
1.2 Accettazione sociale della filiera del biogas 3
1.3 Composizione del biogas 4
1.4 Produzione e distribuzione dell'idrogeno 7
1.5 Crescita microbica 9
1.5 Biometanazione in-situ ed ex-situ 12
1.5.1 Reattore a membrana a fibra cava (HFM) 14
1.5.2 Reattore anaerobico a letto di fango psicrofilo (UASB) 16
1.6 Biogas cleaning & biogas upgrading 18
1.6.1 Scrubber ad acqua 19
1.6.2 Scrubber organico 21
1.6.3 Scrubber chimico 22
1.6.4 Adsorbimento a pressione variabile (PSA) 24
1.6.5 Membrana a secco 26
1.6.6 Separazione criogenica 27
2 Biometanazione: test di laboratorio 28
2.1 Reattore completamente miscelato (CSTR) 28
2.2 Trickle bed reactor (TBR) 30
2.3 Campionamento dei reattori 32
2.4 Tasso di evoluzione del metano 34
2.5 Risultati e discussioni 37
3 Analisi dei fanghi 38
3.1 Domanda chimica di ossigeno (COD) 38
3.2 Alcalinità 41
3.3 Ammoniaca 43
4 Conclusioni 45

1 Introduzione

1.1 Storia della produzione di biogas

Alcune ipotesi sulle origini del biogas risalgono a molto tempo fa, quando nel X secolo a.C. in Assiria veniva usato per riscaldare l'acqua del bagno e nell'antica Cina si praticava la digestione anaerobica dei rifiuti solidi.

Da fonti più affidabili i primi digestori furono costruiti in Nuova Zelanda e in India a metà del XIX secolo. Negli anni '70 l'attenzione sulle tecnologie del biogas crebbe a causa dell'aumento dei prezzi del petrolio: il governo cinese favorì l'uso del biogas nelle zone rurali con l'installazione di più di 7 milioni di digestori (Bond et al., 2011). Il biogas è stato prodotto per cucinare e illuminare su piccola scala da impianti domestici autoconsumati.

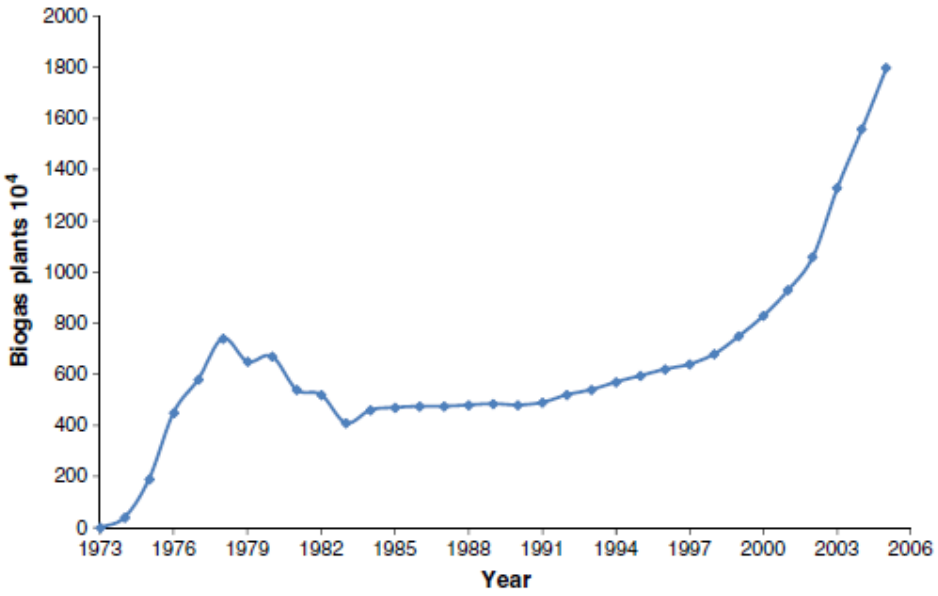


Fig. 1. Number of biogas plants in China (Chen et al., 2010; Zeng et al., 2007).

Tra il 2000 e il 2017 la produzione globale di biogas è cresciuta fortemente. Il leader europeo del settore è la Germania con 9500 impianti di biogas alla fine del 2018, dove il settore del biogas è predominante a causa delle tariffe feed-in: le aziende energetiche sono agevolate ad acquistare elettricità generata da fonti rinnovabili.

L'uso principale del biogas in Germania è nella tecnologia Combined Heat & Power (CHP).

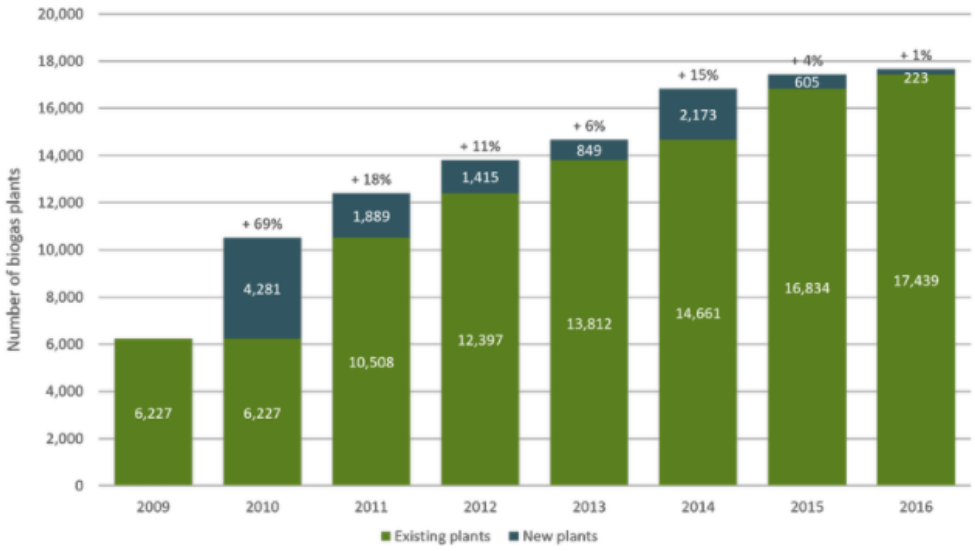
In altri paesi come Svezia, Danimarca e Italia ci si concentra sullo sviluppo del settore del biometano.

La Svezia sostiene il biometano per il settore dei trasporti con esenzioni dalle tasse sul carburante che hanno garantito la competitività con i combustibili fossili.

La strategia della Danimarca è di iniettare il biometano nella rete del gas naturale e poi usarlo nella cogenerazione con sistemi di teleriscaldamento.

L'Italia ha ampliato il suo settore del biogas ma alla fine del 2017 solo uno su 1655 impianti produceva biometano. Tra il 2018 e il 2022 l'espansione del biometano è sostenuta da un fondo di 4,7 miliardi di euro: gli incentivi possono cambiare in base alla materia prima utilizzata.

Evoluzione del numero di impianti di biogas in Europa



Copyright EBA 2018 - Statistical Report 2017.

1.2 Accettazione sociale della filiera del biogas

Come ogni costruzione per produrre energia, l'accettazione sociale dell'opera è importante e spesso difficile da raggiungere, soprattutto per le persone che vivono accanto. Questo limite è chiamato effetto NIMBY (Not In My Back Yard) (Mazzanti et al.,2021).

Le ragioni di questo comportamento sono dovute a due aspetti principali:

- sicurezza del paesaggio
- inadeguatezza del sistema

Il primo aspetto contiene molti fattori come la rovina del paesaggio, l'inquinamento acustico o olfattivo, la diminuzione del valore delle case.

Il secondo aspetto riguarda il rifiuto della gente di capire che un'infrastruttura può essere positiva per l'ambiente a causa della paura o della mancanza di fiducia.

Nonostante il ruolo nelle strategie di mitigazione del cambiamento climatico, anche se il biogas è generalmente considerato una tecnica ecologica per produrre energia, l'opinione pubblica potrebbe opporsi. Per prendere in considerazione questo problema e cercare di risolverlo, gli investitori possono adottare un'analisi empirica basata su tre indagini da sottoporre a un campione di persone. Il primo sondaggio può esaminare la conoscenza della produzione di biogas, il secondo si concentra sui costi e benefici percepiti e il terzo per ottenere dati socio-demografici.

1.3 Composizione del biogas

Il biogas grezzo è una miscela di CH_4 (in concentrazione tra 45% e 65%) e CO_2 (in concentrazione tra 35% e 55%) con tracce di N_2, O_2 e contaminanti (zolfo, silossani, alogeni).
Tuttavia, la composizione precisa dipende dalla materia prima iniziale da cui si ottiene il biogas.
Le materie prime di partenza possono essere di cinque tipi:

1) Rifiuti di discarica valorizzabili
2) Frazione organica dei rifiuti solidi urbani
3) Rifiuti agricoli (letame, colture)
4) Fanghi dell'impianto di trattamento delle acque reflue
5) altro (colture dedicate)

Il biogas è prodotto attraverso un processo attivato da microrganismi contenuti nella biomassa.
Normalmente, i batteri anaerobi non sono contenuti nella biomassa. Essa deve essere inoculata con un inoculo, un substrato dove i batteri anaerobi sono già presenti.
Tale processo può essere suddiviso in quattro sottoprocessi:

a) Idrolisi
b) Acidogenesi
c) Acetogenesi
d) Metanogenesi

L'idrolisi è un processo in cui le macromolecole (carboidrati, proteine, lipidi) sono scisse in monomeri attraverso una reazione con H_2O attivata dai batteri.
L'acidogenesi è il processo in cui i monomeri sono scissi in catene medie di acidi (C_2 - C_5), alcoli, CO_2 e H_2.

L'acetogenesi è il processo in cui i prodotti della reazione precedente (acidi + alcoli) vengono fatti reagire con H_2O in presenza di batteri per ottenere acido acetico.

La metanogenesi ha due percorsi:

- Metanogenesi acetoclastica in cui l'acido acetico si trasforma in metano e anidride carbonica in presenza di basse quantità di ossigeno:

$$CH_3COOH \rightarrow CH_4 + CO_2 \quad \Delta\bar{g} = -31\ {}^{kJ}/_{mol}$$

Il processo totale può richiedere fino a 18/24 giorni per degradare completamente le macromolecole in molecole elementari.

- Metanogenesi idrogenotrofa basata su una reazione redox tra idrogeno e biossido di carbonio:

$$4H_2 + CO_2 \rightarrow CH_4 + 2H_2O \qquad \Delta\bar{g} = -135\ {}^{kJ}/_{mol}$$

La qualità del biogas può essere misurata da:

- Tasso di produzione di CH_4
- Quantità di contaminanti

Lo zolfo è molto critico per due motivi: è molto costoso da rimuovere ed è il contaminante con un *breakthrough time* più basso, cioè il lasso di tempo che lo zolfo impiega per rendere il sistema di pulizia incapace di rimuovere ulteriore zolfo. Questo significa che un rilevatore di zolfo è sufficiente, poiché se lo zolfo inizia a non essere rimosso, di sicuro gli altri contaminanti non hanno ancora iniziato a non essere rimossi.

I silossani sono estremamente pericolosi perché producono residui vetrosi, problematici per le camere di combustione, scambiatori di calore, celle a combustibile e qualsiasi dispositivo in cui i processi catalitici sono fondamentali (reattori chimici ed elettrochimici).

1.4 Produzione e distribuzione dell'idrogeno

Power-to-Gas si basa sull'uso dell'idrogeno prodotto per elettrolisi dall'elettricità proveniente da fonti rinnovabili come gli impianti fotovoltaici ed eolici. L'elettricità che questi impianti producono può essere utilizzata per i consumi di sistemi industriali o soddisfare il fabbisogno energetico dei condomini. Nel caso in cui ci fosse dell'energia elettrica in esubero, questa potrebbe essere immessa in rete oppure essere utilizzata per scindere, mediante l'utilizzo di un elettrolizzatore, le molecole d'acqua e produrre idrogeno verde utilizzabile come vettore energetico.
Un aspetto critico nella biometanazione dell'idrogeno è la diversa dinamicità tra elettrolisi e metanazione. Tipicamente, l'elettrolisi può essere eseguita più dinamicamente rispetto al funzionamento del reattore di metanazione. Ciò comporta la necessità di stoccare l'idrogeno, facendo lievitare il costo di investimento e anche di esercizio, poiché sono richieste alte pressioni.
L'approvvigionamento di H_2 per la biometanazione è una delle preoccupazioni per quanto riguarda la sostenibilità di questo processo.
La capacità tampone per coprire i picchi di produzione di energia rinnovabile (specialmente eolica e solare) è bassa, mentre il suo ulteriore sviluppo per una maggiore capacità di stoccaggio è ancora troppo costoso.
Inoltre, c'è da considerare il costo del trasporto, che potrebbe essere vicino allo zero se l'idrogeno venisse utilizzato direttamente dove viene prodotto. Tuttavia, se l'idrogeno dovesse essere trasportato per lunghe distanze, i costi di trasmissione e distribuzione potrebbero essere tre volte più grandi del costo della produzione stessa (Birol et al., 2019).
L'idrogeno ha una bassa densità energetica, il che significa che è costoso trasportare H_2 su lunghe distanze.
Sono disponibili diversi tipi di metodi di trasporto dell'H_2, comprese le autocisterne di liquidi criogenici, rimorchi tubolari pressurizzati e gasdotti.
La scelta di trasporto di H_2 varia in base alla distanza e alle quantità di H_2.
Per brevi distanze (fino a 500 km) e piccole quantità, il trasporto di H_2

liquido su camion è l'opzione migliore, mentre gli oleodotti e le navi sono l'opzione potenziale per le lunghe distanze (oltre 1000 km) e il trasporto di grandi quantità di H_2 (Nazir et al. 2020).

1.5 Crescita microbica

La reazione chimica coinvolta in questo processo è la reazione Sabatier:

$$CO_2 + 4H_2 \rightarrow CH_4 + 2H_2O \qquad \Delta H^0 = -165\ kJ/mol$$

I metanogeni autotrofi idrogenotrofi possono convertire i gas reagenti in metano e acqua in una temperatura compresa tra 15 °C e 98 °C, invece della metanazione catalitica che funziona a temperature comprese tra 300:550 °C e pressione elevata.
La cinetica di reazione segue un modello del primo ordine, dove la velocità di idrolisi specifica è funzione della concentrazione del substrato gassoso.
La crescita microbica, per un reattore che deve essere avviato e che non riceve successive alimentazioni, può essere suddivisa in 4 fasi:

1) Fase lag: rappresenta una fase di adattamento in cui i microrganismi possono acclimatarsi nel nuovo ambiente. I microrganismi possono assumere nutrienti e diventare più grandi, ma la crescita della popolazione non è molto significativa.
La durata della fase lag dipende dalle condizioni e dalla specie dei batteri.
2) Fase esponenziale: rappresenta la fase di riproduzione.
Il tempo di generazione è quasi costante per ogni specie microbica.
La velocità di crescita della biomassa dipende solo dalla concentrazione dei microrganismi.
3) Fase stazionaria: la velocità di crescita microbica è zero. La riproduzione e la morte sono in equilibrio.
4) Fase di morte: la popolazione microbica diminuisce perché la velocità di morte supera la velocità di riproduzione.

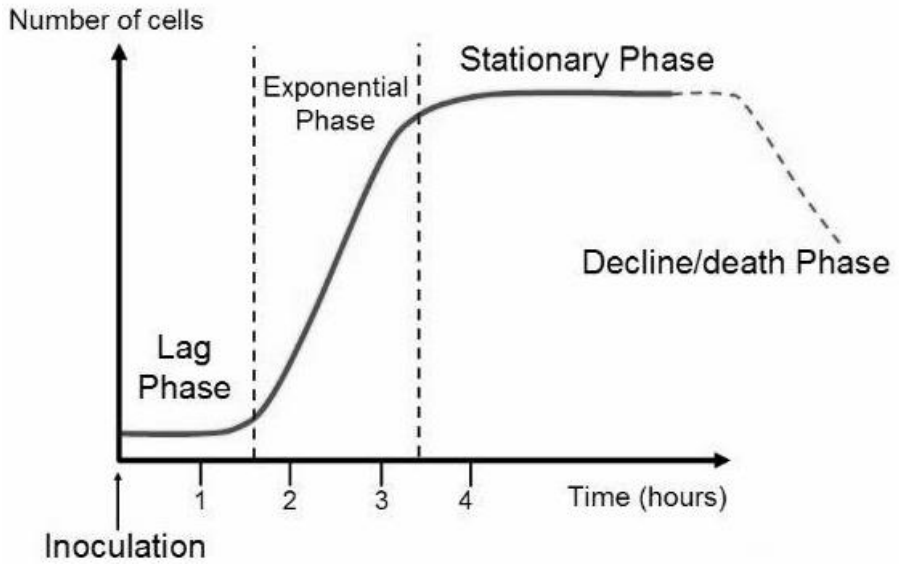


Fig.1: *Growth curve (orbit-biotech)*

Generalmente i fattori che influenzano maggiormente la crescita microbica sono:

a) Temperatura: i microrganismi possono essere classificati secondo la temperatura di lavoro:

NOME	T_{MIN} (°C)	T_{OPT} (°C)	T_{MAX} (°C)
PSICROFILI	-5/+5	12/15	15/20
PSICROTROPI	-5/+5	25/30	30/35
MESOFILI	5/10	30/40	40/47
TERMOFILI	40/45	55/75	60/90

Le prestazioni del reattore e l'efficienza del sistema sono migliori in condizioni termofile.

b) pH: come la temperatura, un pH ottimale è necessario per facilitare la crescita microbica. I valori ottimali sono diversi tra i microrganismi perché dipendono dalle temperature di lavoro descritte sopra. La vita

microbica comporta cambiamenti di pH dovuti al consumo di elementi introdotti nel reattore; quindi, è necessario un controllo periodico del pH.

c) trasferimento di massa gas-liquido: dipende dalla differenza tra la pressione parziale del gas nella fase di gas bulk e la pressione parziale del gas all'interfaccia del liquido, il coefficiente di trasferimento di massa lato liquido e l'area volumetrica di interfaccia.
Le pressioni parziali di gas e liquido sono diverse, perciò la loro differenza funge da forza motrice nel trasferimento di massa per diffusione molecolare.
Il tasso di trasferimento di massa gas-liquido e la capacità di conversione biologica dell'idrogeno sono fattori interconnessi che non sono facilmente separabili. La ragione per cui i metanogeni idrogenotrofi convertono H_2 e CO_2 in CH_4 è per ottenere energia per la divisione cellulare e il mantenimento. Aumenti improvvisi in tasso di trasferimento di massa gas-liquido dell'idrogeno in un reattore di biometanazione può quindi indurre limitazioni cinetiche saturando la capacità di conversione biologica dell'H_2 ma solo transitoriamente, poiché l'aumento della fornitura di idrogeno si traduce in proliferazione metanogenica, quindi in un aumento della capacità di conversione biologica dell'H_2.
La capacità di metanazione di reattori di biometanazione diventa limitata dal tasso di trasferimento di massa gas-liquido di H_2 quando la disponibilità di H_2 disciolto limita l'attività metanogena.

L'uso della metanazione biologica, catalizzata dai metanogeni idrogentotrofi Archea, richiede quindi una attenzione al mantenimento di condizioni di processo come pH, temperatura e concentrazioni di nutrienti adatte all'attività metanogenica per garantire che il processo non venga limitato dalla capacità di conversione biologica dell'idrogeno (Jensen et al., 2021).

1.5 Biometanazione in-situ ed ex-situ

In-situ ed ex-situ sono le due configurazioni di biometanazione sviluppate. La prima integra H_2 nei digestori anaerobici esistenti dove sono presenti metanogeni.
La seconda ha bisogno di un reattore esterno dove vengono inviati CO_2 e H_2.

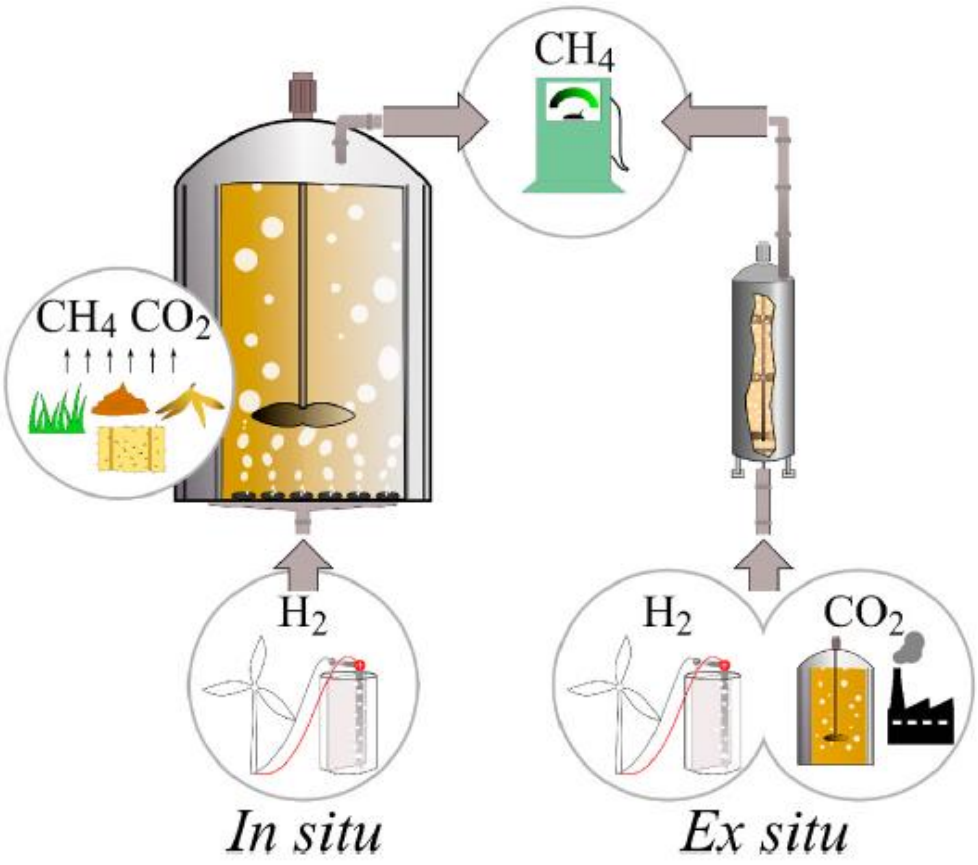


Fig.1: Configurazioni in-situ ed ex-situ (Jensen et al.,2021)

La configurazione in-situ ha il vantaggio tecnologico di richiedere meno costi di investimento aggiuntivi perché non ha bisogno di un reattore separato, ma allo stesso tempo l'iniezione di idrogeno nel digestore può compromettere la degradazione della materia organica: l'aumento della

pressione parziale di H_2 è nota per avere effetti negativi su alcune popolazioni coinvolte nella digestione anaerobica, principalmente batteri idrolitici e batteri acetogenici. Una pressione parziale di idrogeno superiore a 10 Pa potrebbe ridurre la capacità del digestore di degradare gli acidi grassi volatili a causa del perturbato equilibrio termodinamico. Come tale, la dinamica microbica potrebbe essere alterata e l'equilibrio tra metanogenesi e acetogenesi potrebbe essere compromesso, portando a un eccesso di acidificazione e a una ridotta produzione di metano (Ning et al., 2021).
La biometanazione in-situ è molto condizionata dall'introduzione di idrogeno all'interno del digestore perché compromette la fase di acidificazione a causa di una diminuzione dell'anidride carbonica, che comporta una diminuzione dell'effetto tampone del sistema.
La configurazione ex-situ non deve evitare questo limite, quindi è più flessibile e può lavorare con diverse fonti esterne di CO_2 di scarto.
Ha i vantaggi di un maggiore tasso di metano prodotto: la purezza del metano può superare il 95% con una portata di biogas fino a 288 m^3/m^3reattore/giorno contro solo 0,39 m^3/ m^3reattore/giorno nel caso della metanazione in-situ (Deschamps et al., 2021).
Un tasso di trasferimento di massa gas-liquido molto basso limita la disponibilità di H_2 per i metanogeni. Inoltre, una maggiore area di contatto tra liquido e gas è un altro fattore chiave per un'elevata biometanazione in configurazione ex-situ.
Il fattore limitante comune per la metanazione in-situ ed ex-situ è la diffusione efficiente di H_2 nella fase liquida.
Nel reattore in-situ una miscelazione continua comporta la formazione di bolle con conseguente aumento della superficie di interfaccia gas-liquido e dunque una migliore diffusione molecolare.
Nel reattore ex-situ si punta ad utilizzare dei catalizzatori solidi, che partecipano attivamente alla reazione oppure inerti, in modo da aumentare la superficie di interfaccia gas-liquido.

1.5.1 Reattore a membrana a fibra cava (HFM)

Il reattore HFM si basa su fibre cave per realizzare il trasferimento di gas senza bolle.
Il diametro interno e il diametro esterno delle fibre cave sono dell'ordine delle centinaia di μm, consentendo un numero sostanziale di fibre.
Queste caratteristiche permettono alla membrana cava di avere elevate superfici (J. Zhao et al., 2020; L. Zhao et al., 2020).
Quando l'idrogeno entra nelle fibre, la pressione nel filo potrebbe forzare l'idrogeno a penetrare la fase liquida dai minuscoli pori della membrana senza formazione di bolle. Pertanto, il reattore HFM potrebbe aumentare l'efficienza di conversione dell'idrogeno a circa il 98%, che migliora il basso tasso di trasferimento di massa gas-liquido dell'idrogeno.
Nel frattempo, i microbi potrebbero attaccarsi alla membrana esterna per formare biofilm. Alcuni studi di Luo e Angelidaki (Luo and Angelidaki, 2013b) hanno riportato che il biofilm era dannoso per il processo perché bloccava la diffusione di idrogeno nel liquido in una certa misura; esso ha contribuito solo per il 22-36 % al consumo di idrogeno nel processo di formazione di metano.
Questo risultato è in conflitto con un altro studio che utilizzava HFM per la rimozione di acido solfidrico dove solo il biofilm ha promosso l'ossidazione del substrato gassoso. Probabilmente, tale divergenza deriva dai diversi tempi di ritenzione idraulica adottati in questi studi. Quando l'HRT è breve, esistono pochi microrganismi nel sistema e quindi i gas vengono consumati principalmente dai microrganismi attaccati alle fibre. Al contrario, quando l'HRT è relativamente lungo, si favorisce la crescita in immersione.
Oltre all'HRT, anche le diverse intensità di miscelazione influenzano la struttura del biofilm.
Un'alta velocità potrebbe diminuire lo spessore del biofilm.
Tuttavia, un aumento della potenza di miscelazione non è pratico per i digestori a causa dell'aumento dei costi operativi. Inoltre, questo sforzo porta ad un alto tasso di permeazione del gas, che non è adatto alla

conversione di idrogeno (Celmer et al., 2008). Quindi, nel reattore HFM c'è un "trade-off" tra il tempo di ritenzione idraulica e la velocità di agitazione per massimizzare l'efficienza di conversione (Zhao et al., 2021).

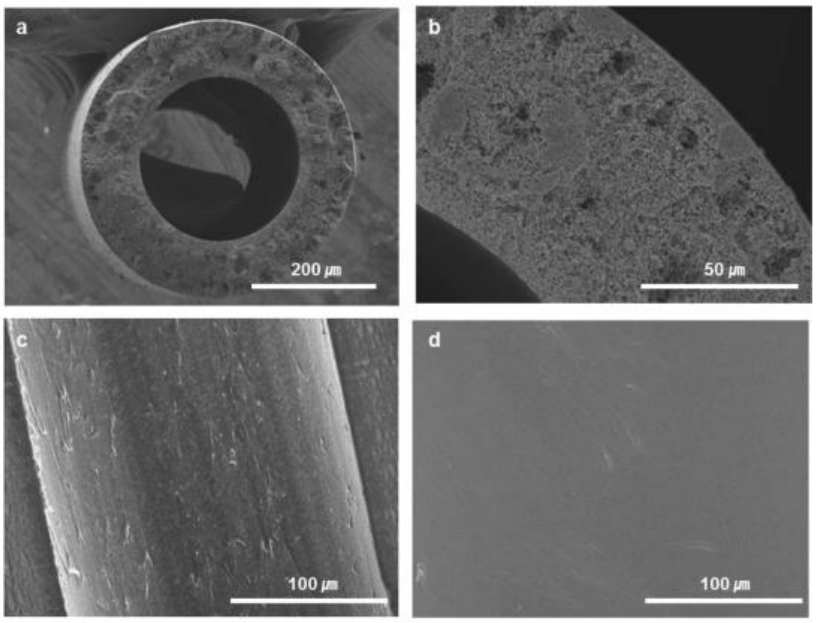


Fig. 1. SEM images of the magnified cross-section (a, b) and inner (c) and outer (d) surfaces of the polysulfone hollow fiber membranes.

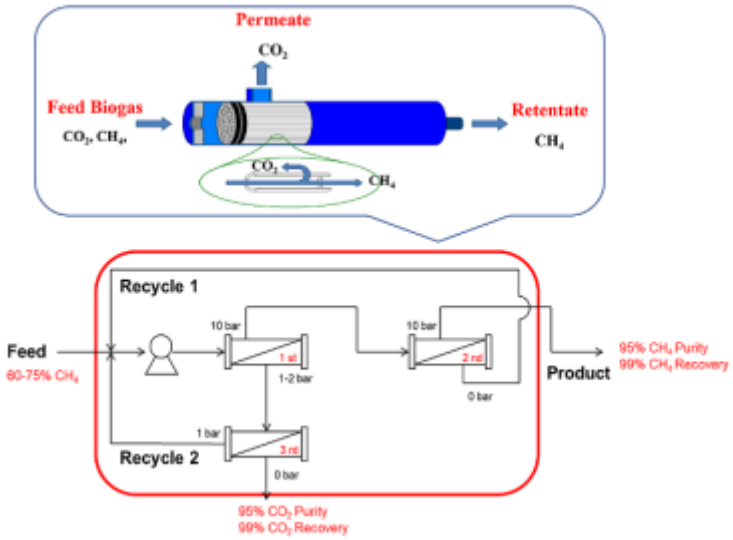


Fig.2: Three-stage membrane pilot plant (Seong et al.,2020)

1.5.2 Reattore anaerobico a letto di fango psicrofilo (UASB)

Il reattore UASB si basa sul letto formato dal fango granulare che possiede biomassa altamente attiva. Le acque reflue (basso contenuto di solidi sospesi) scorrono attraverso il mantello dal basso verso l'alto e vengono accuratamente a contatto coi microrganismi anaerobici durante tutto il processo (Bassani et al., 2016). Tipicamente un processo UASB potrebbe fornire un maggiore contenuto di metano (91% dopo l'aggiunta di idrogeno) nel biogas rispetto ad un processo CSTR (86% dopo l'aggiunta di idrogeno) perché è garantito più tempo e area di contatto tra i microrganismi e l'idrogeno nel reattore (Corbellini et al., 2018; Nizami et al., 2012).
La tipica configurazione UASB è stata modificata introducendo materiali di imballaggio, contribuendo ad immobilizzare i microbi funzionali (Daglioglu et al., 2020).
Nel frattempo, i materiali di imballaggio utilizzati nel reattore UASB potrebbero influenzare ulteriormente il contenuto di metano (78% vs. 65%) e l'efficienza di utilizzo di idrogeno (85% vs. 55%) per il tubo di vetro e le sfere di ceramica, rispettivamente. È stato monitorato un tempo di ritenzione del gas più lungo nei bioreattori con tubo di vetro (2,58 h rispetto a 2,08 h per le sfere di ceramica), prolungando il tempo di contatto tra gas e microrganismi. Come il reattore HFM, il reattore UASB può essere alto, aumentando il tempo di contatto e promuovendo l'efficienza di conversione di idrogeno. Nel frattempo, la velocità ottimale del flusso ascendente è essenziale nel sistema UASB, che aiuta a fornire un'adeguata miscelazione del gas e della biomassa (Daud et al., 2018). Tuttavia, la maggiore velocità del flusso riduce il tempo di contatto tra i fanghi e le acque reflue e spacca i granuli di fango. Pertanto, la velocità del flusso ascendente ha un impatto significativo sia sulle prestazioni biologiche che sulle caratteristiche fisico-chimiche dell'effluente (Ozgun et al., 2013). Quindi, la velocità ottimale del flusso di risalita dovrebbe essere attentamente determinata nel sistema UASB. Inoltre, il gas raccolto dalla parte superiore potrebbe essere riciclato

nel reattore UASB fino a quando il contenuto di metano soddisfa i requisiti. Così facendo, il contenuto di metano gode di un aumento sostanziale (dal 58% all'82%) (Bassani et al., 2016).

1.6 Biogas cleaning & biogas upgrading

Il biogas grezzo deve essere purificato e migliorato per diventare gas naturale rinnovabile chiamato biometano. Per purificare e migliorare si intende la rimozione di tutti i contaminanti presenti nel biogas grezzo che lo rendono scarsamente efficiente; rimuovendoli si ha il duplice effetto positivo di ottenere un gas con alta concentrazione di metano e dunque alto contenuto energetico che non comporta problemi di tipo tecnologico al sistema durante il suo impiego.

Il primo contaminante da rimuovere è il vapore acqueo: l'umidità può essere rimossa da refrigeratori che abbassano la temperatura del biogas in modo che il vapore si condensi in liquido.

Il secondo contaminante da rimuovere è l'idrogeno solforato: può essere rimosso nel digestore attraverso un sistema biologico con l'introduzione di 2/3 % di aria nello spazio di testa del digestore. Questa tecnica è usata per far crescere batteri aerobici che possono convertire l'idrogeno solforato in zolfo elementare. La stessa tecnica può essere fatta meglio all'esterno del digestore con spugne di ferro a carbone attivo che assorbono il gas sulla sua alta superficie di contatto.

Il terzo contaminante da rimuovere è l'anidride carbonica: ha, come l'idrogeno solforato, una solubilità in acqua inferiore al metano; quindi, si può usare uno scrubber ad acqua. Funziona secondo il principio che se la temperatura e la pressione aumentano, l'idrogeno solforato e l'anidride carbonica vanno in soluzione mentre il metano rimane in forma gassosa.

Un altro metodo per rimuovere l'anidride carbonica è l'adsorbimento ad oscillazione di pressione: utilizza le affinità con diverse sostanze chimiche. Sotto alta pressione, il gas sarà adsorbito e con una diminuzione della pressione sarà rilasciato.

Un altro metodo è l'uso di membrane. Una membrana ideale dovrebbe avere una grande differenza di permeabilità tra CH_4 e CO_2 in modo da minimizzare le perdite di CH_4 e purificare efficacemente il biogas (Angelidaki et al.,2018).

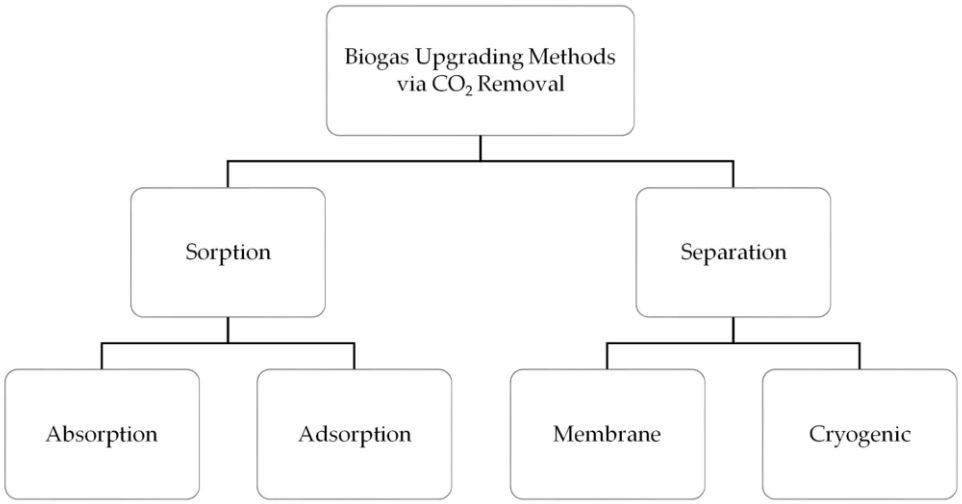


Fig.1: Tecnologie per l'upgrading del biogas attraverso il percorso di rimozione della CO2 (Adnan et al., 2019).

1.6.1 Scrubber ad acqua

È la tecnologia di assorbimento più comunemente utilizzata per il biogas cleaning & upgrading. Si utilizza una colonna di assorbimento contenente materiale di imballaggio per aumentare il tasso di trasferimento di massa gas-liquido: l'acqua entra dalla testa della colonna di assorbimento facendo sciogliere idrogeno solforato e anidride carbonica in soluzione mentre il gas contenente per lo più metano esce dalla testa della colonna.
A seconda del riutilizzo dell'acqua, due metodi sono disponibili in commercio:

- "lavaggio a passata singola", viene impiegato nei casi in cui l'acqua provenga da impianti di depurazione
- l'"assorbimento rigenerativo", l'acqua può essere rigenerata in una colonna di desorbimento per decompressione a pressione atmosferica, con conseguente rimozione di CO_2 e H_2S (Angelidaki et al., 2018).

Una tecnologia alternativa di scrubber ad acqua è stata sviluppata da Metener, una società finlandese. Nel loro processo il biogas viene aggiornato e pressurizzato (a circa 150 bar) simultaneamente in modalità batch. Il biogas grezzo è compresso e aggiunto a una colonna. La colonna viene poi riempita con acqua usando pompe ad alta pressione. L'anidride carbonica e i composti solforosi sono disciolti nell'acqua. Dopo il lavaggio, il gas pulito e pressurizzato lascia la colonna e l'acqua viene rigenerata in un serbatoio flash seguito da un serbatoio di rigenerazione. Il sistema consiste in due colonne di lavaggio dell'acqua che lavorano in parallelo in fasi diverse (mentre una viene riempita, l'altra viene svuotata) (Petersson et al., 2009).

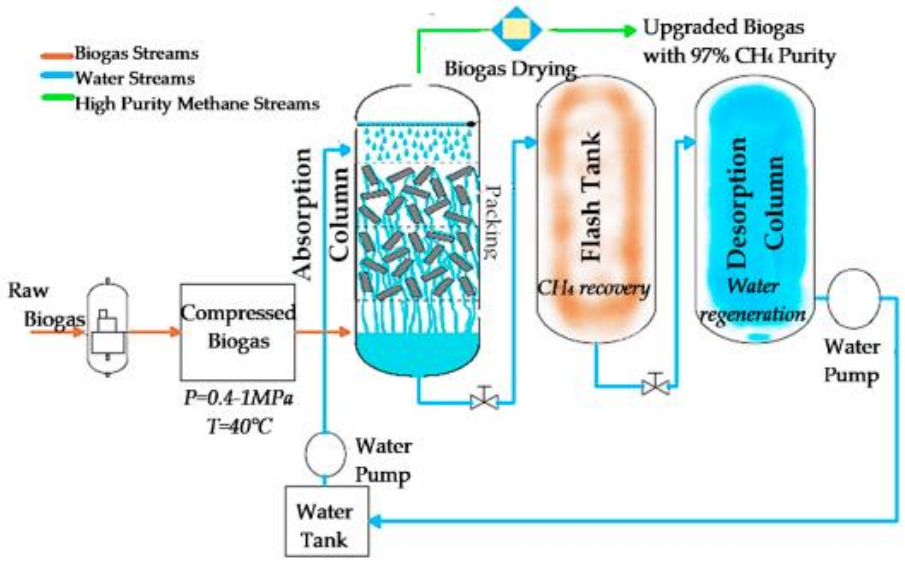


Fig.1: Water scrubber (Adnan et al., 2019)

1.6.2 Scrubber organico

Lo scrubbing fisico organico è molto simile allo scrubbing ad acqua con l'importante differenza che l'anidride carbonica viene assorbita in un solvente organico come glicole polietilenico. L'anidride carbonica è più solubile nel glicole polietilenico che nell'acqua e per la stessa capacità di upgrading il flusso della fase liquida può essere inferiore e quindi l'impianto può essere più piccolo.
Il glicole polietilenico viene rigenerato tramite riscaldamento e/o depressurizzazione (Petersson et al., 2009).
Tuttavia, i solventi organici sono difficili da rigenerare a causa dell'alta solubilità dell'anidride carbonica e questo costituisce un grande ostacolo del processo. Inoltre, la solubilità di H_2S è significativamente più alta di quella della CO_2 e quindi la sua separazione durante la rigenerazione del solvente richiede temperature più elevate.
È ovvio che più è alta la concentrazione di H_2S nel biogas grezzo, maggiore è la temperatura da applicare. Così, per evitare un aumento del consumo di energia, si raccomanda di rimuovere l'H_2S prima che il gas sia alimentato al solvente (Persson, 2003).
Inizialmente, il biogas grezzo viene compresso (7-8 bar) e raffreddato a circa 20 °C prima dell'iniezione dal fondo della colonna di assorbimento. Allo stesso modo, il solvente organico viene raffreddato prima della sua aggiunta poiché la temperatura influenza la costante di Henry. In seguito, il solvente organico viene rigenerato riscaldandolo fino a 80 °C e aggiungendolo in una colonna di desorbimento in cui la pressione viene ridotta a 1 bar.
Il contenuto finale di metano nel biogas aggiornato utilizzando questa tecnologia può raggiungere il 98% (Bauer et al., 2013a).
Solfuro di idrogeno, acqua, ossigeno e azoto possono essere rimossi insieme all'anidride carbonica. Tuttavia, più spesso vengono rimossi prima dell'upgrading (Angelidaki et al., 2018).

1.6.3 Scrubber chimico

Gli scrubber chimici utilizzano soluzioni amminiche. L'anidride carbonica non è solo assorbita dal liquido, ma reagisce anche chimicamente con l'ammina nel liquido. Poiché la reazione chimica è fortemente selettiva, la perdita di metano potrebbe essere inferiore allo 0,1%. Una parte del liquido viene persa a causa dell'evaporazione e deve essere reimmessa.
Il liquido in cui l'anidride carbonica è chimicamente legata viene rigenerato tramite riscaldamento. Si usano due tipi di composti:

- monoetanolammina (MEA)
- metildietanolammina (MDEA).

Se l'idrogeno solforato è presente nel gas grezzo, sarà assorbito nella soluzione dello scrubber a base di ammina e saranno necessarie temperature più alte per la rigenerazione. Pertanto, è consigliabile rimuoverlo prima dell'assorbimento nello scrubber amminico (Petersson et al., 2009).
Nella colonna di assorbimento, il biogas (ad una pressione di 0.1-0.2 MPa) viene fornito dal fondo del serbatoio mentre la soluzione di ammina scorre in controcorrente dall'alto. La CO_2 è legata al solvente da una reazione chimica esotermica.
Successivamente, il risultante ricco di CO_2 e H_2S viene indirizzato a un'unità di stripping per la rigenerazione. La colonna di stripping ha una pressione di 0.15-0.3 MPa ed è dotata di uno scambiatore che fornisce calore per raggiungere la temperatura di 120-150 °C. Il calore ha lo scopo di rompere i legami chimici formati nella fase di assorbimento e anche a creare una corrente di vapore che agisce come fluido di stripping.
Infine, il vapore che contiene CO_2 viene raffreddato in un condensatore permettendo al di ricircolare verso lo stripper e la CO_2 intrappolata di essere rilasciato.
Oltre alle soluzioni di ammine, altri sali alcalini acquosi, come idrossidi di sodio, potassio e calcio, possono essere coinvolti per il solvente per reagire chimicamente con la CO_2.

In linea di principio, l'idrossido di sodio ha una maggiore capacità di assorbimento della CO_2 rispetto ai solventi a base di ammine come la monoetanolammina. Più specificamente, per catturare 1 tonnellata di CO_2, la quantità teorica di monoetanolammina che sarà necessaria raggiunge 1.39 tonnellate, mentre la quantità corrispondente di idrossido di sodio è di 0.9 tonnellate.

I principali svantaggi di questo metodo includono la tossicità dei solventi per l'uomo e l'ambiente, l'energia significativa che è necessaria per la rigenerazione delle soluzioni chimiche, il costo iniziale dei solventi amminici e la loro perdita dovuta all'evaporazione. Pertanto, i sali alcalini acquosi sono preferiti rispetto alle ammine perché sono più più convenienti e più abbondanti (Yoo et al., 2013). Applicando questa tecnologia, il contenuto finale di metano nel gas in uscita può raggiungere il 99% di purezza grazie al fatto che la reazione chimica è fortemente selettiva e quindi la perdita di metano può essere inferiore allo 0,1% (Angelidaki et al., 2018).

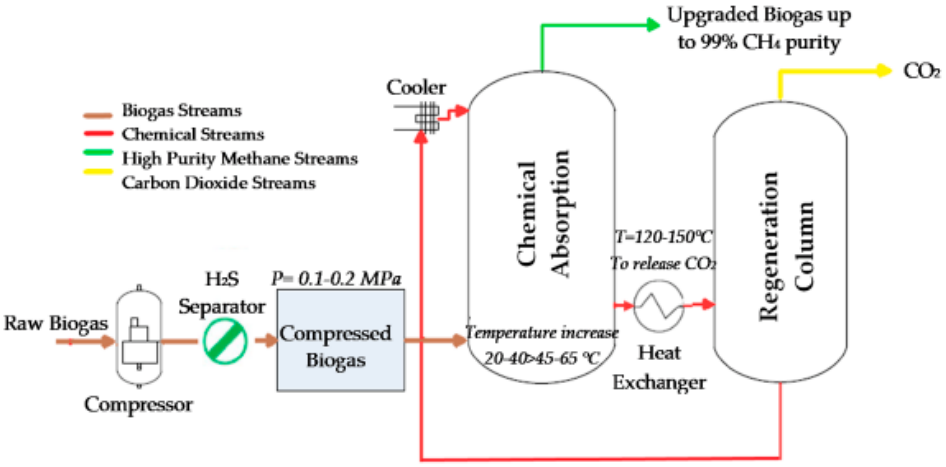


Fig.1: Chemical scrubber (Adnan et al., 2019)

1.6.4 Adsorbimento a pressione variabile (PSA)

Questa tecnologia separa i diversi gas dal biogas in base alle loro caratteristiche molecolari e all'affinità del materiale adsorbente.
Gli adsorbenti possono essere setacci molecolari al carbonio, carbone attivo, zeoliti e altri materiali con alta superficie attiva.
Il principio caposaldo della tecnologia PSA si basa sulle proprietà dei gas pressurizzati di essere attratti da superfici solide. Pertanto, sotto alta pressione, grandi quantità di gas saranno adsorbite, mentre una diminuzione della pressione comporterà il rilascio del gas. Il processo PSA segue quattro fasi di durata uguale o diversa:

- adsorbimento
- blow-down
- epurazione
- pressurizzazione

Inizialmente, il biogas compresso (4-10 bar) viene iniettato in una colonna di adsorbimento, in cui il materiale adsorbente trattiene selettivamente CO_2, N_2, O_2, H_2O e H_2S, mentre il metano è in grado di fluire attraverso di esso e può essere raccolto dalla parte superiore della colonna diminuendo la pressione. In pratica, vengono installate più colonne di adsorbimento per garantire il mantenimento di un funzionamento continuo (Bauer et al., 2013b).
Una volta che l'adsorbente è saturo, il gas continuerà alla colonna successiva. Nella colonna satura, il materiale adsorbente sarà rigenerato da un processo di desorbimento, in cui la pressione diminuisce e i gas intrappolati vengono rilasciati. La miscela di gas che viene rilasciata dalle colonne contiene significative quantità di metano, e quindi deve essere riciclata portandola all'ingresso del PSA (Awe et al., 2017).
Al contrario, l'adsorbimento di H_2S è normalmente irreversibile e per questo motivo deve essere rimosso prima dell'iniezione del biogas nella colonna PSA (Zhao et al., 2010).

Questo metodo è vantaggioso per la compattezza dell'attrezzatura, richiede un basso costo di energia e di investimento di capitale e, infine, per la sua sicurezza e semplicità di funzionamento.

Il biogas grezzo può essere aggiornato fino al 96-98% di concentrazione di metano; tuttavia, fino al 4% di metano può essere perso all'interno del flusso off-gas (Angelidaki et al., 2018).

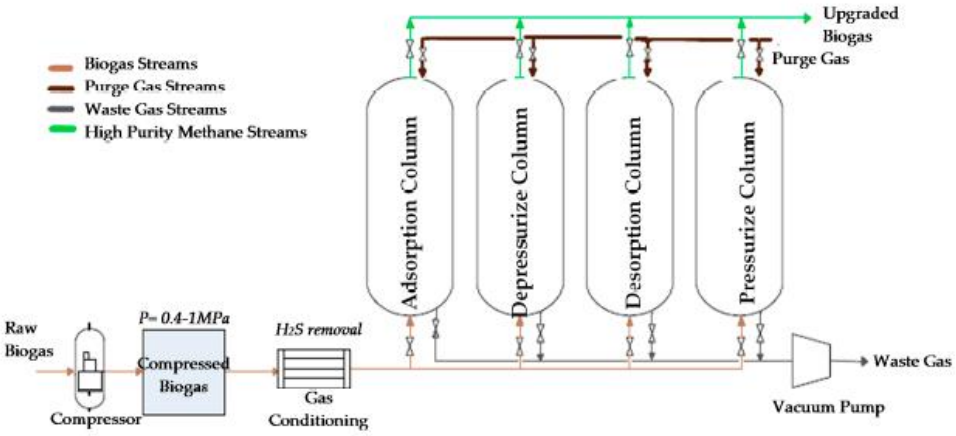


Fig.1: Pressure swing adsorption (Adnan et al., 2019)

1.6.5 Membrana a secco

Le membrane a secco per il miglioramento del biogas sono fatte di materiali che sono permeabili all'anidride carbonica, all'acqua e all'ammoniaca. Il solfuro di idrogeno e l'ossigeno permeano attraverso la membrana in una certa misura, mentre l'azoto e il metano passano solo in misura molto bassa. Di solito le membrane hanno la forma di fibre cave raggruppate insieme.
Il processo viene spesso eseguito in due fasi.
Prima che il gas entri nelle fibre cave, passa attraverso un filtro che trattiene le gocce d'acqua e d'olio e gli aerosol che altrimenti influenzerebbero negativamente le prestazioni della membrana. Inoltre, l'idrogeno solforato viene solitamente rimosso mediante pulizia con carbone attivo prima della membrana.
La separazione a membrana è uno dei metodi classici per la valorizzazione dei gas di discarica.

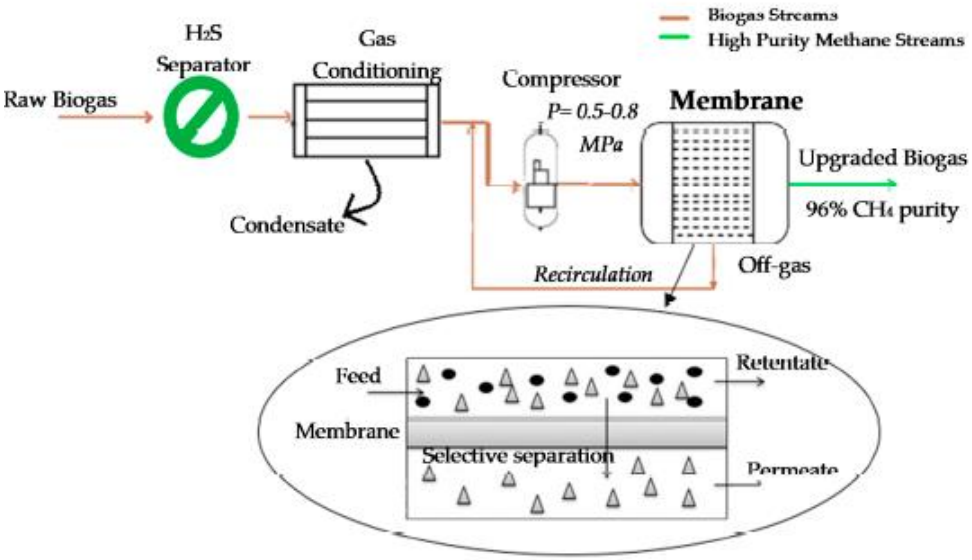


Fig.1: Membrane separation (Adnan et al., 2019)

1.6.6 Separazione criogenica

Quando gli impianti di biogas sono distanti dalla rete del metano sarebbe più facile trasportarlo in forma liquida.

Questa tecnologia è condotta attraverso una diminuzione graduale della temperatura del biogas che porta alla separazione in forma liquida di H_2S, CO_2 e infine CH4.

La separazione viene effettuata inizialmente essiccando e comprimendo il biogas grezzo fino a 80 bar seguita da un calo graduale della temperatura fino a -110 °C (Ryckebosch et al., 2011).

Così, le impurità a basso contenuto (cioè H_2O, H_2S, silossani, alogeni ecc.) e successivamente la CO_2, che è il secondo componente più abbondante nel biogas, sono gradualmente rimossi al fine di recuperare biometano quasi puro (> 97%).

Nonostante i risultati promettenti, il processo di separazione criogenica è ancora in fase di sviluppo e solo pochi impianti sono operativi su scala commerciale (Bauer et al., 2013a).

L'alto investimento e i costi operativi, le perdite di CH_4 e i problemi pratici (ad es. intasamento) derivanti dall'aumento della concentrazione di CO_2 solida o dalla presenza di impurità residue, limitano la diffusione di questa tecnica (Angelidaki et al., 2018).

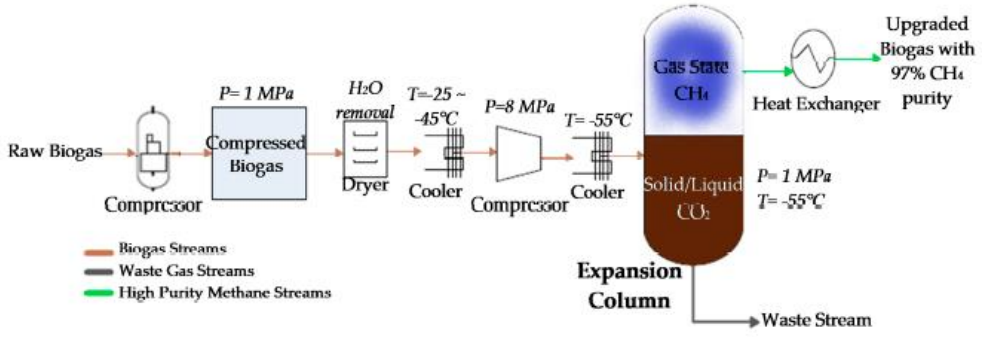


Fig.1: Cryogenic separation (Adnan et al., 2019)

2 Biometanazione: test di laboratorio

I due reattori in scala di laboratorio che sono stati studiati presso il DIATI del Politecnico di Torino sono:

1) Reattore completamente miscelato (CSTR)

2) Trickle bed reactor (TBR)

2.1 Reattore completamente miscelato (CSTR)

Il CSTR rappresenta il digestore anaerobico della tecnologia in-situ.
Funziona con i fanghi di depurazione primari.
È generalmente usato per substrati con un alto contenuto solido; la miscelazione in un CSTR facilita il contatto tra il substrato in arrivo e la popolazione microbica creando una distribuzione omogenea del substrato (Gutierrez et al., 2021).
Il volume del digestore utilizzato nei test in laboratorio era di 2.6 litri, con un volume operativo del reattore di 2 litri.
Il sistema di miscelazione del fango era composto da una pompa di ricircolo che pescava sul fondo del reattore e reimmetteva in testa. Esso serve a mantenere omogenee le condizioni nel reattore.
L'alimentazione consisteva nella sostituzione di una piccola quantità di digestato con del fango primario. Questa operazione veniva fatta una volta al giorno: si toglievano dal reattore 100 mL di digestato e se ne introducevano altrettanti di fango primario.
Il sistema di alimentazione usava la stessa pompa utilizzata nel sistema di miscelazione: si stoppava il ricircolo del fango per poter effettuare l'alimentazione, spegnendo la pompa e chiudendo la valvola del tubo di miscelazione. A questo punto veniva aperta la valvola del tubo di alimentazione e veniva attivata la pompa per l'emissione della quantità di digestato all'interno di un cilindro graduato. Esso veniva messo da parte e conservato per poter essere analizzato.
A questo punto il fango primario contenuto in un altro cilindro graduato

poteva essere immesso all'interno del digestore.
Bisognava fare molta attenzione, alla fine del processo, a spegnere la pompa e chiudere velocemente la valvola per evitare che dell'aria, dannosa per il processo di digestione anaerobica, entrasse nel digestore.
Un termostato controllava una resistenza elettrica che riscaldava il reattore fino alle condizioni mesofile di 38±1 °C.
Una prima bottiglia B1 era collegata al reattore per raccogliere il gas e l'acqua prodotti e all'ambiente; una seconda bottiglia B2 era collegata alla prima bottiglia B1. Le due bottiglie costituivano il sistema del gasometro dove la soluzione era libera di muoversi seguendo la produzione di metano.

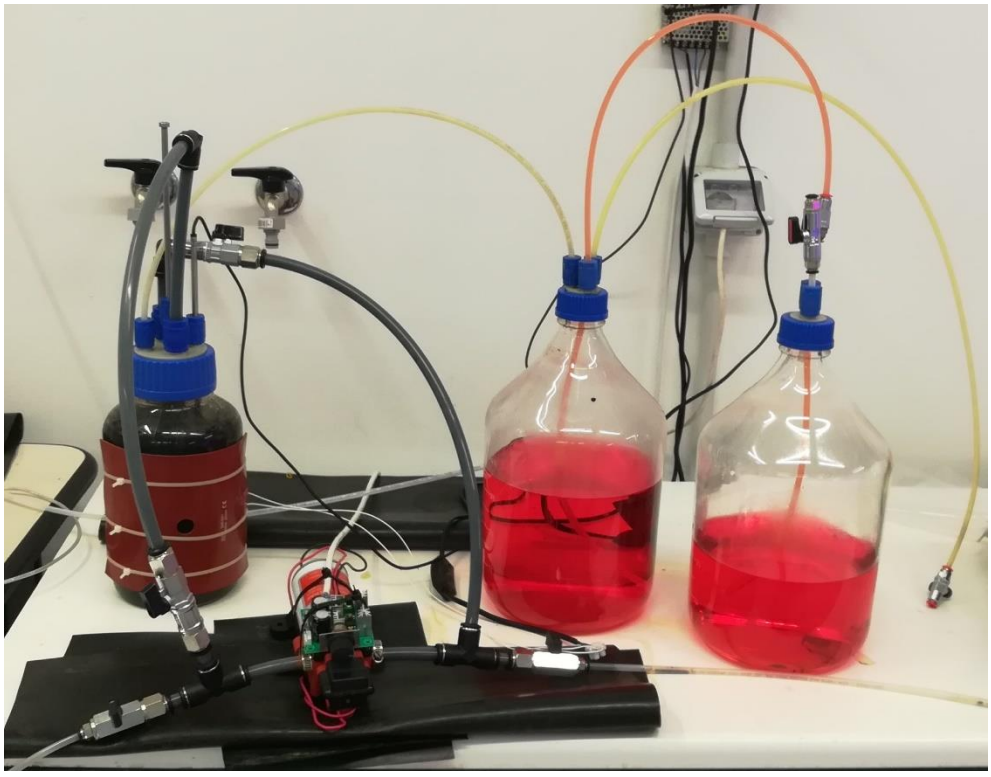


Fig.1: in-situ CSTR laboratory plant

2.2 Trickle bed reactor (TBR)

Il reattore TBR è stato utilizzato per la metanazione dell'idrogeno in un reattore ex-situ: è un cilindro riempito con i supporti necessari per far aderire la biomassa.
Questo è un TBR convenzionale: i supporti inerti per la biomassa sono imballati in modo casuale.
Prima della fase di avvio, i supporti e la biomassa in grado di produrre biogas sono introdotti insieme nel reattore.
I microrganismi metanogeni sono immobilizzati in un biofilm su questo materiale di supporto. Per l'inoculazione sono stati utilizzati fanghi di depurazione digeriti.
Non tutto il volume del reattore è riempito dai supporti perché un piccolo volume sulla parte superiore e inferiore del reattore serve per il ricircolo dell'acqua, eseguito da una pompa, per favorire l'attività biologica nel reattore. Viene effettuato da un ugello centrale che gocciola periodicamente.
Anche la miscela di gas H_2/CO_2 che viene iniettata scorre dalla testa del reattore verso il basso, creando un flusso equicorrente col liquido.
La miscela H_2/CO_2 in frazione stechiometrica di 4:1 viene iniettata nella bottiglia B2 fino a quando B1 è piena d'acqua.
L'altezza del reattore era di 0.8 m; il diametro era di 0.08 m.
Il volume del reattore era di circa 4.02 litri, ma togliendo i volumi superiori e inferiori non contenenti i supporti avevamo un volume di reazione pari a 3.47 litri con un rapporto diametro/altezza di 0.1.
Con il ricircolo dell'acqua i nutrienti sono inviati per permettere alla biomassa di crescere e produrre più biogas.
Al fine di mantenere il reattore biologico alla temperatura prefissata, il TBR è dotato di una camicia esterna all'interno della quale fluisce un altro flusso d'acqua.
Un termostato controlla una resistenza elettrica che riscalda le due bottiglie d'acqua fino alle condizioni termofile di 55±1 °C.
Una trappola si trova sopra al reattore per evitare che i tubi per il ricircolo

del gas si riempissero di acqua. È collegata alla testa del reattore ed a entrambe le bottiglie B1 e B2. Queste due bottiglie, come per il reattore CSTR, costituiscono il sistema del gasometro. Bisogna fare attenzione al livello di liquido sul fondo del reattore che non deve mai arrivare a toccare i supporti con la biomassa adesa causandone il dilavamento. Inoltre, bisogna tenere sotto controllo il livello del liquido nella bottiglia del ricircolo dell'acqua affinché il processo non si arresti.

Fig.1: ex-situ TBR pilot plant

2.3 Campionamento dei reattori

Ogni giorno in laboratorio le concentrazioni e le portate volumetriche vengono registrate per monitorare la produzione di biogas.
Per il CSTR il tasso di produzione è letto semplicemente dal livello del liquido nella bottiglia.
Per il TBR si usa una bilancia per misurare e registrare su un foglio Excel la massa contenuta in B1 ogni tre minuti.
Il biogas prodotto nel reattore scorre nella bottiglia B1 e di conseguenza l'acqua contenuta in B1 scorre in B2. A causa di ciò il livello di acqua in B1 diminuisce, quindi la massa diminuisce fino a quando la produzione di biogas si ferma.
Il campionamento del reattore viene eseguito ogni giorno da un analizzatore di gas. Una piccola quantità di gas è presa dalla bottiglia B2 e dalla testa del reattore. La lettura del gas deve essere piuttosto simile tra i due, altrimenti il sistema di miscelazione non sta funzionando correttamente.
L'analizzatore di gas mostra la composizione del gas attraverso le concentrazioni in volume di CH_4, CO_2, O_2, H_2.
Ovviamente la concentrazione di O_2 deve essere quasi 0% perché la reazione è anaerobica.
Rachbauer et al. e Lecker et al. hanno suggerito che il rapporto di reazione teorico per H_2 e CO_2 durante la metanazione è 4:1. Tuttavia, in pratica è necessaria più CO_2 a causa di fattori come la crescita microbica.
Burkhardt et al hanno suggerito un rapporto ottimale di 3,75:1. Inoltre, Cohen e Kichmann hanno riferito che una carenza di CO_2 può causare un continuo aumento del pH (Park et al., 2021).
Una pompa viene utilizzata per il ricircolo del gas nel reattore per garantire una distribuzione uniforme della miscela di gas H_2/CO_2 necessaria per il processo biologico.
Un altro campionamento del reattore viene eseguito dopo pochi minuti, quando il gas è uniformemente distribuito.

Fig.1: Geotech Biogas 5000 Gas analyser

2.4 Tasso di evoluzione del metano

Il parametro più importante in termini di produttività è il tasso di evoluzione del metano (MER): rappresenta le variazioni di CH_4 in termini di volume rispetto al volume di reazione nell'intervallo di tempo.

$$MER = \frac{V_{CH4,out} - V_{CH4,in}}{V_{sludge} * \Delta t} \qquad [L_{CH4}/(L_{sludge} * d)]$$

Nelle nostre analisi di laboratorio abbiamo studiato il tasso di evoluzione del metano nel TBR, dove il volume di reazione è uguale al volume occupato dalla biomassa adesa sui supporti inerti.

V_{sludge} è costante e uguale a 3,47 litri, Δt è sempre uguale a 1 giorno eccetto per i fine settimana che è uguale a 3 giorni.
Le variazioni di volume di CH_4 possono essere calcolate dalle variazioni di massa dell'acqua. Poiché la densità dell'acqua è quasi uguale a 1 kg/L, la differenza tra il volume totale della bottiglia e il volume dell'acqua è uguale al volume della miscela di gas:

$$V_{gas} = V_{bottle} - V_{H2O} \quad [L]$$

Il volume di metano si ottiene moltiplicando il volume totale di gas per la concentrazione di CH_4 letta sull'analizzatore di gas:

$$V_{CH4} = V_{gas} * n_{CH4} \quad [L]$$

Misurazioni TBR

Sampling day 1	n_{CH4} [%]	V_{CH4} [L]
OUT	37,4	0,93
IN	20,2	0,05
Sampling day 2	n_{CH4} [%]	V_{CH4} [L]
OUT	26,5	1,76
IN	9,6	0,2
Sampling day 3	n_{CH4} [%]	V_{CH4} [L]
OUT		1,49

IN	0	0,05
Sampling day 4	n_{CH4} [%]	V_{CH4} [L]
OUT	36	1,83
IN	26,8	0,07
Sampling day 5	n_{CH4} [%]	V_{CH4} [L]
OUT	31	1,15
IN	24,7	0,44
Sampling day 6	n_{CH4} [%]	V_{CH4} [L]
OUT	36,1	1,86
IN	18,9	0,28

Il MER è calcolato confrontando il volume di CH_4 del giorno dopo con quello del giorno prima:

MER sampling 2-1	**0,37**
MER sampling 3-2	**0,43**
MER sampling 4-3	
MER sampling 5-4	**0,31**
MER sampling 6-5	**0,41**

Questi valori di MER sono soddisfacenti nonostante le concentrazioni di CH_4 non siano così alte.

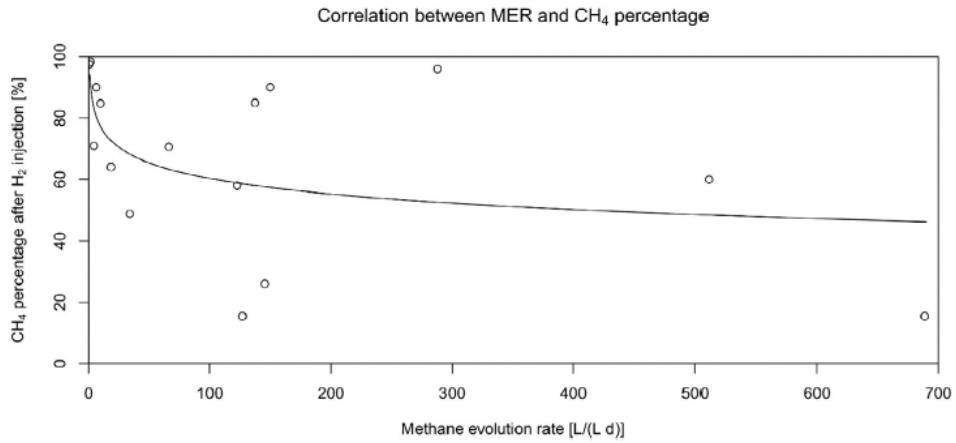


Fig.1: Percentage of methane in the off-gas plotted against the methane evolution rate (Lecker et al., 2017).

Il MER è altamente influenzato dalla cinetica della crescita microbica.
È una cinetica del primo ordine perché la velocità di reazione dipende dalla concentrazione del substrato: la variazione della concentrazione di substrato nel tempo mette in relazione la quantità di substrato H_2 con la quantità di biomassa.

$$\frac{dC}{dt} = -\mu_{max}\frac{C}{C + k_c}X_b$$

C è la concentrazione del substrato in mg/L.
k_c è la costante di saturazione in mg/L. Rappresenta la concentrazione di substrato in modo che $\mu=\mu_{max}/2$.
X_b è la concentrazione di biomassa in mg/L.

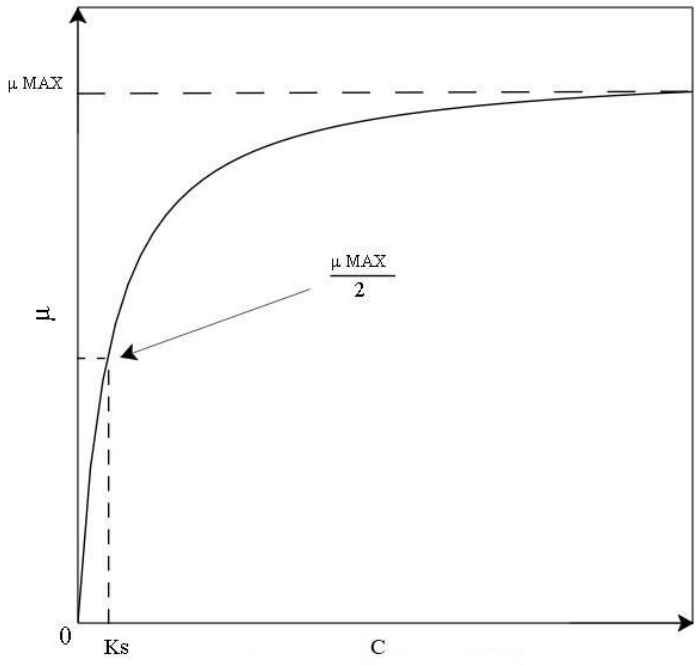


Fig.1: Substrate evolution

2.5 Risultati e discussioni

All'inizio dell'attività sperimentale il reattore CSTR veniva alimentato anch'esso con la miscela H_2/CO_2, dopodiché abbiamo deciso di alimentarlo soltanto con fango primario; dunque, la prima parte è stata ignorata.
Inoltre, a causa di problemi legati alla scarsa tenuta del reattore, causa di ingresso di aria all'interno di esso, abbiamo scartato diversi campionamenti non ritenuti attendibili. Per questi motivi i valori di MER del CSTR non sono stati nemmeno riportati.

Anche il reattore TBR ha subito degli arresti nelle misurazioni a causa di modifiche impiantistiche. In particolare, sono state sostituite le bottiglie B1 e B2 per avere a disposizione un volume di gas maggiore.
Da un punto di vista macroscopico avevamo notato che c'era della biomassa soltanto in alcune zone del reattore: questo implicava che il volume di reazione non veniva sfruttato interamente e che la biomassa non era distribuita uniformemente sulle superfici dei supporti.
Una causa di ciò potrebbe essere l'inefficienza dell'ugello del ricircolo dell'acqua: esso, infatti, gocciolava solo al centro del reattore; dunque, le zone più distanti potrebbero essere rimaste asciutte. Inoltre, la carenza di biomassa potrebbe essere correlata ad una scarsità di nutrienti inseriti nel reattore, come azoto e fosforo, che avrebbe comportato la morte di parte della popolazione microbica presente.

3 Analisi dei fanghi

L'analisi periodica dei fanghi è fondamentale per garantire un ambiente all'interno del reattore ricco di nutrienti e favorevole alla crescita microbica. I principali parametri da prendere in considerazione sono:

3.1 Domanda chimica di ossigeno (COD)

Il COD è la quantità stechiometrica di ossigeno richiesta per l'ossidazione completa dei composti organici, con la formazione di prodotti finali come CO_2, H_2O, SO_4, NO_3.
Si misura in mgO_2/L ed è usato come misura degli inquinanti.
I test di laboratorio vengono eseguiti con il metodo colorimetrico in cuvetta: tutte le sostanze chimiche necessarie alla reazione sono predosate nella cuvetta e il campione da analizzare viene aggiunto in un volume adatto al metodo da eseguire.
Il metodo in cuvetta per la misurazione del COD si basa su un'analisi colorimetrica utilizzando una soluzione di bicromato di potassio in presenza di acido solforico concentrato, solfato d'argento e solfato di mercurio, seguita da una lettura spettrofotometrica.
La prima cuvetta viene usata per fare il bianco: 0,2 mL di acqua distillata vengono aggiunti nella cuvetta. 0,2 mL di campione vengono aggiunti nella seconda cuvetta e digeriti a caldo a 150°C in un termoreattore per 2 ore.
Prima di effettuare la lettura, è necessario solo aspettare che le cuvette si raffreddino e poi inserirle nell'apposita fessura del fotometro.
L'analisi COD viene eseguita con tre diversi fanghi filtrati (F1, F2 e F3) e tre fanghi tal quali (T1, T2 e T3).
I campioni vengono filtrati con filtri da 1,2 µm, 0,8 µm e infine 0,45 µm.
I test in cuvetta per il COD hanno 3 diverse scale:

- Low scale: 0 to 150 mgO_2/L
- Medium scale: 0 to 1500 mgO_2/L
- High scale: 0 to 15000 mgO_2/L

COD (g/L)

N°	F1	F2	F3	F_{mean}	F_{error}	T1	T2	T3	T_{mean}	T_{error}
1	2,19	2,15	2,13	2,16	0,02					
2	1,80	1,80	1,67	1,76	0,04	1,99	1,95	2,14	2,03	0,06
3	2,34	2,46	2,14	2,31	0,09	2,20	2,09	2,23	2,17	0,04
4	1,32	1,26	1,35	1,31	0,03	2,38	2,29	2,44	2,37	0,04
5	1,04	1,15	1,05	1,08	0,04	1,94	2,08	2,00	2,01	0,04

Fig.1: COD MD 600 measuring station Lovibond®

Un'alta concentrazione di materie organiche residue (2.460 ± 500 mg/L) sulla base del COD solubile nel digestato, viene scaricato dal reattore, con la conseguente necessità di un ulteriore processo di post-trattamento.
Nonostante l'alto potenziale biochimico di metano nel residuo COD nel digestato, la maggior parte dei processi di post-trattamento comportano la fornitura di un accettore di elettroni per ossidare il COD residuo.
Un'ipotesi di miglioramento qualitativo e quantitativo del biogas può essere raggiunta se la produzione di metano (dal COD residuo) e la metanazione dell'idrogeno potessero essere condotte in un reattore simultaneamente.
Il COD residuo nel digestato di solito include particolato e materia organica non biodegradabile.
Un sistema bioelettrochimico (BES) sta guadagnando considerevole attenzione della ricerca come alternativa alla tecnologia esistente perché può raggiungere un'alta efficienza di rimozione, non solo di vari tipi di materia organica, ma anche di COD non biodegradabile, con un conseguente miglioramento del tasso di produzione di metano.
Il BES promuove l'attività dei microrganismi applicando una piccola quantità di tensione; aumenta l'efficienza della rimozione del COD non biodegradabile migliorando il trasferimento di elettroni tra l'elettrodo e i microrganismi attivati bioelettrochimicamente. Pertanto, il reattore bioelettrochimico a letto filtrante può essere efficace nel post-trattamento del digestato e nella valorizzazione del biogas (Park et al., 2021).

3.2 Alcalinità

È la capacità dell'acqua di neutralizzare gli acidi.
L'acqua naturale con un pH inferiore a 8,2 ha un valore di alcalinità che dipende principalmente dal contenuto di ioni bicarbonato HCO_3^-.
L'alcalinità può essere misurata come alcalinità di fenolftaleina e alcalinità totale. L'alcalinità fenolftaleina è determinata neutralizzando il campione a un pH di 8,2 utilizzando una soluzione diluita di acido cloridrico e un indicatore fenolftaleina. Questo processo converte gli ioni idrossido in acqua e gli ioni carbonato in ioni bicarbonato:

$$OH^- + HCl \rightarrow H_2O + Cl^- \; CO_3^{2-} + HCl \rightarrow HCO_3^- + Cl^-$$

Poiché gli ioni bicarbonato possono essere convertiti in acido carbonico con l'aggiunta di acido cloridrico, l'alcalinità fenolftaleina misura gli ioni idrossido totali, ma solo la metà del contributo del bicarbonato.
Per convertire completamente gli ioni carbonato, l'acido cloridrico viene aggiunto fino a quando il pH del campione è 4,2, che è noto come alcalinità totale:

$$HCO_3^- + HCl \rightarrow H_2CO_3 + Cl^-$$

Se il pH del campione è inferiore a 8,3, l'alcalinità alla fenolftaleina può essere assunta pari a zero, cioè $[OH^-] + [CO_3^{2-}] \sim 0$, e solo il carbonato acido viene determinato usando l'arancio di metile come indicatore.
La concentrazione di ioni carbonato è raddoppiata poiché ogni ione carbonato neutralizza due ioni H^+ quando viene titolato a un pH di 4,2.
Per raggiungere questo valore di pH, si usa un titolatore automatico con agitatore magnetico; m rappresenta la quantità di $CaCO_3$ in mmol/L che il titolatore deve aggiungere affinché il valore di pH del campione scenda a 4,2.

TBR

N°	m	pH_0
1	6.00	7.4
2	5.34	7.6
3	2.81	7.1
4	2.61	6.9

CSTR

N°	m	pH_0
1	42.77	7.2
2	43.34	7.3

Fig.1: Karl Fischer TitroLine® 7800 titrator

3.3 Ammoniaca

L'ammoniaca è presente nelle acque reflue a causa dei processi microbici. Basse concentrazioni di ammoniaca sono innocue, ma alte concentrazioni di ammoniaca sono rischiose per la salute.
Ad alte concentrazioni e ad alto pH, l'ammoniaca può essere tossica per i microbi che digeriscono i fanghi.
L'ammoniaca viene prima convertita in nitrato attraverso il processo di nitrificazione, in modo da poter essere ridotta ad azoto atmosferico N_2 attraverso la denitrificazione.
La determinazione dell'azoto ammoniacale viene effettuata tramite spettrofotometria UV-visibile utilizzando il metodo della curva di taratura.
L'ammoniaca viene fatta reagire con ipoclorito e salicilato di sodio in mezzo basico per ottenere il derivato dell'indofenolo che assume un colore blu-verde, misurabile spettrofotometricamente ad una lunghezza d'onda di 690 nm.
Vengono utilizzati cinque matracci con diverse concentrazioni di campione. Il primo è il bianco, gli altri hanno rispettivamente 0,1, 0,2, 1 e 2 mg/L di campione. Il volume rimanente è riempito con acqua distillata.
La spettrofotometria UV-visibile può essere fatta dopo 15 minuti necessari alla reazione.

Concentration [mg/L]	Absorbance
0.1	0.058
0.2	0.368
1	0.698
2	1.422

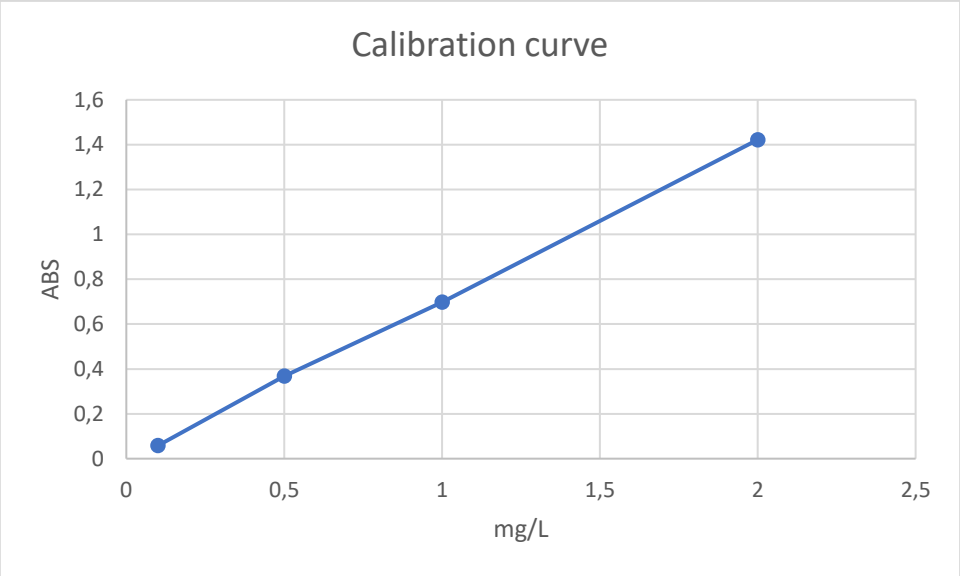


Fig.1: Calibration curve

Fig.2: Flasks after reaction

4 Conclusioni

Le considerazioni finali sul lavoro svolto in laboratorio riguardano principalmente i due reattori.

Il reattore TBR in scala di laboratorio ha dimostrato essere una tecnologia promettente per la produzione di biogas, nonostante gli inconvenienti occorsi in fase di funzionamento, che hanno causato evidentemente una bassa concentrazione di metano nel gas prodotto.
La più grande sfida riguarda la fluidodinamica che coinvolge il processo.
Il tasso di trasferimento gas-liquido è cruciale per avere alto rendimento nella produzione di biogas.
Questo mette in evidenza quanto sia importante utilizzare dei supporti di forma e materiali di un certo tipo, oggetto di ricerca.
L'importanza di un ricircolo di acqua che faccia rimanere uniformemente umido il reattore è fondamentale per avere prestazioni elevate.
Il basso consumo di energia e il basso livello di usura rendono l'uso del reattore TBR vantaggioso.
L'obiettivo del reattore TBR di ottenere biogas ad alta concentrazione di metano potrebbe essere un'innovazione tecnologica nel biogas upgrading.

Il reattore CSTR in scala di laboratorio è una tecnologia già consolidata per la produzione di biogas; dunque, abbiamo minori limiti tecnologici da superare rispetto al reattore TBR.
L'inconveniente più grande di questa tecnologia rimane la bassa concentrazione di metano nel biogas prodotto, che rimane intorno al 70% in volume. Dunque, nel caso in cui si volesse produrre biometano da inviare nella rete di gasdotti, occorrerebbe accoppiarlo ad un sistema ibrido oppure ad una tecnologia di upgrading per rimuovere le impurità presenti.

Bibliografia

[1] Tom Bond , Michael R. Templeton., 2011. History and future of domestic biogas plants in the developing world.

[2] Massimiliano Mazzanti, Marco Modica, Andrea Rampa., 2021. The biogas dilemma: An analysis on the social approval of large new plants.

[3] Michal Sposob, Radziah Wahid, Keno Fischer., 2021. Ex-situ biological CO2 methanation using trickle bed reactor: review and recent advances.

[4] M.B. Jensen, L.D.M. Ottosen, M.V.W. Kofoed., 2021. H2 gas-liquid mass transfer: A key element in biological Power-to-Gas methanation.

[5] Xue Ning, Richen Lin, Richard O'Shea, David Wall, Chen Deng, Benteng Wu, and Jerry D. Murphy., 2021. Emerging bioelectrochemical technologies for biogas production and upgrading in cascading circular bioenergy systems.

[6] Laure Deschamps, Nabila Imatoukene, Julien Lemaire, Mahamadou Mounkaila, Rayen Filali, Michel Lopez, Marc-Andre Theoleyre., 2021. *In-situ* biogas upgrading by bio-methanation with an innovative membrane bioreactor combining sludge filtration and H2 injection

[7] Jing Zhao, Yu Li, Renjie Dongb., 2021. Recent progress towards in-situ biogas upgrading technologies.

[8] Viola Corbellinia, Panagiotis G. Kougiasb, Laura Treub, Ilaria Bassanib, Francesca Malpeia, Irini Angelidaki., 2018. Hybrid biogas upgrading in a two-stage thermophilic reactor

[9] Irini Angelidakia, Laura Treua, Panagiotis Tsapekosa, Gang Luoc, Stefano Campanarob, Henrik Wenzeld, Panagiotis G. Kougiasa., 2018. Biogas upgrading and utilization: Current status and perspectives.

[10] Amir Izzuddin Adnan, Mei Yin Ong, Saifuddin Nomanbhay, Kit Wayne Chew and Pau Loke Show., 2019. Technologies for Biogas Upgrading to Biomethane: A Review.

[11] Anneli Petersson, Arthur Wellinger., 2009. Biogas upgrading technologies –developments and innovations.

[12] Irma Lopez-Gutierrez, Virginia Montiel-Corona, Luis Fernando Calderon-Soto, Rodolfo Palomo-Briones, Hugo Oscar Mendez-Acosta, Elías Razo-Flores, Aura Ontiveros-Valencia, Felipe Alatriste-Mondragon., 2021. Evaluation of the continuous methane production from an enzymatic agave bagasse hydrolysate in suspended (CSTR) and granular biomass systems (UASB).

[13] Jun-Gyu Park, Hye-Lin Park, Hyeon-Myeong Yang, Hang-Bae Jun., 2021. Simultaneously upgrading biogas and treating digestate using bioelectrochemical anaerobic trickling filter bed reactor.

[14] Bernhard Lecker, Lukas Illi, Andreas Lemmer, Hans Oechsner., 2017. Biological hydrogen methanation – A review.