DIPARTIMENTO DI SCIENZE AGRARIE ALIMENTARI E AMBIENTALI

CORSO DI LAUREA IN: SCIENZE E TECNOLOGIE AGRARIE

PRODUZIONE DI BIOMETANO PER L'UTILIZZO ENERGETICO, DA BIOMASSE RESIDUALI

PRODUCTION OF BIOMETHANE FOR ENERGY USE, FROM RESIDUAL BIOMASS

TIPO TESI: Tesi Compilativa

Studente:
FRANCESCO PERTICARÀ

Relatore:
PROF. ESTER FOPPA PEDRETTI

ANNO ACCADEMICO 2019-2020

SOMMARIO

ELENCO DELLE TABELLE……..……..…5

ELENCO DELLE FIGURE……..…6

INTRODUZIONE…….……7

CAPITOLO 1 - BIOGAS COME FONTE DI ENERGIA RINNOVABILE…….11

CAPITOLO 2 - NORMATIVA EUROPEA E ITALIANA……...……13

CAPITOLO 3 - IL BIOGAS IN ITALIA……17

3.1 Diffusione…….17

3.2 Incentivi per la produzione di biometano……..…...……18

3.3 Il biometano…….19

CAPITOLO 4 - BIOMASSA UTILIZZATA……..22

4.1 Materie prime……...22

4.2 La F.O.R.S.U……..……..23

CAPITOLO 5 - DIGESTIONE ANAEROBICA DELLA FORSU……...…….26

5.1 Digestione anaerobica……..26

5.2 Co-Digestione anaerobica……...…….27

5.3 Il digestore……28

5.4 Parametri di controllo……...30

CAPITOLO 6 - TECNOLOGIE DI RIQUALIFICAZIONE PER IL BIOGAS…….31

6.1 Upgrading……..31

6.2 Contaminanti…….32

CAPITOLO 7 – RIMOZIONE DELSOLFURO DI IDROGENO (H_2S)……35

7.1 Desolforazione in situ……..……35

7.2 Desolforazione biologica……...…..36

7.3 Scrubbing chimico-ossidativo……..……37

7.4 Adsorbimento su ossidi metallici…….…38

CAPITOLO 8 - RIMOZIONE DELL'ACQUA E DELLE IMPURITA' IN TRACCE…….40

CAPITOLO 9 - LAVAGGIO DELLA CO_2……42
9.1 Assorbimento fisico……..42
9.2 Assorbimento chimico……44
9.3 Adsorbimento: Pressure swing adsorpion (PSA)……45
9.4 Separazione della membrana……....48
9.5 Separazione criogenica……49
CAPITOLO 10 - CONFRONTO TRA LE DIVERSE TECNOLOGIE DI UPGRADING…51
CAPITOLO 11 - IL DIGESTATO……..52
11.1 Composizione……52
11.2 Utilizzi e regolamentazione italiana……...54
CONCLUSIONI……..56
BIBLIOGRAFIA E SITOGRAFIA……58

ELENCO DELLE TABELLE

Tabella 1: Composizione generale del Biogas……12
Tabella 2: Incentivi e principali ricavi……..…19
Tabella 3: Tabella riassuntiva sulla distribuzione dei rifiuti in Italia……...23
Tabella 4: Caratteristiche tipiche e produzione finale di biometano da MS-OFMSW, SS-OFMSW, SC-OFMSW……25
Tabella 5: Tabella riassuntiva sulle tecnologie di upgrading……...51

ELENCO DELLE FIGURE

Figura 1: Consumo globale lordo di energia per combustibile……12

Figura 2: Ripartizione percentuale dei RSU per frazione merceologica……24

Figura 3: Reattore a serbatoio ad agitazione continua (CSTR)……29

Figura 4: Diagramma di flusso di un impianto di scrubbing biologico per desolforazione del biogas grezzo; foto del depuratore biologico presso l'impianto di biogas Bruck/Leitha, Austria…….37

Figura 5: Diagramma di flusso di impianto di scrubbing chimico con ossidazione per la desolforazione del biogas grezzo; immagini dello scrubber chimico presso l'impianto di biogas Bruck/Leitha, Austria……..38

Figura 6: Diagramma di flusso di una tipica unità di upgrading del biogas applicando scrubbing ad acqua pressurizzata; foto dell'impianto di upgrading Könnern, in Germania…….43

Figura 7: Diagramma di flusso di una tipica unità di upgrading del biogas che applica lavaggio amminico; foto dell'impianto di upgrading di Gothenburg, in Svezia……..45

Figura 8: Diagramma di flusso di una tipica unità di upgrading del biogas che utilizza il sistema PSA; immagine dell'impianto di upgrading di Mühlacker, in Germania…….47

Figura 9: Diagramma di flusso di una tipica unità di upgrading del biogas che utilizza la tecnologia a membrana, foto dell'impianto di Kisslegg, in Germania……..49

INTRODUZIONE

La costante diminuzione della disponibilità di combustibili fossili ha portato la comunità scientifica a concentrare la propria attenzione verso la ricerca e lo sviluppo di fonti energetiche alternative.

L'eolico, il solare e le biomasse sono le tre principali fonti di energia rinnovabile che dovrebbero coprire la maggior parte del futuro approvvigionamento energetico mondiale, sostituendo i combustibili fossili. Molte politiche energetiche riflettono già questo cambiamento e mirano ad un volume sostanziale di energia alternativa nel loro futuro mix energetico basato sulle risorse disponibili e conforme al protocollo di Kyoto. A differenza delle tecnologie dell'energia eolica e solare, che sono definite tecnologie ad energia rinnovabile intermittente, la biomassa è abbondante, versatile e ha una capacità di generazione continua di energia, e attualmente rappresenta il 10% dell'approvvigionamento di energia primaria a livello mondiale. Ci possono essere diversi percorsi delle tecnologie di conversione delle biomasse. La conversione biochimica che produce biogas utilizzando una varietà di rifiuti e fonti organiche in un processo di digestione anaerobica controllata (AD) è adatta a soddisfare parte dell'obiettivo futuro di produzione di energia sostenibile, in quanto questo metodo, rispetto alle tecniche di conversione termochimica e termica, è altamente economico ed efficiente (Sarker et al.,2018).

Il biogas è costituito per circa il 60% da metano (CH_4), 40% di anidride carbonica (CO_2) e altre sostanze in tracce, e può essere bruciato nelle caldaie per produrre calore, o utilizzato in motori a gas per impianti di cogenerazione (CHP) che generano sia calore che elettricità. Rimuovendo la CO_2 e altre impurità, il biogas viene purificato in biometano, che ha proprietà chimiche simili a quelle del gas fossile e quindi può essere immesso direttamente nella rete del gas esistente, trasportato con autocisterne ed erogato come carburante per veicoli nelle stazioni di rifornimento.

I residui utili per la sua produzione possono avere più origini: scarti dell'agroindustria, dell'industria alimentare e zootecnica; si possono utilizzare anche colture appositamente coltivate allo scopo di essere raccolte e trinciate per produrre "biomassa", come mais, sorgo zuccherino, grano, canna comune, bietole; oppure si può utilizzare la FORSU (Frazione

Organica del Rifiuto Solido Urbano) che rappresenta il materiale accumulato dalla raccolta differenziata dell'organico.

A causa di problemi di salute pubblica, di protezione dell'ambiente, delle preoccupazioni per il cambiamento climatico e delle rigide norme sullo smaltimento dei rifiuti organici, si cerca sempre più di ridurre, riciclare e recuperare i materiali utili dai rifiuti. In questa prospettiva quindi, l'energia proveniente dalla FORSU è una componente chiave sia tecnicamente che economicamente, poiché le discariche sono già considerate una risposta obsoleta a questo problema, sia dal punto di vista tecnico che legale, ma soprattutto dal punto di vista ambientale, visto che il maggior inquinamento dai RSU (Rifiuti Solidi Urbani) lo troviamo nelle vicinanze di discariche mal gestite.

I RSU (Rifiuti Solidi Urbani) comprendono solitamente il 46% di frazione organica (FORSU) (scarti alimentari, rifiuti di cantiere, legno, residui di processo), seguita dal 17% di carta, 10% di plastica, 5% di vetro, 4% di metallo e 18% di altri componenti.

Lo smaltimento incontrollato di questi rifiuti sul suolo determina una serie di impatti negativi sulle componenti ambientali e sulla salute pubblica, portando sia ad un'infiltrazione di contaminanti nel sottosuolo, direttamente (nel caso di rifiuti liquidi concentrati sversati accidentalmente o dolosamente sul terreno) o tramite dilavamento da parte delle acque piovane. Sono tipici i fenomeni di inquinamento delle falde acquifere causati dal percolato di discariche non controllate di rifiuti solidi. Inoltre porta ad un inquinamento dell'aria dovuto ad emissione di composti volatili già presenti in origine nei rifiuti oppure prodotti dalla loro decomposizione. Se gestiti in modo efficiente invece, i RSU possono essere una preziosa fonte di energia rinnovabile.

Gli impianti biogas rappresentano un'intelligente ed ecologica interpretazione della possibilità di trasformare la frazione organica dei RSU, in risorsa, rispettando e migliorando l'ambiente.

Il gas prodotto spontaneamente dalla fermentazione di questi scarti organici anziché essere lasciato libero nell'atmosfera, viene captato all'interno delle vasche, depurato, raffreddato e utilizzato per la produzione di energia. A tutti gli effetti, questo processo rappresenta una riduzione dell'inquinamento dell'aria e anche delle falde acquifere (Di Matteo et al., 2017).

Tra le diverse opzioni tecniche disponibili per il recupero di energia dalla FORSU, la digestione anaerobica (AD) è potenzialmente la strada più adatta. L'AD trasforma la materia organica in due prodotti di valore:

- biogas ricco di energia, un combustibile rinnovabile che può essere utilizzato per generare elettricità, calore, o come sostituto del gas naturale e del carburante per il trasporto.

- digestato ricco di nutrienti, che può essere utilizzato direttamente o compostato prima dell'uso in agricoltura o in paesaggistica. (Tyagi et al.,2018).

La produzione di biogas, quindi, ha il potenziale per generare una grande quantità di energia. L'innalzamento della capacità di digestione anaerobica per consentire un maggiore trattamento dei rifiuti e la produzione di biogas è stato oggetto di molti studi negli ultimi anni. Attualmente, la capacità di produzione di energia elettrica installata degli impianti di digestione anaerobica all'interno dell'Unione Europea ha raggiunto quasi 7,9 GW che, oltre alla produzione di calore, potrebbe aumentare di circa 29,5 GW entro il 2022. Tuttavia, il biogas non è facilmente adatto a tutte le applicazioni energetiche, soprattutto a causa del suo basso livello di potere calorifico e delle impurità presenti in esso. Attualmente, la maggior parte degli impianti a biogas commerciali sono gestiti come cogenerazione di energia elettrica e termica (CHP), dove i motori alimentati a biogas producono il calore e l'elettricità necessari per soddisfare le richieste di energia in loco e per i consumatori esterni. Tuttavia, poiché l'efficienza elettrica dei motori a gas commerciali è bassa (tra il 30 e il 40%), l'elettricità prodotta da cogenerazione a biogas non è competitiva nel mercato libero dell'elettricità senza sostanziali sussidi statali. Un percorso alternativo, come sviluppato negli ultimi decenni, è la riqualificazione del biogas ad un livello più alto di quantità di metano. Questo può essere utilizzato sia come biometano compresso localmente, sia come combustibile rinnovabile direttamente iniettato nella rete del gas naturale.

L'attenzione tecnologica quindi è stata in genere rivolta soprattutto alla pulizia e al trattamento del biogas mediante l'impiego di tecniche come l'essiccazione e la rimozione di anidride carbonica (CO_2), ammoniaca (NH_3), idrogeno solforato (H_2S) e altre impurità in tracce per ottenere un contenuto di metano nel biogas del 95-99%. Attraverso la tecnica in-situ, si può affermare un modo economicamente conveniente di riqualificare il metano su una vasta gamma di applicazioni. Questi procedimenti comportano un'interazione di fase liquido-gas all'interno del reattore anaerobico finalizzata ad un aumento del livello di metano all'interno del biogas iniziale; questo aggiungendo alcune sostanze chimiche (ad esempio, sali, fonti di carbonio) o gas, o regolando alcuni parametri del processo.

Finora sono stati proposti diversi metodi per l'arricchimento in-situ del metano e sono stati dimostrati risultati interessanti. Oltre ad essere conveniente, si ritiene che la riqualificazione in-situ offra una maggiore degradazione della materia organica con la contemporanea rimozione dell'H_2S dal gas di scarico (Sarker et al.,2018).

Date queste premesse, ho deciso di concentrare il mio lavoro sul riutilizzo della FORSU per la produzione di biogas. La scelta di approfondire quest'aspetto è dovuta al fatto che la

problematica dei rifiuti va di pari passo con quella della ricerca sulle energie rinnovabili, ponendosi come obiettivo quello di un ambiente più pulito.

A tale scopo, nella prima parte del mio lavoro ho introdotto il biogas come fonte di energia, illustrando anche la situazione impiantistica italiana, proseguendo poi con la normativa vigente e quindi gli incentivi per la produzione di energia elettrica da sostanza organica.

Successivamente, ho proseguito il lavoro illustrando il processo di digestione anaerobica e soprattutto la biomassa utilizzata, in questo caso la FORSU, e come possa essere ottimizzata la produzione di biogas da tale risorsa.

Infine ho approfondito il tema della trasformazione del biogas fornendo una visione d'insieme delle varie tecnologie per la conversione del biogas in biometano.

Nell'ultima parte del mio lavoro, invece, mi sono soffermato sul digestato analizzandone la composizione e i possibili utilizzi, con precedenti lavorazioni se necessarie.

CAPITOLO 1
BIOGAS COME FONTE DI ENERGIA RINNOVABILE

Il cambiamento climatico è uno dei maggiori problemi che il mondo si trova ad affrontare oggi. Uno dei principali fattori che contribuiscono al cambiamento climatico è il rilascio di gas serra a causa della dipendenza del mondo dai combustibili fossili per l'energia. Uno dei maggiori effetti negativi del cambiamento climatico è l'aumento delle temperature globali. Il cambiamento climatico avrà effetti importanti sugli habitat, sul livello dell'acqua, sulle scorte alimentari e, in ultima analisi, sulla vita umana. Queste problematiche stanno portando a dei cambiamenti della politica industriale, economica ed energetica di tutti i governi del mondo, che hanno spostato la loro attenzione verso una riduzione delle emissioni di anidride carbonica (CO_2). Nel 2014 infatti, la Commissione Europea ha presentato il quadro di riferimento per il 2030 che spingerà a ridurre le emissioni di gas serra del 40% rispetto ai livelli del 1990 in Europa e un obiettivo a livello europeo per le energie rinnovabili di almeno il 27% (Commissione Europea 2014). Le risorse rinnovabili quindi avranno un ruolo significativo nella riduzione delle emissioni di CO_2 in tutto il mondo e, in questa prospettiva, l'energia da biomasse e rifiuti è candidata ad essere una delle risorse energetiche rinnovabili più utilizzate, grazie alla garanzia di una generazione continua (Lisowyj e Mba Wright et al., 2018).

Allo stesso modo dal 2005 al 2016 la produzione globale di biogas è quasi triplicata, raggiungendo quasi 61 miliardi di m^3. L' Europa è il leader mondiale nella produzione di biogas, con più della metà della produzione globale, 54%, seguita dall'Asia con una quota del 30%, e America 14% (Zhu et al., 2019).

Il potenziale futuro del biogas sarà aiutato dalla sua ampia varietà di applicazioni, come la produzione di calore, vapore, elettricità, idrogeno e per l'uso nei trasporti. Il biogas può essere prodotto su piccola e grande scala, il che consente una produzione versatile in tutto il mondo. L'associazione mondiale delle bioenergie ha stimato che l'energia rinnovabile ha contribuito a circa il 18,6% del consumo energetico totale globale nel 2014, in cui la bioenergia ha rappresentato quasi il 14% (Figura 1) (Koonaphapdeelert et al., 2020).

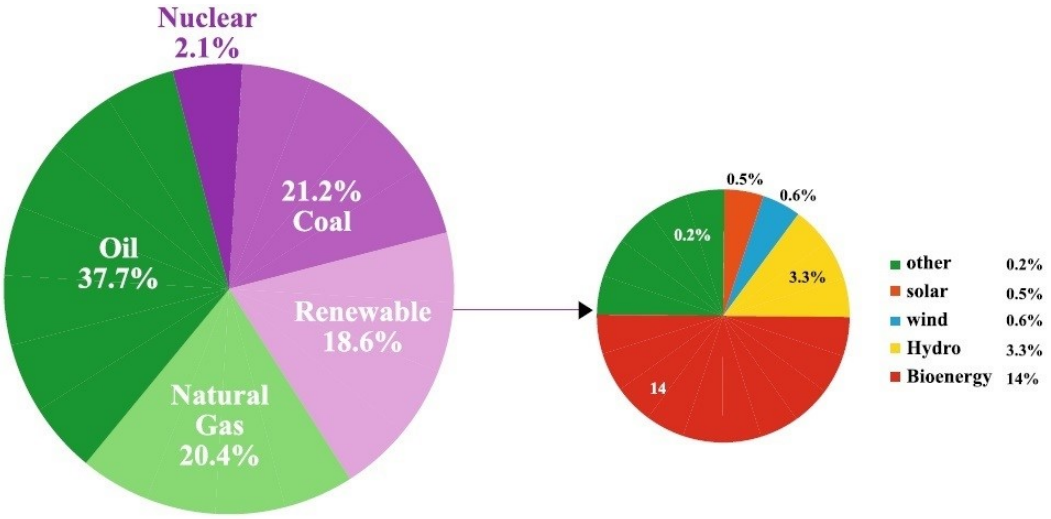

Figura 1: Consumo globale lordo di energia per combustibile (FONTE: Koonaphapdeelert et al., 2020)

Il biogas è costituito da due componenti principali, il metano (CH_4) e l'anidride carbonica (CO_2), che è un gas non infiammabile. Altri componenti includono il solfuro di idrogeno (H_2S), l'ammoniaca (NH_3), l'azoto (N_2) e l'ossigeno (O_2) (Tabella 1).

Tabella 1: Composizione generale del Biogas (FONTE: Koonaphapdeelert et al., 2020).

Biogas composition	Concentration levels
Methane (CH_4)	50–80% by Vol.
Carbon dioxide (CO_2)	20–50% by Vol.
Ammonia (NH_3)	0–300 ppm
Hydrogen sulfide (H_2S)	50–5000 ppm
Nitrogen (N_2)	1–4% by Vol.
Oxygen (O_2)	<1% by Vol.
Moisture (H_2O)	Saturated 2–5% by mass

L'utilità del biogas come combustibile deriva principalmente dal suo componente metano che è un idrocarburo semplice (alcano) formato da un atomo di carbonio e quattro di idrogeno; la sua formula chimica è CH_4, e si trova in natura sotto forma di gas incolore, inodore ed è molto infiammabile. Il metano liquido invece si ottiene raffreddando il gas a una temperatura di -162°C, sempre a pressione atmosferica, oppure a -83°C a una pressione di 45 atmosfere. Quindi il biogas, prodotto della digestione anaerobica (AD) di rifiuti, se opportunamente trattato, ha la capacità di sostituire i combustibili fossili nei trasporti o per la produzione di elettricità (Koonaphapdeelert et al., 2020).

CAPITOLO 2
NORMATIVA EUROPEA E ITALIANA

Il quadro legislativo dell'Unione Europea (UE) che circonda il biogas ha svolto un ruolo essenziale nel plasmare l'industria dei paesi membri. La legislazione focalizzata sull'aumento della quantità di energia rinnovabile e sulla riduzione delle emissioni di gas serra ha aiutato ulteriormente questo aspetto, con alcuni paesi che hanno fornito un sostanziale sostegno fiscale per la produzione di energia rinnovabile.

Nel caso particolare del biogas, le autorità pubbliche svolgono un ruolo essenziale: la Commissione Europea fa il piano generale, i governi degli Stati membri elaborano piani nazionali che poi vengono applicati sul territorio tramite Regioni, Provincie e Comuni (Zhu et al., 2019).

Questa politica dell'Unione Europea (UE), sulle energie rinnovabili è stata posta nel 1997 quando il Consiglio Europeo e il Parlamento Europeo hanno adottato il "Libro Bianco per una strategia e un piano d'azione comunitario" e quando la quota di energie rinnovabili era pari al 6% del consumo interno lordo di energia.

Nel 2007 la Commissione Europea ha proposto un pacchetto integrato “Energia e Cambiamenti Climatici” sull'impegno dell'UE per il cambiamento (Politica energetica per l'Europa (COM(2007) 1 def.) (COM(2007) 2 def.), con l’intento di limitare il cambiamento climatico globale a 2°C entro il 2020. Inoltre include l'impegno dell'UE a raggiungere una riduzione di almeno il 20% delle emissioni di gas serra entro il 2020 rispetto ai livelli del 1990 e l'obiettivo obbligatorio dell'UE di un 20% di energia rinnovabile.

Nella direttiva sulle energie rinnovabili (RED) 2009/28/CE, sulla promozione delle fonti energetiche rinnovabili, viene imposto agli Stati membri di aumentare la quota di energie rinnovabili al 20% del consumo finale lordo di energia a livello UE e un contributo del 10% di energia rinnovabile nell'uso dell'energia nei trasporti in ogni Stato membro entro il 2020. La RED specifica gli obiettivi nazionali e gli obiettivi giuridicamente vincolanti per la quota di energia rinnovabile. Inoltre, la Direttiva sulla qualità dei carburanti (FQD) 2009/30/CE fissa l'obiettivo di una riduzione del 6% delle emissioni di gas serra per i carburanti utilizzati nei trasporti nel 2020. La RED e la FQD includono criteri per i biocarburanti sostenibili e

procedure per verificare che tali criteri siano soddisfatti. La RED include disposizioni per facilitare lo sviluppo delle energie rinnovabili, come tabelle di marcia dettagliate e misure adottate per raggiungere gli obiettivi nazionali vincolanti in termini di quota dei consumi finali lordi di energia coperta da fonti rinnovabili (FER) e sviluppare le infrastrutture energetiche.

Più a lungo termine, l'Unione Europea ha stabilito l'ambizioso obiettivo di costruire un'economia competitiva a basse emissioni di carbonio nel 2050 e di raggiungere una riduzione delle emissioni di gas serra dell'80-95% entro il 2050 (COM(2011) 112 definitivo). La quota di energia rinnovabile potrebbe raggiungere tra il 55% e il 75% del consumo finale lordo di energia nell'Unione Europea nel 2050 (COM(2011) 885 finale). La Tabella di marcia per l'energia 2050 ha esaminato i possibili percorsi per una transizione verso una decarbonizzazione del sistema energetico e i relativi impatti, sfide e opportunità. Una strategia di bioeconomia (COM(2012) 60) è stata impostata per sviluppare una "società innovativa, efficiente sotto il profilo delle risorse e competitiva che concili la sicurezza alimentare con l'uso sostenibile delle risorse rinnovabili per scopi industriali".

La bioeconomia gioca un ruolo chiave, come parte di un'economia verde, per sostituire i combustibili fossili su larga scala, non solo per le applicazioni energetiche, ma anche per le applicazioni chimiche e dei materiali.

Nel 2015, 195 Paesi hanno concordato alla 21° Conferenza delle Parti (COP21) della Convenzione Quadro delle Nazioni Unite sui Cambiamenti Climatici (UNFCCC) a Parigi, in occasione della 21° Conferenza delle Parti (COP21), un obiettivo a lungo termine per limitare l'aumento della temperatura media globale a ben al di sotto dei 2°C rispetto ai livelli preindustriali. L'accordo stabilisce un accordo globale sul clima giuridicamente vincolante e un piano d'azione globale per limitare l'aumento a 1,5°C al fine di ridurre i rischi e gli impatti del cambiamento climatico. I Paesi hanno presentato piani d'azione nazionali completi per il clima e i loro Intended Nationally Determined Contributions (INDCs) principalmente attraverso le energie rinnovabili e le misure di efficienza energetica. L'UE ha già adottato un quadro di riferimento per il clima e l'energia per il 2030 e ha fissato gli obiettivi e i traguardi politici per il 2030 (COM(2014) 15 definitivo): una riduzione del 40% delle emissioni di gas serra rispetto ai livelli del 1990, una quota di consumo di energia rinnovabile pari ad almeno il 27% e un risparmio energetico di almeno il 27% rispetto allo scenario business-as-usual. L'obiettivo del 27% fissato per il 2030 è un importante traguardo intermedio verso gli obiettivi fissati per il 2050. La Commissione Europea ha pubblicato alla fine del 2016 una proposta di revisione della direttiva sulle energie rinnovabili (COM(2016) 767 final/2) per fare dell'UE un leader mondiale nel settore delle energie rinnovabili, per garantire il raggiungimento

dell'obiettivo del 27% della quota di energia rinnovabile consumata nell'UE nel 2030, poi aggiornato al 35% nel 2018, come pietra miliare per il suo obiettivo a lungo termine di riduzione dei gas serra nel 2050 (Scarlat et al., 2018).

La normativa prevista dall'Unione Europea sulla produzione e distribuzione di biogas e biometano include le seguenti direttive e norme:

- Direttiva 2001/77/CE: per la promozione dell'energia elettrica prodotta da fonti rinnovabili
- Regolamento 2006/208/CE: sulle norme di trasformazione relative agli impianti di produzione di Biogas
- Direttiva 2008/98/CE: sui rifiuti e sulla prevenzione dell'inquinamento dovuto ad essi. Questa Direttiva fornisce un quadro generale dei requisiti per la gestione dei rifiuti e raccoglie le definizioni relative alla gestione base dei rifiuti per la UE.
- Direttiva 2009/73/CE: sulle norme comuni per il mercato interno del gas naturale. Questa Direttiva punta a introdurre delle regole comuni per la trasmissione, la distribuzione, il rifornimento e lo stoccaggio di gas naturale. Riguarda soprattutto il gas naturale, il gas naturale liquefatto (LNG), biogas e gas da biomassa.
- Direttiva 2009/28/CE: sulla promozione dell'uso e della produzione dell'energia da fonti rinnovabili, modifica e successiva abrogazione delle Direttive 2001/77/CE e 2003/30/CE.

  Questa Direttiva stabilisce un quadro normativo comune per l'uso di energia da fonti rinnovabili per limitare le emissioni di gas serra e promuovere un trasporto più pulito.

La normativa italiana prevede:

- Il Decreto Ministeriale del 6 luglio 2012 con i relativi allegati, definisce il nuovo sistema di incentivi per la produzione di energia da fonti rinnovabili elettriche non fotovoltaiche (idroelettrico, geotermico, eolico, biomasse, biogas);
- Il Decreto Legislativo del 3 aprile 2006 numero 152, conosciuto con il nome di Testo Unico Ambientale;
- Il Decreto Ministeriale del 7 aprile 2006 "Criteri e norme tecniche generali per la disciplina regionale dell'utilizzazione agronomica degli effluenti di allevamento, di cui all'articolo 38 del D.Lgs. 11 maggio 1999, n. 152.";
- Il Decreto Legislativo del 16 aprile 2008 numero 4 "Ulteriori disposizioni correttive ed integrative del D.Lgs. 3 aprile 2006, n. 152, recante norme in materia ambientale";
- Il Decreto Legislativo del 29 dicembre 2003 n.387 stabilisce quali possono essere le fonti di produzione di energia e le divide in fonti rinnovabili non fossili e definisce le

biomasse come la sezione biodegradabile dei residui di agricoltura, allevamento e rifiuti solidi urbani ed industriali. Definisce gli impianti che possono essere alimentati da biomassa (e vi include ovviamente gli impianti a biogas) e quindi fonte rinnovabile programmabile, separandoli da quelli a fonte rinnovabile non programmabile;

- La Direttiva 2009/28/CE che prevedeva specifiche modalità di incentivazione del biometano immesso nella rete del gas naturale è stata recepita all'art. 21 del Decreto Legislativo del 3 marzo 2011, n. 28 e successive modifiche e integrazioni.

In attuazione di tale decreto, il Ministro dello Sviluppo Economico, di concerto con il Ministro dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare e con il Ministro delle Politiche Agricole Alimentari e Forestali, ha emanato il decreto 5 dicembre 2013 recante "Modalità di incentivazione del biometano immesso nella rete del gas naturale" che disciplina modalità specifiche per l'incentivazione del biometano.

Tale incentivazione del biometano non ha però prodotto i risultati attesi, sia in termini di investimenti effettuati che di realizzazione di nuovi impianti. Per tal motivo, dopo una lunga fase di consultazione con i soggetti interessati, nel 2018 si è giunti all'emanazione del Decreto Ministeriale Sviluppo Economico del 2 marzo 2018 (entrato in vigore il 20 marzo 2018). A differenza del precedente provvedimento, che incentivava l'impiego del biometano a 360 gradi (immissione in rete gas, cogenerazione, trasporti), il nuovo decreto si concentra esclusivamente sul biometano, sul biometano avanzato e sui biocarburanti avanzati diversi dal biometano, da impiegare nel settore dei trasporti.

CAPITOLO 3
IL BIOGAS IN ITALIA

3.1 Diffusione

Negli ultimi anni la produzione di biogas in Italia ha conosciuto un boom economico: investimenti per oltre 4,5 miliardi di euro e produzione di circa 2 miliardi di metri cubi normali di gas naturale equivalente (cioè il 20% della produzione nazionale di gas naturale) e 12.000 nuovi posti di lavoro (CIB 2016; EBA 2016). La produzione di biogas è stato uno dei settori più dinamici in Italia, attirando molti investitori del settore agroindustriale, che sono stati incoraggiati nelle loro decisioni di investimento dal generoso sistema di incentivi (feed-in-tariff) istituito dal governo italiano, infatti al 2019, in Italia erano operativi quasi 2000 impianti di biogas, dei quali l'80% in ambito agricolo, con una potenza elettrica installata di circa 1400 MW e una produzione di energia elettrica di circa 7400 GWh.
La produzione di biometano in Italia, invece, non si è molto diffusa. Anche se, la tecnologia del biometano è matura e il biometano ha un elevato potenziale di mercato ed è un vettore energetico ben noto nel settore dei trasporti e per applicazioni stazionarie, nel 2016 erano operativi solo sette impianti di riqualificazione (CIB 2016; Energy & Strategy Group 2016; GSE 2017). Questa limitata diffusione è in parte dovuta alla legislazione italiana che, fino al 2018, era ancora vaga rispetto alle norme e agli standard riguardanti l'iniezione di biometano nel sistema del gas naturale, ma deriva sostanzialmente dalla mancanza di incentivi governativi premianti per la produzione di biometano. Questa mancanza a livello normativo è stata poi sopperita con l'emanazione del DM del 2 marzo 2018, portando questo settore ad avere anch'esso un numero di impianti in notevole crescita (Banzato et al., 2018); al 2019 gli impianti di biometano allacciati alla rete nazione di trasporto gas erano già 9. Inoltre, sono già state accettate altre 30 offerte di allacciamento sulla rete, a cui si aggiungono tre impianti in fase di allacciamento sulle reti di distribuzione. Sulla base delle richieste di allacciamento attualmente accettate e degli impianti già allacciati entro i prossimi anni saranno immessi in rete poco più di 400 mln Sm^3/anno di biometano (circa un terzo del potenziale incentivabile) di cui quasi 300 mln dal ciclo rifiuti e solo la restante parte da filiera agricola e agroindustria (circa 90 mln Sm^3/anno) e fanghi di depurazione (circa 10 mln). Per quanto riguarda il settore

agricolo, solo poco più del 43% dei volumi proverrà da impianti preesistenti (impianti biogas riconvertiti), il restante 57% da nuovi impianti di biometano. Volumi dunque ancora lontani del tetto previsto dal Decreto interministeriale del 2 marzo 2018 della capacità massima incentivata. Considerando che per la realizzazione di un allacciamento, tra progettazione, rilascio autorizzazione e costruzione, possono passare anche 18-24 mesi e che la scadenza degli incentivi si colloca in un arco temporale relativamente prossimo (2022), non è ancora certo che si raggiunga il target di 1,1 miliardi Sm^3 /anno.

Secondo stime CIB, Consorzio Italiano Biogas, l'Italia sarebbe nelle condizioni di raggiungere una produzione di 10 miliardi di metri cubi di biometano al 2030, interamente prodotto da digestione anaerobica, di cui almeno 8 da matrici agricole, pari a circa il 15% dell'attuale fabbisogno annuo di gas naturale e ai due terzi della potenzialità di stoccaggio della rete nazionale (Catalano et al.,2020).

3.2 Incentivi per la produzione di biometano

Il Decreto interministeriale del 2 marzo 2018 promuove l'uso del biometano e degli altri biocarburanti avanzati nel settore dei trasporti e rappresenta un provvedimento strategico che mira a favorire l'utilizzo delle fonti rinnovabili nei trasporti, anche attraverso lo sviluppo di iniziative di economia circolare e di gestione virtuosa dei rifiuti urbani e degli scarti agricoli. In particolare il nuovo Decreto ha come obiettivi:

- promuovere maggiormente l'utilizzo del biometano per i trasporti, anche ai fini del raggiungimento degli obiettivi posti all'Italia dalle direttive europee in termini di utilizzo di carburanti rinnovabili nei trasporti. L'onere dell'incentivo è distribuito sui soggetti che hanno l'obbligo di immissione in consumo di biocarburanti (Soggetti Obbligati);
- favorire le riconversioni degli impianti a biogas, con conseguente riduzione dei costi della componente ASOS della bolletta elettrica;
- promuovere l'incentivazione di impianti di produzione di altri biocarburanti avanzati diversi dal biometano.

Per i produttori di biometano immesso in consumo nei trasporti, tramite impianti di distribuzione stradali, autostradali o privati, è previsto il rilascio dei Certificati di Immissione in Consumo (CIC), calcolati secondo le procedure Gestore dei Servizi Energetici (GSE).

Per i produttori di biometano avanzato è previsto:

- il riconoscimento di un valore pari a 375€ per ogni CIC riconosciuto, considerando anche le eventuali maggiorazioni previste nella quantificazione dei titoli spettanti.

Tale incentivazione ha durata massima di 10 anni; successivamente si ha diritto al solo rilascio dei CIC (che possono essere venduti ad altri operatori);

- il ritiro, da parte del GSE, anche per un quantitativo parziale, del biometano avanzato ad un prezzo pari al 95% del prezzo medio mensile registrato sul Mercato a Pronti del gas naturale o, in alternativa, la vendita effettuata autonomamente. (Tabella 2)

Tabella 2: Incentivi e principali ricavi (FONTE: GSE)

Tipologia	Incentivo	Ricavi vendita	Durata
Biometano	CIC + maggiorazioni per materie prime	Biometano sul mercato	Vita impianto
Biometano avanzato	375 €/CIC + maggiorazioni per impianti pertinenti	Ritiro Biometano GSE, o Biometano sul mercato	Massimo 10 anni*

** Successivamente si ha diritto al rilascio dei CIC e vendita sul mercato del metano*

3.3 Il biometano

Nel D.Lgs. 28/2011 il biometano è definito come il "gas ottenuto a partire da fonti rinnovabili avente caratteristiche e condizioni di utilizzo corrispondenti a quelle del gas metano e idoneo alla immissione nella rete del gas naturale". Il biometano è un gas che deriva da un processo che migliora la qualità del biogas, chiamato upgrading, riducendo i suoi livelli di anidride carbonica, idrogeno solforato, umidità e altri gas. Il biogas trasformato in biometano ha una percentuale più alta di metano puro. A volte è chiamato Gas Naturale Rinnovabile (GNL) e se compresso e usato come carburante per veicoli è noto come Gas Biometano Compresso (CBG). È paragonabile al gas naturale compresso (GNC) o al gas naturale per veicoli (GN), che è derivato dal gas naturale. Il gas naturale è un combustibile fossile non rinnovabile composto principalmente da metano (CH_4, 70-98%) e da tracce di altri idrocarburi come etano, propano, butano, ecc. (Koonaphapdeelert et al., 2020).

Il CIB-Consorzio Italiano Biogas, il consorzio che riunisce le aziende agricole produttrici di biogas e biometano da fonti rinnovabili, sintetizza le proprietà del biometano come di seguito riportato. Il biometano infatti è una fonte energetica:

- rinnovabile, perché prodotta da biomasse di origine agricola che si rinnovano nel tempo e possono essere pressoché inesauribili;
- sostenibile, perché le biomasse nel loro ciclo di vita hanno incorporato il carbonio presente nell'atmosfera; il suo consumo avviene quindi evitando di liberare il carbonio

sequestrato nei giacimenti di combustibili fossili, quasi senza ulteriori emissioni climalteranti e, se prodotto secondo i principi del "biogas fatto bene" contribuisce a ridurre in modo significativo anche le emissioni di gas serra.

Il suo utilizzo può avvenire in modo:

- flessibile, perché in grado di essere impiegato come combustibile in tutti gli usi energetici, dalla produzione del calore e del freddo a quello dell'energia elettrica, e come carburante nel settore dei trasporti e finanche divenire materia prima per la produzione di biomateriali e biochemicals;
- programmabile, essendo del tutto assimilabile al gas naturale ne può sfruttare le infrastrutture di trasporto e stoccaggio, consentendone un utilizzo adattabile alle diverse e mutevoli condizioni territoriali e temporali della domanda di energia in ogni settore d'uso;
- efficiente dal punto di vista della conversione in energia elettrica potendo sfruttare un parco di generazione a ciclo combinato tra i più moderni al mondo, come pure essere utilizzabile in modo sicuro e efficiente nell'ambito della generazione distribuita. (fonte CIB)

Il biometano permette inoltre di contribuire alla decarbonizzazione del settore dei trasporti con la produzione di un biocarburante avanzato realizzato con tecnologie e biomasse nazionali. Inoltre il suo essere prodotto quasi esclusivamente entro i confini dell'Unione Europea rende molto più agevole e affidabile la verifica della sua effettiva sostenibilità come biocarburante in ragione della presenza di meccanismi di auditing rigorosi ed indipendenti approvati e monitorati dalla Commissione Europea, riducendo la dipendenza da biocarburanti prodotti in aree del mondo dove la produzione di biomasse presenta aspetti critici, sia sul piano della preservazione della biodiversità e dei sink naturali di carbonio, che su quello degli impatti sulla disponibilità di cibo. Il contributo del biometano alla decarbonizzazione non si limita alla sola fase del soddisfacimento del consumo energetico, suo processo produttivo rende infatti disponibili una serie di altri prodotti, sottoprodotti e servizi non energetici il cui sfruttamento comporta una riduzione delle emissioni climalteranti; più in particolare:

- il digestato è utilizzato come materia organica ammendante, migliorando la produttività del terreno agricolo e la sua capacità di trattenere gas climalteranti fungendo da sink di carbonio.
- l'utilizzo come substrato di partenza di sottoprodotti e scarti originatisi nei settori agroalimentare e forestale per la produzione di biometano, evita l'immissione in atmosfera di gas climalteranti che altrimenti si produrrebbero per fermentazione

naturale della materia organica; stessa considerazione vale anche per i rifiuti organici urbani;

- il biogas in quanto tecnologia efficiente anche su piccola scala è in grado di rappresentare una infrastruttura tecnologica nell'ambito di un azienda agricola, o più aziende tra loro integrate, essenziale per ridurre gli impatti dell'agricoltura in termini di emissioni di gas serra e di altro genere (lisciviazione di nutrienti verso i corpi idrici, effluenti zootecnici, ecc.) e aumentare nel contempo la competitività delle aziende agricole nelle loro attività tradizionali della riduzione dei costi di produzione (riduzione dell'utilizzo dei concimi chimici, maggior utilizzo dei terreno) e della riduzione dei costi di gestione degli effluenti zootecnici, ecc. (www.kyotoclub.org, 2019).

L'Italia è leader in Europa per automobili circolanti a CNG (gas naturale compresso), una tecnologia che abbatte particolato e ossidi di azoto e riduce notevolmente le emissioni di anidride carbonica rispetto ai carburanti tradizionali come diesel e benzina. Il biometano rende la g-mobility rinnovabile e ancora più green: questa risorsa, che può essere ottenuta dalla frazione organica dei rifiuti urbani o da scarti agricoli e agroalimentari, emette livelli quasi nulli di polveri (così come il gas naturale convenzionale) e riduce ulteriormente la CO_2 rispetto al metano e ai carburanti tradizionali, del 97% rispetto i carburanti fossili. Le emissioni di un veicolo a biometano sono paragonabili a quelle di un veicolo elettrico alimentato con energia eolica. Inoltre l'anidride carbonica che si crea durante il processo di produzione può essere resa fluida e riutilizzata. Il diossido di carbonio purissimo rappresenta un'ulteriore fonte di reddito per i gestori, in quanto può essere utilizzata in svariati settori industriali (come l'industria alimentare, le serre, i sistemi antincendio o gli impianti di refrigerazione).

L'Italia ha un potenziale di produzione di biometano stimato dal CIB (Consorzio Italiano Biogas) di 10 miliardi di metri cubi. Se il biometano potenzialmente producibile in Italia fosse interamente destinato ai trasporti, come previsto dal relativo decreto incentivi, potrebbe alimentare un terzo del parco circolante con energia rinnovabile al 100%. Le possibilità di utilizzo e di ulteriore sviluppo della mobilità sostenibile in Italia sono concrete e lo dimostra la presenza di una rete distributiva di circa 1.250 impianti, in costante aumento, un parco circolante di oltre un milione di veicoli leggeri che possono usare fin da subito biometano, oltre ai 3.300 autobus a metano.

Una prospettiva interessante per il biometano è la sua liquefazione e conseguente trasformazione in bio-GNL, l'unica tecnologia attualmente disponibile per lo sviluppo di carburanti totalmente rinnovabili e a zero CO_2 per i veicoli pesanti.

CAPITOLO 4
BIOMASSA UTILIZZATA

4.1 Materie prime

Per comprendere la correlazione tra una data materia prima e la sua potenziale produzione di biogas, è necessario considerare diversi fattori. La valutazione delle proprietà fisico-chimiche delle materie prime, compreso il contenuto di umidità e i materiali organici disponibili, è necessaria per caratterizzarle. Per esempio, i solidi totali (%TS) si riferiscono alla quantità totale di solidi disponibili in un campione, mentre i solidi volatili (%VS) si riferiscono alla frazione organica di %TS disponibile per la produzione di biogas, come caratterizzata dalla combustione notturna di campioni essiccati a 550 °C. Infine, la materia fresca (FM) è una qualità importante, in quanto rappresenta la quantità effettiva di materiali immessi nei digestori dagli operatori. Ogni valore ha importanti ramificazioni e offre importanti considerazioni per caratterizzare una data materia prima. Più in dettaglio, %VS fornisce un confronto accurato delle materie prime permettendo la normalizzazione del biogas per g VS, mentre TS è un'ulteriore importante considerazione, in quanto bassi valori di TS, come nei substrati liquidi, indicano un campione altamente diluito, che si traduce in una riduzione del biogas per unità di materia fresca, sia solida che liquida. Ulteriori indicatori possono riferirsi alla composizione dei nutrienti espressi come rapporti (C/N, C/P, N/P), o oligoelementi.

Le biomasse con potenziale energetico sono così suddivise:

- Risorse naturali: forestali o acquatiche (legna, ramaglie, alghe...ecc.);
- Coltivazioni: terrestri arboree o erbacee (pioppo, eucalipto, palma da olio, girasole, mais, canna da zucchero, colza…ecc.), acquatiche (alghe);
- Biomassa residuale: sottoprodotti di origine agricola e agroindustriale (scarti ortofrutta, trucioli, oli esausti, paglie, scarti macellazione, reflui zootecnici…ecc.)
- FORSU: frazione organica del rifiuto solido urbano, è il materiale raccolto dalla raccolta differenziata dell'organico. (Langeveld et al.,2018)

4.2 La F.O.R.S.U.

Per FORSU (Frazione Organica del Rifiuto Solido Urbano) si intende il materiale organico, altrimenti detto umido, raccolto grazie alla raccolta differenziata: trattasi principalmente di residui di cibo o preparazioni alimentari e frazioni assimilabili in genere, come ad esempio la carta per alimenti sporca di residui alimentari. Questa frazione costituisce dal 30 al 40% in peso dei rifiuti solidi urbani (RSU).

La gestione dei rifiuti solidi urbani (RSU), di cui la FORSU fa parte, è diventata una delle principali preoccupazioni a livello globale a causa della crescente urbanizzazione, della conseguente produzione di tali rifiuti e degli impatti negativi sulla salute pubblica e sull'ambiente. Al 2018 i livelli globali di produzione di RSU erano a circa 1,3 miliardi di tonnellate all'anno (1,2 kg pro capite al giorno) e con una previsione a circa 2,2 miliardi di tonnellate all'anno entro il 2025 (Tyagi et al.,2018).

La situazione italiana è monitorata dall'ISPRA (Istituto Superiore per la Protezione e Ricerca Ambientale) nel "Rapporto Rifiuti Urbani", in cui viene stilata un'approfondita analisi della situazione nazionale e regionale relativa alla produzione e alla gestione dei rifiuti urbani. Nel 2018, la produzione nazionale di rifiuti urbani (RU) si è attestata a 30,16 milioni di tonnellate, leggermente in rialzo rispetto l'anno precedente, 29,6 milioni di tonnellate nel 2017. Di questi, una parte viene suddiviso attraverso la raccolta differenziata, che in Italia avviene sul 58,18% dei RSU. (Tabella 3)

Tabella 3: Tabella riassuntiva sulla distribuzione dei rifiuti in Italia (FONTE: ISPRA 2018)

Area Geografica	Popolazione	Raccolta Differenziata (t)	Rifiuti Urbani (t)	RD (%)	RD pro capite (kg/ab. anno)	RU pro capite (kg/ab. anno)
NORD	27.746.113	9.708.633,333	14.338.478,437	67,71 %	349,91	516,77
CENTRO	12.016.009	3.575.292,252	6.581.902,418	54,32 %	297,54	547,76
SUD	20.597.424	4.264.781,873	9.244.134,717	46,14 %	207,05	448,80
ITALIA	60.359.546	17.548.707,458	30.164.515,572	58,18 %	290,74	499,75

Lo smaltimento dei RSU è tipicamente e storicamente associato allo smaltimento in discarica, al trattamento termico (nei paesi ad alto reddito), al compostaggio e allo scarico a cielo aperto (nei paesi a basso e medio-basso reddito). Lo smaltimento in discarica dei RSU, se effettuato in modo inappropriato, può contaminare le sorgenti d'acqua e il suolo circostanti con percolato che trasporta metalli pesanti, inquinanti organici persistenti e agenti patogeni microbici. Le discariche gestite in modo inadeguato causano anche inquinamento atmosferico dovuto all'emissione di odori, gas serra (GHG) e composti organici volatili (COV). Il settore della gestione dei rifiuti solidi è responsabile di quasi il 5% (1460 tonnellate di CO_2) del totale delle emissioni globali di gas serra e del 9% del metano rilasciato. Può anche minacciare la salute pubblica attirando vettori di malattie ed esponendo le persone che vivono vicino alle discariche

a componenti nocivi. Il trasporto di RSU verso le discariche contribuisce alla produzione di CO_2, SO_2, NOx, odori e altri inquinanti atmosferici prodotti durante il trasporto. L'incenerimento ha elevati costi di capitale e di gestione, genera cenere e può emettere nell'atmosfera particolato e inquinanti gassosi (metalli pesanti, CO_2, N_2O, diossine e furani e inquinanti organici persistenti) se il controllo dell'inquinamento atmosferico è inadeguato. La combustione a cielo aperto dei rifiuti provoca un grave inquinamento dell'aria a causa della combustione a bassa temperatura. Il compostaggio si trova ad affrontare una mancanza di interesse pubblico dovuta principalmente al basso valore del prodotto (cioè il compost) e alla limitata riduzione del volume dei rifiuti (Tyagi et al.,2018).

Una delle migliori soluzioni per recuperare questi rifiuti e sfruttarli per la produzione di altri componenti e di conseguenza diminuire drasticamente l'inquinamento è la digestione anaerobica (AD) della frazione organica (FORSU) con produzione di biogas.

Il 58,18% dei RSU in Italia, che ha subito la raccolta differenziata, è suddiviso in varie frazioni merceologiche, rappresentate in Figura 2.

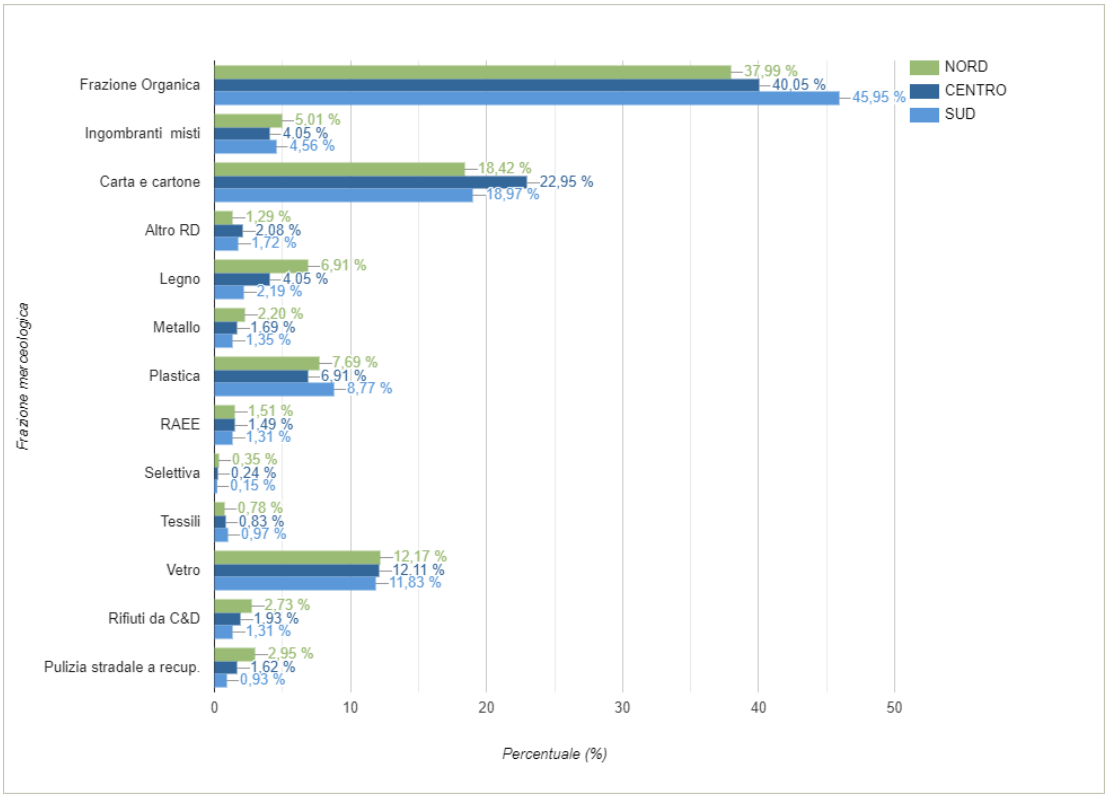

Figura 2: Ripartizione percentuale dei RSU per frazione merceologica (FONTE: ISPRA 2018)

Se la raccolta del metano è un obiettivo, allora la produzione di biogas dipende dalla natura delle sostanze organiche presenti nella materia prima, dal pH, dalla temperatura, dal contenuto

di umidità e dal rapporto carbonio-azoto della materia prima. La Tabella 4 riassume le caratteristiche tipiche e la resa di metano per tre tipi di FORSU, vale a dire:

- FORSU separata meccanicamente (MS-OFMSW);
- FORSU ordinata alla fonte (SS-OFMSW);
- FORSU raccolta separatamente (SC-OFMSW).

Le caratteristiche della FORSU devono essere valutate in base al contesto regionale, stagionale e socio-economico. (Tyagi et al.,2018)

Tabella 4: Caratteristiche tipiche e produzione finale di biometano da MS-OFMSW, SS-OFMSW, SC-OFMSW

Parameters	Average	Min	Max	SD
MS-OFMSW				
TS (%)	66.5	48	95	21.8
TVS (%TS)	53.0	29	91	28.0
TN (%TS)	2.3	1.2	3.4	1.6
TP (%TS)	0.1	0.05	0.22	0.1
COD/TVS	1.2	0.8	1.6	0.6
m^3 CH_4/kg TVS	0.30			
SS-OFMSW				
TS (%)	20	9	31	7.1
TVS (%TS)	80.3	23	94	22.6
TN (%TS)	2.8	2.1	3.3	0.6
TP (%TS)	0.9	0.3	2.6	1.1
COD/TVS	1.0	0.9	1.1	0.1
m^3 CH_4/kg TVS	0.45			
SC-OFMSW				
TS (%)	16.1	5	31	10.1
TVS (%TS)	79.4	63	92	10.4
TN (%TS)	2.5	1.4	3.4	0.9
TP (%TS)	1.6	0.4	3.3	1.2
COD/TVS	1.1	0.7	1.5	0.6
m^3 CH_4/kg TVS	0.50			

TS= solidi totali; TVS= solidi volatili totali; TN= azoto totale; TP= fosforo totale; COD= domanda chimica di ossigeno; SD= deviazione standard.

CAPITOLO 5
DIGESTIONE ANAEROBICA DELLA FORSU

5.1 Digestione anaerobica

La digestione anaerobica (AD) è un processo biochimico che consiste nella degradazione della materia organica da parte dei batteri in assenza di ossigeno. Il biogas è il prodotto finale della digestione anaerobica, che consiste di metano, anidride carbonica e tracce di altri composti, come NH_3, H_2S, H_2, N_2 e O_2. Il biogas può essere utilizzato direttamente come combustibile, nei motori a gas a combustione combinata, oppure può essere trasformato in biometano. L'effluente rimasto dopo la digestione anaerobica è un substrato ricco di nutrienti (digestato) e può essere usato come fertilizzante per applicazioni agronomiche. La digestione anaerobica converte la materia organica in biogas attraverso quattro fasi:

- Idrolisi, in cui le sostanze organiche complesse (carboidrati, proteine e lipidi) vengono decomposte dai batteri in monomeri solubili;
- acidogenesi, in cui i monomeri solubili vengono convertiti in acidi grassi volatili (VFA)
- acetogenesi, in cui i VFA sono principalmente trasformati in acido acetico dai batteri acetogeni produttori di idrogeno.
- Metanogenesi, in questa fase i prodotti dell'acetogenesi vengono trasformati in metano dall'azione sinergica di vari batteri mesofili (Liberti et al.,2019).

L'applicazione dell'AD sui rifiuti organici è aumentata in termini di attrattiva dal punto di vista politico in quanto è ora considerata una tecnologia affidabile. Tuttavia, l'applicazione di AD alla FORSU è ancora relativamente limitata, questo perché sono stati riscontrati problemi dovuti all'alto contenuto di solidi, alle grandi dimensioni delle particelle, ai componenti lentamente biodegradabili (ricchi di lignina, rifiuti legnosi), e alla natura eterogenea dei rifiuti, che rende difficile il controllo del processo. Inoltre, è noto che le materie prime contaminate bloccano il processo di AD e rendono il digestato non idoneo all'applicazione diretta o come compost. Non è una sorpresa che gli studi precedenti avessero riportato scarse rese di biogas ($60m^3/t$) e vari problemi meccanici con i reattori anaerobici impiegati, in cui l'accumulo di

composti tossici, le limitazioni della velocità di trasferimento di massa del substrato ai microbi e la concentrazione di biomassa sono stati considerati potenziali difficoltà (Tyagi et al.,2018). Una parte del problema è stato risolto effettuando sulla FORSU dei pre-trattamenti con l'intento di eliminare corpi estranei o indesiderati eventualmente presenti e se necessario effettuare una triturazione dei materiali di dimensioni elevate; tipicamente la FORSU da cassonetto stradale ha il 5-10% di corpi non desiderati, che con il trattamento iniziale sono ridotti al 2-3%. (Mu et al., 2107).

5.2 Co-Digestione anaerobica

Una soluzione per migliorare il processo di AD è quella dell'uso di co-substrati nella digestione della FORSU, cioè la co-digestione.

La co-digestione anaerobica (AcoD) della FORSU con vari co-substrati ha mostrato un potenziale per l'aumento della produzione di biogas, offrendo al contempo un trattamento combinato e più stabile di due o più rifiuti problematici per le comunità (Mu et al., 2017).

L'AcoD di due o più substrati fornisce una migliore disponibilità e un migliore equilibrio di macro e micro-nutrienti (per una buona crescita microbica), la diluizione di composti tossici o inibitori, l'equilibrio dell'umidità e una migliore capacità tampone della miscela. L'AcoD ha permesso di ottenere effetti sinergici positivi sull'efficienza del processo, aumento della componente biodegradabile, ampliamento della comunità microbica coinvolta nel processo di digestione e maggiori concentrazioni di biomassa attiva.Questi hanno portato ad una migliore stabilità del processo e ad una maggiore produzione di biogas.

La FORSU è tipicamente caratterizzata da un'alta concentrazione di solidi totali (TS) (30-50%), un alto rapporto C/N, carenza di macro e micro-nutrienti (azoto e metalli in tracce) e presenza di composti tossici (metalli pesanti e ftalati), tali caratteristiche possono limitare il successo della digestione; inoltre presenta un alto contenuto di umidità ed è altamente biodegradabile a causa della grande frazione di rifiuti alimentari (FW) in esso contenuta. Quest'ultima è costituita da rifiuti di cucina e di trasformazione alimentare. La composizione di FW e quindi della FORSU è eterogenea e varia da regione a regione. I carboidrati sono tipicamente il componente primario (> 50% TS) nella FORSU, quindi il successo AD di un substrato ricco di carboidrati dipende dall'equilibrio tra acidogenesi e metanogenesi. Se l'acidogenesi si è verificata troppo rapidamente, gli acidi grassi volatili (VFA) si accumulano e causano la caduta del pH, che può quindi inibire i batteri metanogeni.

Il co-substrato selezionato quindi, dovrebbe essere quello che favorisce la sinergia positiva bilanciando i componenti carenti, superare l'inibizione e migliorare la resa di metano. Un co-substrato ideale sarebbe caratterizzato da:

- concentrazione di materia organica equivalente alla FORSU e quindi riducendo la necessità di modificare il tempo di ritenzione idraulica (HRT) del digestore;
- sostanze organiche facilmente degradabili con un alto potenziale di generazione di biogas;
- nessun materiale tossico;
- presenza di macro e micro nutrienti;
- in quantità abbondanti e immagazzinabili e a basso costo se devono essere acquistati;
- facilmente pompabili senza problemi di intasamento.

Alcuni dei substrati che possono essere aggiunti alla FORSU per migliorarne la digeribilità e il rendimento in biogas sono:

- I fanghi di depurazione (SS) sono il co-substrato più studiato per l'AcoD della FORSU. Hanno numerosi vantaggi, come il miglioramento del contenuto di umidità, micro e macro nutrienti, capacità tampone e porta ad un migliore rapporto C/N.
  Sono un substrato ricco di proteine (30% DM), con un sostanziale contenuto organico biodegradabile. L'ottimizzazione della co-digestione, e quindi una produzione maggiore di biogas, avviene con un rapporto di FORSU-SS di 80/20.
- I reflui zootecnici sono il co-substrato che offre una maggiore resa di metano, una migliore qualità del digestato per il successivo utilizzo come fertilizzante e la mitigazione dei gas serra da FORSU e rifiuti animali.
- Le acque reflue da fonti industriali e municipali possono sopperire ad una carenza di macro e micro elementi della FORSU, così da migliorarne l'attività enzimatica e quindi le prestazioni del processo. (Tyagi et al.,2018)

5.3 Il digestore

Esistono diversi tipi di digestori per il trattamento anaerobico dei rifiuti organici. Il tipo selezionato dipende da fattori operativi, tra cui la natura dei rifiuti da trattare, ad esempio il loro contenuto solido. I sistemi di digestione anaerobica sono sostanzialmente divisi in due tipi: sistemi AD a uno stadio e sistemi AD a due stadi. Nei sistemi AD a uno stadio, tutte e quattro le fasi del processo (idrolisi, acidogenesi, acetogenesi e metanogenesi) sono eseguite in un unico reattore e questa configurazione dell'impianto è spesso associata all'acidificazione del reattore, a causa della formazione di acidi grassi volatili (VFAs) come metaboliti inibitori

durante l'acidogenesi e l'acetogenesi. I sistemi a due stadi di AD invece, possono aumentare e migliorare la stabilità del processo di digestione anaerobica, grazie alla separazione delle quattro fasi. In questa configurazione di impianto, le prime tre fasi (idrolisi, acidogenesi e acetogenesi) sono effettuate in un bioreattore e l'ultima fase (metanogenesi) è effettuata in un reattore separato. La digestione anaerobica in due fasi può aumentare la stabilità del processo di digestione anaerobica, perché i metaboliti inibitori (VFA) prodotti nel primo reattore sono forniti ai batteri metanogeni per migliorare la produzione di metano nel secondo. Questo sistema non solo dà una migliore produzione di biogas e metano, ma anche la produzione e la raccolta di H_2 nella prima fase può migliorare l'efficienza del processo di digestione.

Il reattore a serbatoio a agitazione continua (CSTR)(Figura 3) è il reattore più comunemente usato, è spesso utilizzato perché presenta una semplicità di progettazione e di funzionamento. Rispetto ad altri sistemi, il CSTR fornisce una maggiore uniformità dei parametri di processo, come la temperatura, la miscelazione, il pH e la concentrazione del substrato. Il sistema CSTR esiste in configurazioni diverse a seconda del numero di reattori, il sistema CSTR a due fasi, dove un breve passo acidogenico è seguito da un lungo passo metanogeno, è il più popolare, grazie alle sue elevate prestazioni in termini di rimozione della domanda chimica di ossigeno (COD) e di produttività di biogas e metano (Liberti et al.,2019).

Figura 3: Reattore a serbatoio ad agitazione continua (CSTR) (FONTE: AAT BIOGAS TECHNOLOGY)

5.4 Parametri di controllo

Per garantire la massima efficienza del processo di digestione anaerobica (AD), all'interno del digestore, devono essere tenuti sotto controllo una serie di valori e parametri della biomassa, che sono:

- Temperatura (T): influenza l'attività dei microrganismi anaerobi decompositori. Gli intervalli di temperatura ottimali sono il mesofilo, vale a dire 30-38°C, e il termofilo 44-57°C. Il tasso di decomposizione e la produzione di gas è sensibile alla temperatura e, in generale, il processo diventa più rapido ad alte temperature; nonostante i microrganismi termofili siano più efficienti, sono molto più sensibili e quindi si preferisce lavorare a temperature di mesofilia.
- pH: influenza il processo di AD. Gli ioni idrogeno hanno un'influenza diretta sulla crescita microbica perché la digestione è inibita dall'eccessiva acidità. I batteri coinvolti hanno un range di pH di 6-8 con valori vicini a 7 per un'attività ottimale. Nella fase iniziale del processo, la produzione di acidi grassi volatili (VFA) deprime il pH, ma la reazione della CO_2, che è solubile in acqua, con ioni idrossido forma ioni bicarbonato (HCO_3^-), che tende a ripristinare la neutralità del pH, rendendo così il processo autostabilizzante.
- Rapporto C/N: le concentrazioni di carbonio e di azoto determinano le prestazioni del processo anaerobico e di digestione, poiché l'uno o l'altro di solito costituisce il fattore limitante. Mentre il carbonio costituisce la fonte di energia per i microrganismi, l'azoto serve a migliorare la crescita microbica. Se la quantità di azoto è limitante, le popolazioni microbiche rimarranno piccole e ci vorrà più tempo per decomporre il carbonio disponibile. L'azoto in eccesso, al di là del fabbisogno microbico invece, viene spesso perso dal processo come gas ammoniacale. È stato scoperto che i batteri nel processo di digestione consumano il carbonio presente 30-35 volte più velocemente della velocità con cui convertono l'azoto. Quindi, per il funzionamento ottimale, il rapporto tra il carbonio e l'azoto dovrebbe essere di circa 30:1 nella materia prima.
- Dimensioni delle particelle: questa caratteristica influisce sulla trasformazione biologica dei rifiuti, e quindi sul dimensionamento delle apparecchiature. Le dimensioni relativamente grandi delle particelle della FORSU, ritardano notevolmente la decomposizione; da qui la necessità di ridurne la dimensione media. Diminuendo la dimensione delle particelle, aumenta la superficie totale in cui operano i microrganismi e quindi l'efficienza del processo (Hilkiah Igoni et al., 2008).

CAPITOLO 6
TECNOLOGIE DI RIQUALIFICAZIONE PER IL BIOGAS

6.1 Upgrading

Il biogas compresso è considerato una potenziale alternativa al gas naturale compresso (GNC) nel prossimo futuro a causa della sua somiglianza compositiva con questo.

Il GNC, essendo un combustibile pulito, è promosso in tutto il mondo rispetto ai carburanti convenzionali benzina e diesel, ma a causa delle sue risorse limitate, c'è necessità di identificare e lavorare su un modo alternativo per produrre un combustibile simile con la maggior parte delle sue importanti proprietà. Una scelta potenziale per ottenere una fornitura incessante di GNC è la purificazione e la valorizzazione del biogas. (Singhal et al., 2017) Indipendentemente dalle vie di produzione, rispetto al GNC, che è un combustibile fossile, il biogas è energeticamente inferiore rispetto alla sua controparte più vicina, questo a causa dell'elevata quantità di CO_2 e di altri contaminanti. Inoltre, il potere calorifico è inferiore nel biogas, è circa 21,5 MJ/Nm^3, mentre è circa 35,8 MJ/Nm^3 nel gas naturale. Per aumentare il contenuto energetico, quindi, il biogas deve essere potenziato. Questo può portare ad una riduzione delle emissioni di CO_2 del 75-200%, se confrontato con quello dei combustibili fossili (Sarker et al.,2018).

Tuttavia, a seconda delle applicazioni, il biogas potenziato deve soddisfare i requisiti relativi ai livelli di contaminanti contenuti in esso. Per esempio, alti livelli di CO_2 all'interno del biogas non sono auspicabili nei motori a combustione interna, perché un alto contenuto di CO_2 riduce significativamente il contenuto energetico del biogas, quindi, aumentando il fabbisogno di flusso di gas al motore a combustione. Inoltre, la presenza di acqua, H_2S, NH_3, silossani e alocarburi con livelli superiori a 1000 ppm tende a causare una combustione incompleta ed emissioni velenose, rendendo auspicabile anche la rimozione di questi componenti (Sarker et al.,2018).

Il processo di aggiornamento del biogas è chiamato upgrading, e comporta la rimozione dell'anidride carbonica, del solfuro di idrogeno e dell'acqua per ottenere un nuovo prodotto chiamato biometano che deve presentare delle qualità particolari per poter essere iniettato nella

rete di gas naturale, e cioè: l'80-98% di CH_4, il 2-3% di CO_2, lo 0,2-0,5% di O_2, un limite di 5 mg/m^3 H_2S, un limite di 3-20 mg/m^3 NH_3, e un limite di silossani al 5-10 mg/m^3.

Al giorno d'oggi sono disponibili in commercio, e hanno dimostrato di essere tecnicamente ed economicamente fattibili, diverse tecnologie per produrre un flusso di biometano di qualità sufficiente per essere utilizzato come carburante per autotrazione o da iniettare nella rete del gas naturale. Tuttavia, si stanno ancora studiando modi per ottimizzare e svilupparle ulteriormente, come anche nuove tecnologie nel campo della purificazione del biogas. Tutti questi metodi presentano vantaggi e svantaggi specifici e ciò dimostra che nessuna tecnologia è la soluzione ottimale per le varie tipologie di upgrading del biogas. La scelta della tecnologia economicamente ottimale è fortemente condizionata della qualità e quantità dei biogas grezzo per l'upgrading, la qualità di biometano desiderata e l'utilizzazione finale di questo gas, il funzionamento dell'impianto di digestione anaerobica ed i tipi e la continuità dei substrati utilizzati così come le circostanze specifiche presso l'impianto. Questa scelta deve essere fatta dal progettista e dall'operatore (Singhal et al., 2017).

Affinché il biogas raggiunga questa qualità, vengono utilizzati vari approcci, classificati come tecniche di upgrading in-situ ed ex-situ.

La riqualificazione in-situ del biogas comporta un'interazione di fase liquido-gas all'interno del reattore anaerobico moderata in modo da portare ad un aumento del livello di metano all'interno del biogas risultante. Aggiungendo alcune sostanze chimiche (ad esempio, sali, fonti di carbonio) o gas, o regolando alcuni dei parametri di processo (ad esempio, pressione e flusso del digestato), si può ottenere la riqualificazione in-situ.

La riqualificazione ex-situ arricchisce il contenuto di biometano del biogas già estratto dal digestore anaerobico. Dal momento che il biogas grezzo viene convertito, la riqualificazione ex-situ richiede un trattamento di biogas a valle, utilizzando tecniche come la conversione catalitica, l'assorbimento, la separazione a membrana, tra le altre. (Sarker et al.,2018).

6.2 Contaminanti

I seguenti componenti di biogas si trovano comunemente all'uscita del digestore e devono essere rimossi prima di entrare nei processi di riqualificazione.

(A) Solfuro di idrogeno (H_2S): L'idrogeno solforato è uno dei contaminanti che devono essere abbassati in modo sostanziale. I requisiti esatti dipendono dalla tecnologia di riqualificazione utilizzata. Questo contaminante è causato da batteri che decompongono i solfuri inorganici in condizioni anaerobiche. Se esposto all'acqua o al vapore, viene convertito in acido solforico (H_2SO_4) che provoca la corrosione del metallo. La riduzione dell'idrogeno solforato prima

della combustione è vantaggiosa per l'ambiente e contribuisce a prolungare la durata dell'apparecchiatura.

(B) Ossigeno (O_2): L'ossigeno si trova in piccole quantità nel biogas grezzo attraverso la digestione anaerobica. Nel metodo di rimozione biologica, se l'aria viene utilizzata per rimuovere il solfuro di idrogeno, questo aumenta anche la quantità di ossigeno nel biogas. Troppo ossigeno può portare a un rischio di esplosione. Paesi diversi consentono diverse concentrazioni di ossigeno nel biometano, l'Europa consente una concentrazione massima di ossigeno di 0,001-1 %.

(C) Umidità: Il biogas grezzo contiene tipicamente vapore acqueo. Questo diluisce la qualità del gas riducendo il suo potere calorifico. L'umidità può essere un problema se forma ghiaccio, che ostruisce le tubazioni e le valvole o il vapore che può causare un aumento della pressione. L'acqua condensata può causare l'erosione delle tubazioni o reagire con il solfuro di idrogeno per formare acido solforico. L'umidità può penetrare nel lume di una membrana riducendone rapidamente l'efficacia nel tempo.

(D) L'ammoniaca (NH_3): il biogas grezzo ottenuto da substrati ricchi di azoto può contenere fino a 200 ppm di ammoniaca. Quando l'ammoniaca brucia, provoca la formazione di ossidi di azoto, un gas corrosivo. L'ammoniaca deve essere limitata a 10 ppm prima dell'uso nei processi di potenziamento della membrana, in quanto può degradare la membrana. L'Europa ha adottato un limite finale di 10 mg/Nm^3 per l'ammoniaca prima che il biometano possa essere iniettato in un gasdotto di trasporto.

(E) Particolato: Si possono trovare anche particelle di polvere insieme alla nebbia d'olio del soffiatore di biogas. Il contenuto totale di particolato e aerosol deve essere mantenuto al di sotto di 0,01 mg/m^3.

(F) Silossani: I composti di silossani si possono trovare nei cosmetici, deodoranti, sapone e cibo. I silossani nel biogas provengono per lo più da impianti di trattamento dei gas di discarica e delle acque reflue, mentre sono rari nel biogas prodotto da fonti agricole. Il biogas da discarica può avere concentrazioni di silossani fino a 50 mg/m^3, questi sono corrosivi, riducono la durata di vita dei motori, quindi, dal punto di vista motoristico, i combustibili sono utilizzabili se il limite di silossani è inferiore a 15 mg/m^3.

(G) L'azoto riduce il calore complessivo della combustione. Il biogas da rifiuti di discarica contiene un'alta percentuale di azoto, anche se raramente si trova nel biogas da rifiuti agricoli.

(H) Altri idrocarburi alogenati sono idrocarburi ad alto peso molecolare che si trovano di solito nel biogas proveniente dai rifiuti delle discariche. Non sono comuni nel biogas proveniente dagli impianti di trattamento delle acque reflue o dai rifiuti organici. Si corrodono e possono

formare diossine e furani. Analogamente, i composti organici volatili (COV) si trovano principalmente nei gas di discarica a livelli fino a 700 mg/m^3. Le colture energetiche e il letame producono COV in quantità inferiori, 10-30 mg/m^3. I COV possono causare corrosione e reagire con i metalli. (Koonaphapdeelert et al., 2020)

CAPITOLO 7
RIMOZIONE DEL SOLFURO DI IDROGENO (H_2S)

L'idrogeno solforato (H_2S) è un gas corrosivo pericoloso e rimane presente nel biogas fino allo 0-0,5% in volume; tuttavia, la sua quantità varia a seconda della natura delle materie prime. I principali problemi associati alla presenza di idrogeno solforato nel biogas sono i seguenti:

- corrosività verso i compressori, i motori e i serbatoi di stoccaggio del gas;
- natura velenosa;
- pericolo ambientale dovuto alla sua conversione in anidride solforosa alla combustione;
- interferenza con la rimozione dell'anidride carbonica (processo di valorizzazione del biogas).

Diverse tecnologie consolidate sono disponibili sul mercato per la desolforazione del biogas. Tra le più importanti vi sono la desolforazione in situ mediante precipitazione di solfuri, la desolforazione biologica mediante lavaggio biologico, lo scrubbing chimico-ossidativo e l'adsorbimento su ossidi metallici o carbone attivo. (Singhal et al., 2017)

7.1 Desolforazione in situ

La desolforazione in situ viene effettuata mediante precipitazione di solfuri. Lo zolfo presente nel substrato viene precipitato mediante l'aggiunta di miscele liquide di vari sali metallici, come il cloruro di ferro ($FeCl_3$) o il solfato di ferro ($FeSO_4$), al digestore (Singhal et al., 2017).

Inoltre, si è osservato che si può ottenere un miglioramento dell'ambiente liquido per i microrganismi coinvolti grazie alla riduzione di sostanze tossiche nel mezzo. Questo effetto si traduce in una migliore resa di metano. La precipitazione del solfuro è un metodo di desolforazione relativamente economico con quasi nessuna esigenza di investimento. Può essere effettuato con facilità su impianti di digestione anaerobica esistenti ed il funzionamento, il monitoraggio e la gestione sono semplici. D'altra parte, il grado di desolforazione è difficilmente controllabile e misure proattive non sono praticabili.

L'efficacia e la qualità ottenibile del biogas per quanto riguarda l'idrogeno solforato sono chiaramente limitate. Questa tecnica viene in genere utilizzata nei digestori con alte concentrazioni di idrogeno solforato come prima azione insieme alle fasi successive di desolforazione o nei casi in cui sono consentite elevate quantità di acido solfidrico nel biogas. L'applicazione di questa tecnologia per la produzione di biometano è vantaggiosa se:

- il contenuto di idrogeno solforato nel biogas non trattato altrimenti sarebbe medio o elevato;
- i substrati utilizzati per la produzione di biogas sono ben noti ed il potenziale di zolfo è noto;
- non si vogliono ulteriori costi di investimento;

Questa tecnologia è vantaggiosa in molti casi di produzione di biogas e biometano poiché è poco costosa ed affidabile. (Vienna University of Technology, 2012)

7.2 Desolforazione biologica

Il solfuro di idrogeno può essere rimosso attraverso l'ossidazione da parte di microrganismi chemoautotropici della specie Thiobacillus. Questa ossidazione richiede una certa quantità di ossigeno che viene aggiunta attraverso una piccola quantità di aria (o ossigeno puro se i livelli di azoto devono essere ridotti al minimo) per la desolforazione biologica. Questa ossidazione può avvenire all'interno del digestore immobilizzando i microrganismi già presenti nel digestato naturale. L' alternativa è quella di utilizzare una apparecchiatura esterna attraverso cui il biogas passa dopo aver lasciato il digestore. Questa è l'unica alternativa se si desidera ottenere la purificazione del biogas per la produzione di gas naturale. L'apparecchiatura esterna applicata è simile ad un filtro a goccia con un letto impaccato interno che contiene i microorganismi immobilizzati come un fango biologico. Il biogas viene miscelato con l'ossidante aggiunto, entra nel filtro gocciolando ed incontra un flusso di acqua contenente sostanze nutritive. Questi microrganismi ossidano il solfuro di idrogeno con l'ossigeno molecolare e convertono il composto indesiderato di gas in zolfo elementare o acqua o acido solforoso che viene scaricato insieme al flusso di scarico della colonna d'acqua. Le esigenze di investimento per questo metodo sono contenute e i costi operativi sono bassi. Questa tecnologia è ampiamente diffusa e la disponibilità degli impianti è elevata.

Questo metodo è semplice e stabile, l'assenza di sostanze chimiche coinvolte è un chiaro vantaggio. Tuttavia, l'utilizzo a lungo termine di questa tecnologia di desolforazione insieme ad un impianto di purificazione del biogas, ha dimostrato che questo metodo è difficilmente applicabile nel caso in cui sia obbligatoria l'immissione costante in rete. Il sistema biologico

è in grado di rimuovere quantitativi anche molto elevati di idrogeno solforato dal biogas, ma la sua adattabilità alle fluttuazioni dei contenuti di idrogeno solforato nel biogas grezzo è molto scarsa. Sicuramente, questa tecnologia non è la scelta migliore se si prevedono elevate quantità di idrogeno solforato o fluttuazioni veloci in un impianto di digestione anaerobica (Figura 4). L'applicazione di questa tecnologia per la produzione biometano è vantaggiosa se:

- il contenuto di idrogeno solforato nel biogas grezzo è basso o moderato;
- le fluttuazioni del contenuto di idrogeno solforato nel biogas grezzo sono minime;
- i substrati utilizzati per la produzione di biogas non cambiano di frequente;
- l'input di azoto al biogas non danneggia ulteriori operazioni di upgrading o se;
- l'ossigeno puro è facilmente reperibile ai fini dell'ossidazione, al posto dell'aria;
- lo scrubber biologico è già disponibile presso l'impianto di biogas e il funzionamento deve essere impostato in modalità solo ossigeno puro; (Vienna University of Technology, 2012)

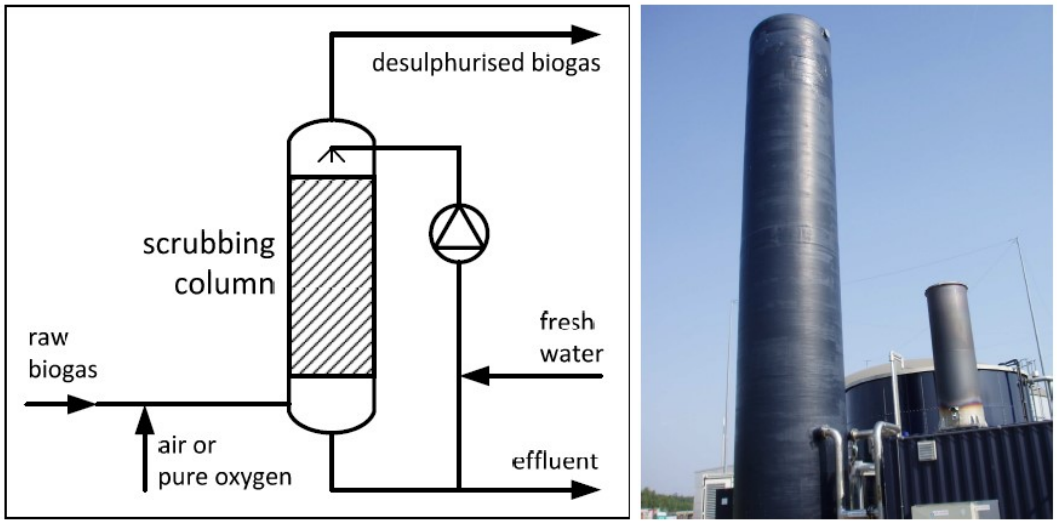

Figura 4: Diagramma di flusso di un impianto di scrubbing biologico per desolforazione del biogas grezzo; foto del depuratore biologico presso l'impianto di biogas Bruck/Leitha, Austria (FONTE: Vienna University of Technology, Biogas GmbH Bruck)

7.3 Scrubbing chimico-ossidativo

Questo metodo comporta l'ossidazione dell'acido solfidrico in zolfo elementare in presenza di sostanze chimiche. Le soluzioni caustiche, in particolare l'idrossido di sodio (NaOH), sono ampiamente utilizzate a questo scopo sotto pH controllato per causare la separazione. Tenori di solfuro di idrogeno fino a 5 ppm possono essere raggiunti durante il funzionamento stabile; tuttavia, l'operazione più economica suggerisce di controllare il contenuto di H_2S nel gas purificato intorno a 50 ppm, poi rimuovendo quello restante tramite adsorbimento su ossidi

metallici (Figura 5). Questa tecnologia può essere raccomandata se si prevede un elevato o forte contenuto di solfuro di idrogeno fluttuante nel gas di alimentazione (Singhal et al., 2017).

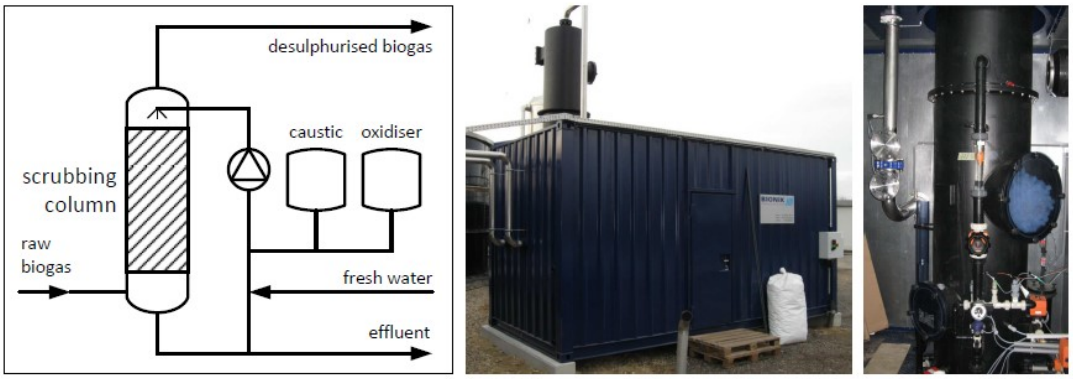

Figura 5: Diagramma di flusso di impianto di scrubbing chimico con ossidazione per la desolforazione del biogas grezzo; immagini dello scrubber chimico presso l'impianto di biogas Bruck/Leitha, Austria (FONTE: Vienna University of Technology, Biogas Bruck GmbH)

7.4 Adsorbimento su ossidi metallici

Un metodo semplice per rimuovere l'idrogeno solforato (H_2S) è il suo adsorbimento sulla superficie degli ossidi metallici, come l'ossido di ferro (FeO), l'ossido di zinco (ZnO) e l'ossido di rame (CuO), o sul carbone attivo. Durante questo processo, lo zolfo da solfuro di idrogeno solforato è legato come solfuro metallico, e il vapore acqueo viene rilasciato.

$MO + H_2S \rightarrow MS + H_2O$

Non appena il materiale adsorbente si carica, viene rimosso e sostituito con nuovo materiale. Sul carbone attivo, l'adsorbimento viene solitamente effettuato con una piccola aggiunta di ossigeno per ossidare il gas adsorbito allo zolfo e legarlo più forte alla superficie. Se non è consentito il dosaggio dell'ossigeno, si utilizza un carbone attivo impregnato (Singhal et al., 2017).

Questa tecnica di desolforazione è estremamente efficiente con concentrazioni risultanti inferiori a 1 ppm. Sebbene i costi di investimento siano relativamente bassi, i costi complessivi specifici di questa tecnologia sono considerevolmente alti, quindi questo metodo è tipicamente applicato solo per le operazioni finali di desolforazione affinata, tipicamente fino a 150 ppm di idrogeno solforato nel biogas grezzo.

L'applicazione di questa tecnologia per la produzione biometano è vantaggiosa se:

- il contenuto di idrogeno solforato nel biogas grezzo è basso;

- la tecnologia viene utilizzata solo per la desolforazione finale. (Vienna University of Technology, 2012)

CAPITOLO 8
RIMOZIONE DELL'ACQUA (H_2O) E DELLE IMPURITA' IN TRACCE

Il raffreddamento, la compressione e l'adsorbimento fisico su silice e carbone attivo possono essere utilizzati per la rimozione dell'acqua dal biogas. Raffreddando il biogas al di sotto della temperatura del suo punto di rugiada, l'umidità si condensa e viene rimossa. Diversi paesi consentono diverse concentrazioni di umidità nel prodotto finale: per esempio l'Europa, per il biometano che deve essere iniettato in rete, consente un punto di rugiada pari a -8 ◦C a 7.000 kPa; mentre per il biometano per veicoli consente un punto di rugiada tra -10 a -30 ◦C a 20.000 kPa.

Filtri meccanici possono essere usati per rimuovere le impurità del particolato, questi filtri possono essere di carta o di tessuto da 1-5 micron. Per la separazione a membrana e PSA (adsorbimento a pressione oscillante), il contenuto totale di particolato e aerosol deve essere mantenuto al di sotto di 0,01 mg/m^3. Lo scrubbing dell'acqua è più tollerante e può funzionare a livelli di particelle più elevati.

La rimozione dell'azoto è difficile perché l'azoto è un gas inerte. L'adsorbimento a pressione oscillante (PSA) può rimuovere l'azoto contemporaneamente all'anidride carbonica. Il raffreddamento criogenico può essere usato per liquefare e rimuovere l'azoto, ma è molto costoso.

L'ossigeno invece può essere rimosso con alcune delle tecniche di potenziamento, come il PSA e la membrana, negando così la necessità di un processo aggiuntivo. Se è necessario un processo specifico di rimozione dell'ossigeno, allora le scelte includono l'adsorbimento tramite un setaccio molecolare al carbonio e l'ossidazione catalitica utilizzando catalizzatori al platino e al palladio e il chemisorbimento tramite una superficie di rame. Dopo l'upgrading, il biometano finale deve essere compatibile con le normative governative. Paesi diversi consentono diverse concentrazioni di ossigeno nel biometano, come già detto l'Europa consente una concentrazione massima di ossigeno di 0,001-1 %.

L'ammoniaca può essere rimossa durante l'essiccamento del gas o durante il processo di purificazione del biogas; se si usa l'assorbimento di acqua, sia l'umidità che l'ammoniaca

vengono rimosse. I setacci molecolari possono abbassare l'ammoniaca a meno di 1 ppm nel processo PSA.

I silossani sono rimossi mediante adsorbimento fisico su carbone attivo, alluminio attivato, o gel di silice, o per assorbimento in miscele liquide di idrocarburi o per raffreddamento del gas (Koonaphapdeelert et al., 2020).

CAPITOLO 9
LAVAGGIO DELLA CO_2

Per la rimozione del biossido di carbonio (CO_2) dal biogas vengono utilizzati diversi processi, tra cui l'assorbimento fisico o chimico, l'adsorbimento su una superficie solida, la separazione a membrana e la separazione criogenica.

9.1 Assorbimento fisico

La rimozione dell'anidride carbonica dal biogas per assorbimento fisico è dovuta alla sua solubilità nel liquido di lavaggio. La CO_2 è abbastanza solubile in acqua e la sua rimozione può essere espressa dalla legge di Henry:

$Pi = KH \times Cmax$

dove:

Pi è la pressione parziale del componente, KH è il coefficiente di Henry, e Cmax è la concentrazione di saturazione del componente.

Il valore più alto della costante di Henry (KH) per l'anidride carbonica a 25 °C (3,4 × 102 M/atm) rispetto al metano (1,3 × 103 M/atm) indica che l'anidride carbonica è circa 26 volte più solubile in acqua del metano. La rimozione dipende dal design della colonna dell'impianto, dall'area di interfaccia disponibile per causare la rimozione, dalla solubilità dell'anidride carbonica in questo solvente e dalla concentrazione di anidride carbonica necessaria nel biogas potenziato. A questo scopo vengono utilizzati diversi solventi, quali acqua, polietilenglicolo-dimetil etere, selexolo e carbonato di propilene. Tra i vari solventi, l'acqua è considerata il solvente più valido per la rimozione dell'anidride carbonica a causa del suo basso costo e dell'elevata solubilità dell'anidride carbonica e del solfuro di idrogeno in essa contenuto, consentendo una purezza del 98% di metano nel biogas potenziato (Singhal et al., 2017).

I componenti dei gas adsorbiti vengono fisicamente legati al liquido di lavaggio, in questo caso l'acqua. Oltre al biossido di carbonio, è possibile ridurre anche il solfuro di idrogeno (H_2S) e l'ammoniaca (NH_3) nel flusso di biometano utilizzando acqua come liquido di lavaggio. L'acqua effluente in uscita dalla colonna è satura di anidride carbonica e viene trasferita ad un serbatoio in cui la pressione viene bruscamente ridotta e la maggior parte del gas disciolto

viene rilasciato. Visto che questo gas contiene principalmente biossido di carbonio, ma anche una certa quantità di metano (il metano è solubile in acqua, ma in misura minore), questo gas viene convogliato alla bocchetta del biogas grezzo. Se l'acqua deve essere riciclata nella colonna di assorbimento, essa deve essere rigenerata e viene quindi pompata ad una colonna di deassorbimento in cui incontra un flusso controcorrente d'aria di strippaggio, in cui viene rilasciata l'anidride carbonica rimanente disciolta. L'acqua rigenerata viene poi pompata di nuovo all' assorbitore come liquido di lavaggio fresco. Lo svantaggio di questo metodo è che i componenti dell'aria, ossigeno e azoto, vengono disciolti in acqua durante la rigenerazione e quindi trasportati nel flusso di upgrading del biometano. Pertanto, il biometano prodotto con questa tecnologia contiene sempre ossigeno e azoto. Poiché il flusso di biometano prodotto è saturo di acqua, la fase finale di upgrading è l'essiccazione a gas, per esempio mediante l'applicazione di scrubbing ad acido glicolico (Figura 6) (Vienna University of Technology, 2012).

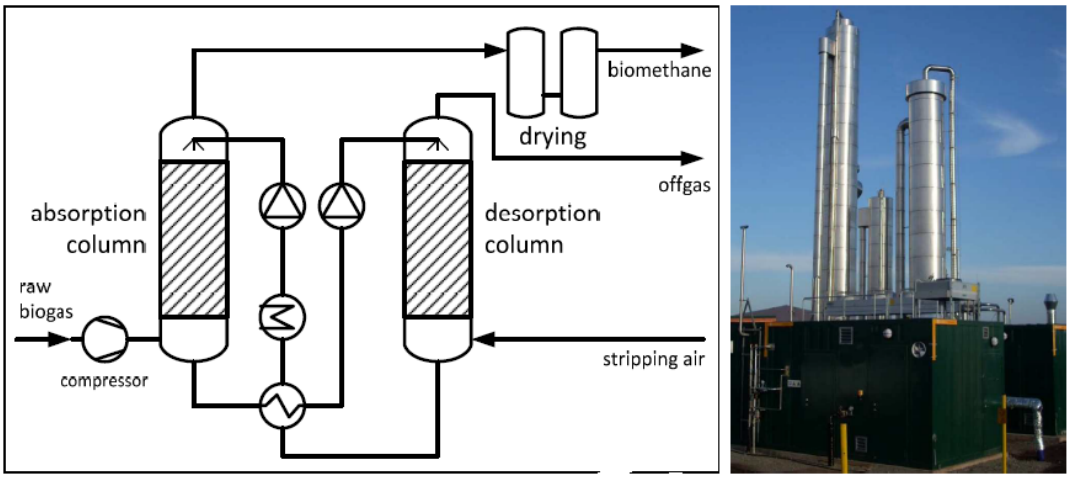

Figura 6: Diagramma di flusso di una tipica unità di upgrading del biogas applicando scrubbing ad acqua pressurizzata; foto dell'impianto di upgrading Könnern, in Germania (FONTE: Vienna University of Technology, Malmberg)

L'applicazione di questa tecnologia per la produzione biometano è vantaggiosa se:

- è tollerabile un contenuto di ossigeno e azoto nel biometano assieme ad un minore potere calorifico;
- la capacità dell'impianto è di medie o grandi dimensioni;
- il flusso di biometano può essere utilizzato direttamente a pressione di consegna e non è necessaria nessuna ulteriore compressione;
- la domanda di calore dell'impianto di biogas può essere (in parte) coperta da un trattamento del gas di scarico. (Vienna University of Technology, 2012)

9.2 Assorbimento chimico

La rimozione dell'anidride carbonica dal biogas grezzo mediante processo di assorbimento chimico si basa sulla reazione chimica tra le molecole assorbenti e l'anidride carbonica. Generalmente, come assorbente viene impiegata una soluzione di ammine che, per reazione, produce il prodotto sotto forma di molecola o di ione. Le alcanolamine, come la monoetanolamina, la di metil etanolamina, la dietanolamina metilica (MDEA), la di-etanolamina, la trietanolamina, la trietanolamina, la diglicolamina e la diisopropanolamina, sono i reagenti popolari per causare l'assorbimento dell'anidride carbonica (CO_2) e dell'idrogeno solforato (H_2S). Le ammine si legano con l'anidride carbonica per formare carbammati, che possono essere decomposti con il riscaldamento.

$RNH_2 + CO_2 \rightarrow RNHCOOH$

Al giorno d'oggi, il sistema amminico più comune utilizzato industrialmente è la MDEA, una miscela di MDEA e piperazina (PZ). Le seguenti reazioni di equilibrio sono coinvolte nella rimozione dell'anidride carbonica con MDEA attivato:

$CO_2 + PZH_2O \rightleftarrows PZH^+ + HCO_3^-$

$CO_2 + MDEA.H_2O \rightleftarrows MDEAH^+ + HCO_3^-$

C'è una differenza significativa tra la capacità di assorbimento del solo MDEA e la miscela di MDEA e PZ. La ragione è che le ammine secondarie o primarie (PZ) hanno tassi di reazione molto elevati con la CO_2 e possiedono la capacità di rendere la CO_2 in grado di reagire ulteriormente con l'ammina terziaria. L'ammina terziaria d'altra parte ha un calore di reazione relativamente basso, rendendo la rigenerazione accessibile dal punto di vista energetico.

Altre soluzioni acquose applicabili a questo scopo sono idrossido di sodio, idrossido di calcio e idrossido di potassio. Lo scrubbing chimico è vantaggioso rispetto allo scrubbing fisico nella sua capacità di assorbire più anidride carbonica. La rimozione al cento per cento dell'anidride carbonica è possibile utilizzando l'ammina come liquido per lo scrubbing; tuttavia, la rigenerazione del solvente è difficile nel chemisorbimento in quanto comporta la rottura dei legami che si formano tra le molecole assorbenti e l'anidride carbonica e, di conseguenza, è richiesto un apporto di energia relativamente elevato; l'efficacia di questo metodo diminuisce in presenza di H_2S (Figura 7) (Singhal et al., 2017).

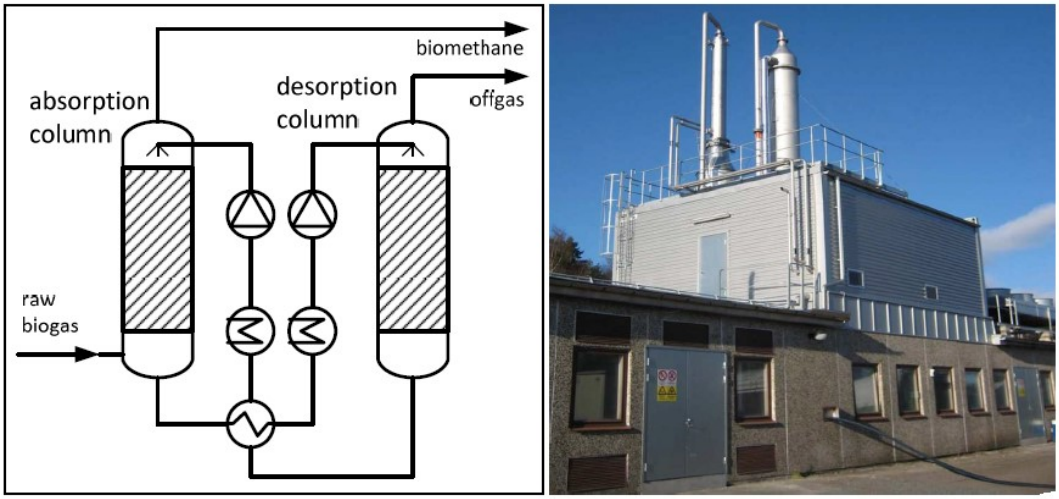

Figura 7: Diagramma di flusso di una tipica unità di upgrading del biogas che applica lavaggio amminico; foto dell'impianto di upgrading di Gothenburg, in Svezia (FONTE: Vienna University of Technology, CIRMAC)

L'applicazione di questa tecnologia per la produzione biometano è vantaggiosa se:

- si desidera un elevato recupero del metano e di conseguenza, non è necessario nessun ulteriore trattamento di desaturazione per ridurre le emissioni di metano;
- si desidera un elevato contenuto di metano nel flusso di biometano;
- la capacità dell'impianto è di medie o grandi dimensioni;
- il flusso biometano può essere utilizzato quasi alla pressione atmosferica di consegna e non è necessaria nessuna ulteriore compressione;
- la richiesta di calore della fase di rigenerazione può essere coperta da infrastrutture disponibili presso l'impianto di biogas.

Ci sono invece quattro principali problemi operativi nei sistemi amminici:

- il mancato rispetto delle specifiche;
- la formazione di schiuma;
- la perdita di ammina;
- la corrosione. (Vienna University of Technology, 2012)

9.3 Adsorbimento: Pressure swing adsorpion (PSA)

Il Pressure Swing Adsorption (PSA) è un altro processo per separare l'anidride carbonica dal biogas grezzo. Con questo processo si possono ottenere livelli di purezza del biometano superiori al 95%. Utilizza adsorbenti, come le zeoliti o il carbone attivo per catturare selettivamente l'anidride carbonica. L'adsorbimento è l'adesione di atomi o molecole su una superficie solida, più alta è la pressione, più gas viene adsorbito, quando invece la pressione è

ridotta il gas viene rilasciato o desorbito. L'anidride carbonica è attratta da certi adsorbenti più fortemente del metano, quindi la quantità esatta dipende specificatamente dalle proprietà dell'adsorbente, come la superficie, la composizione e la dimensione dei pori. Ci sono due meccanismi che portano ad una maggiore selettività nei confronti della CO_2:

1. Il primo è un legame superficiale più forte tra la CO_2 e l'adsorbente.
2. Il secondo è una struttura porosa che permette alla CO_2 di diffondersi più facilmente nell'adsorbente rispetto al CH_4. Aiuta il fatto che il diametro di una molecola di CH_4 è 0,4 Å più grande. La CO_2 si attacca alla superficie molto più velocemente del CH_4.

Commercialmente, il PSA è comunemente usato a causa del basso fabbisogno energetico, della sicurezza, della flessibilità di progettazione e dell'alta efficienza rispetto ad altri metodi di separazione dei gas. È importante notare che, indipendentemente dal sistema PSA selezionato, il solfuro di idrogeno deve sempre essere rimosso prima delle colonne, poiché può causare danni irreversibili agli adsorbenti; anche il contenuto di umidità del biogas dovrebbe essere fortemente ridotto per ragioni simili.

Dopo aver raggiunto l'equilibrio, l'adsorbimento non può più avvenire e l'adsorbente deve essere rigenerato, ciò avviene riducendo la pressione e rilasciando l'anidride carbonica.

Per una produzione continua, sono necessarie diverse colonne che saranno chiuse e aperte consecutivamente; un serbatoio è pressurizzato mentre l'altro è depressurizzato.

Quando il biogas entra nella colonna, l'adsorbimento del CH_4 è difficile, quindi viaggia rapidamente attraverso la colonna; d'altra parte, la CO_2 viaggia molto lentamente in quanto viene continuamente adsorbita. Una volta che l'adsorbente diventa saturo, la CO_2 viaggia alla stessa velocità del CH_4, questo è chiamato breakthrough.

A questo punto, il flusso dovrebbe essere fermato e l'adsorbente rigenerato. Charles Skarstrom nel 1960 ha sviluppato un ciclo PSA che utilizza quattro cilindri (Figura 8)

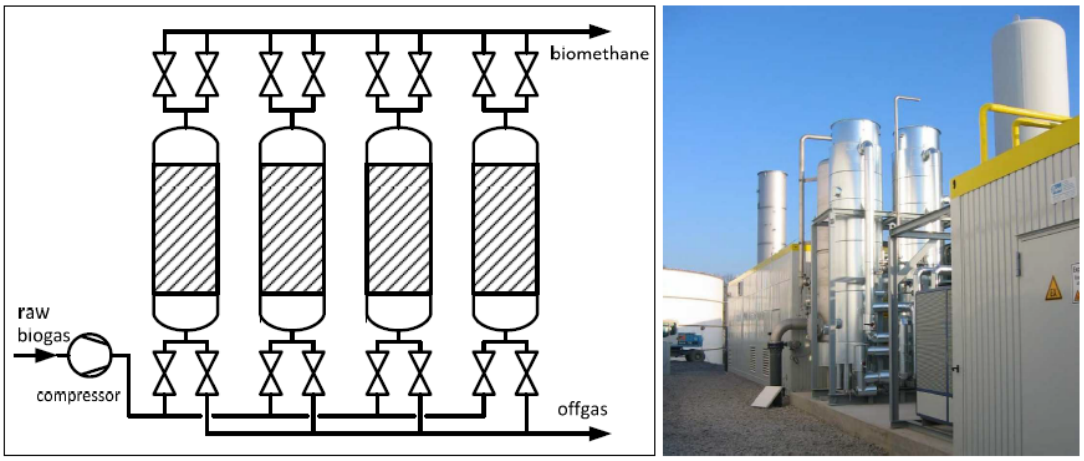

Figura 8: Diagramma di flusso di una tipica unità di upgrading del biogas che utilizza il sistema PSA; immagine dell'impianto di upgrading di Mühlacker, in Germania (FONTE: Vienna University of Technology, Schmack CARBOTECH)

Questo ciclo è definito dai seguenti passi:

1. Alimentazione: Il biogas grezzo, con il solfuro di idrogeno rimosso, viene alimentato in una colonna dove la CO_2 viene adsorbita selettivamente.
2. Soffiaggio: Poco prima che l'adsorbente si saturi, il flusso di biogas viene fermato. La pressione all'interno della colonna viene ridotta causando il rilascio di CO_2 dall'adsorbente.
3. Spurgo: La CO_2 viene spurgata o rimossa dalla colonna. Questo viene fatto utilizzando un vuoto e una parte del metano purificato viene alimentata di nuovo per aiutare lo spostamento della CO_2.
4. Pressurizzazione: Un nuovo ciclo inizia con il biogas grezzo che scorre di nuovo attraverso la colonna ad alta pressione. Ci sono quattro fasi nel ciclo Skarstrom e quindi se si desidera un processo continuo, sono necessarie quattro colonne (Koonaphapdeelert et al., 2020).

L'applicazione di questa tecnologia per la produzione di biometano è vantaggiosa se:

- Il contenuto di metano nel flusso di biometano (95,0-99,0% vol) è adatto per un utilizzo ulteriore;
- La capacità dell'impianto è piccola o media;
- Il flusso di biometano può essere utilizzato direttamente a pressione di consegna e non è necessaria nessuna ulteriore compressione.
- la domanda di calore dell'impianto di biogas può essere (in parte) coperta da un trattamento del gas in uscita. (Vienna University of Technology, 2012)

9.4 Separazione della membrana

La separazione a membrana è un altro processo utilizzato per l'aggiornamento del biogas. Utilizza il fatto che i gas hanno diverse permeabilità attraverso una fibra a membrana. Generalmente, per la separazione dei gas si utilizzano membrane non porose in poliaramide, poliammide e poliimmide. La struttura della membrana è asimmetrica con uno strato selettivo situato sopra uno strato di supporto poroso. La separazione a membrana avviene comunemente a pressioni nell'intervallo 1-4 Mpa, ciò si traduce in pressioni più elevate nel biometano prodotto rispetto ad altre tecniche di aggiornamento, a volte questo non è un problema, ma in certe applicazioni finali la pressione del biometano dovrà essere ridotta.

Le membrane hanno una dimensione dei pori inferiore a 1 nm per separare i gas, e quindi l'anidride carbonica e l'idrogeno solforato si diffondono a velocità più elevate rispetto al metano, così facendo il biometano si concentra su un lato della membrana. La maggior parte delle membrane sono sensibili all'acqua liquida, all'olio e alle particelle e queste devono essere rimosse prima del contatto con la membrana; la condensa sulla superficie della membrana deve essere evitata soprattutto se sono presenti nel gas contaminanti come H_2S o NH_3, che se si combinano con l'umidità presente sulla superficie della membrana si forma dell'acido. Concentrazioni moderate di H_2S non danneggiano la superficie della membrana finché non c'è condensa dell'acqua. I COV sono comunemente rimossi prima della membrana, poiché alcuni COV possono danneggiare la membrana in modo permanente.

Con questo metodo è ottenibile un biometano con concentrazioni di metano fino 96%.

Pochi materiali di consumo sono utilizzati in un impianto di potenziamento della membrana che lo distingue da altri impianti di potenziamento. Sul mercato esistono impianti di potenziamento delle membrane che funzionano con successo con le loro membrane iniziali da più di 10 anni. Un funzionamento ad alta pressione comporta la presenza di gas su ogni lato della membrana, se un lato della membrana ha un liquido assorbente, per il lavaggio della CO_2 è possibile un funzionamento ad una pressione vicina all'atmosfera. Il compromesso per la separazione della membrana è la purezza del biometano contro lo slittamento del metano (perdite), maggiore è la purezza del biometano, maggiori sono le perdite di metano nel flusso di uscita. A volte il gas permeato viene fatto ricircolare per recuperare una parte di questo metano (Figura 9) (Koonaphapdeelert et al., 2020).

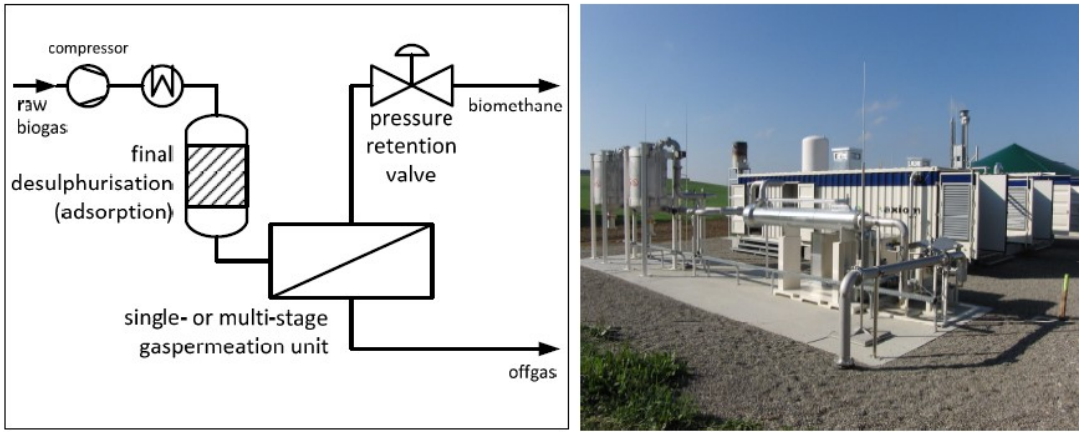

Figura 9: Diagramma di flusso di una tipica unità di upgrading del biogas che utilizza la tecnologia a membrana, foto dell'impianto di Kisslegg, in Germania (FONTE: Vienna University of Technology, AXIOM)

L'applicazione di questa tecnologia per la produzione biometano è vantaggiosa se:

- il metano contenuto nel flusso di biometano (95,0-99,0%) è adatto per un utilizzo ulteriore;
- la capacità dell'impianto è piccola o media;
- il flusso di biometano può essere utilizzato direttamente a pressione di consegna e non è necessaria nessuna compressione ulteriore;
- la domanda di calore dell'impianto di biogas può essere (in parte) coperta dal trattamento del gas di scarico;
- sevono essere evitate sostanze chimiche aggiuntive e altri materiali di consumo (Vienna University of Technology, 2012).

9.5 Separazione criogenica

La separazione criogenica si basa sulla capacità di condensare e distillare diversi gas a varie temperature. Prima di sottoporlo al processo, il biogas grezzo viene pulito rispetto a solfuro di idrogeno, anidride solforosa, alogeni e silossani per evitare il congelamento. Questa separazione viene eseguita comprimendo il biogas grezzo a 17-26 bar, seguito da un raffreddamento a circa -260 °C. Il biogas viene gradualmente raffreddato fino alle temperature in cui l'anidride carbonica contenuta nel gas può essere liquefatta (-78,5 °C a pressione atmosferica) e separata attraverso scambiatori di calore e il metano può essere raccolto in forma liquida. La purezza del prodotto può essere controllata mediante un adeguato e graduale abbassamento della temperatura. Si tratta di una tecnica relativamente nuova per la valorizzazione del biogas rispetto ad altre, tuttavia, è già utilizzata da molte aziende.

Il processo presenta alcuni vantaggi, in quanto consente il recupero del componente puro in forma liquida, occupando meno spazio e rendendo conveniente il trasporto, non richiede alcun mezzo o prodotto chimico per purificare il biogas, e il biogas potenziato prodotto con questa tecnica è già ad una pressione elevata e non ha bisogno di ulteriore compressione se viene utilizzato come carburante per veicoli.

Questo metodo può anche essere una fonte per la produzione di anidride carbonica solida.

Le limitazioni associate alla separazione criogenica comportano la necessità di alta pressione e bassa temperatura con un adeguato isolamento del sistema per prevenire il calore dall'ambiente circostante. Anche il costo del capitale e i requisiti di utilità sono elevati, e l'efficienza termica è bassa (Singhal et al., 2017).

CAPITOLO 10
CONFRONTO TRA LE DIVERSE TECNOLOGIE DI UPGRADING

E 'difficile fare un paragone universalmente valido tra le diverse tecnologie di upgrading del biogas, perché molti parametri essenziali dipendono fortemente dal contesto locale. Inoltre, le capacità di una certa tecnologia spesso non corrispondono con l'operazione più economica. Lo sviluppo tecnico della maggior parte dei metodi di purificazione del biogas al giorno d'oggi è in genere sufficiente a soddisfare tutte le esigenze di produzione di biometano, si tratta solo di trovare un impianto che fornisca l'operazione più economica per quel determinato contesto. La seguente Tabella 5 riassume i più importanti parametri delle tecnologie di upgrading del biogas descritte, applicate ad una tipica composizione di biogas grezzo (Vienna University of Technology, 2012).

Tabella 5: Tabella riassuntiva sulle tecnologie di upgrading

Parametro	**Scrubbing ad acqua**	**Scrubbing fisico**	**scrubbing Amminico**	**PSA**	**Tecnologia a membrane**
Contenuto tipico di metano [vol%]	95,0-99,0	95,0-99,0	>99,0	95,0-99,0	95,0-99,0
Recupero di metano [%]	98,0	96,0	99,96	98	80-99,5
slip metano [%]	2,0	4,0	0,04	2,0	20-0,5
Tipica pressione di consegna [bar(g)]	4-8	4-8	0	4-7	4-7
Richiesta energia elettrica [kWhel/m³ biomethane]	0,46	0,49-0,67	0,27	0,46	0,25-0,43
Domanda di calore e livello temperatura	-	medio 70-80°C	alto 120-160°C	-	-
Necessità di desolforazione	Dipende dal processo	si	si	si	si
Necessità materiali di consumo	Agente antivegetativo agente essiccante	Solvent organico (non pericolosi)	Soluzioni ammine (pericolose, corrosive)	Carboni attivi (non-pericolosi)	
Campo di carico parziale [%]	50-100	50-100	50-100	85-115	50-105
Numeri di impianti di riferimento	alto	basso	medio	alto	basso

CAPITOLO 11
IL DIGESTATO

11.1 Composizione

Il digestato è il sottoprodotto della digestione anaerobica (AD) dei rifiuti organici. Questo sottoprodotto può essere scartato con un trattamento minimo direttamente dopo il processo di AD, oppure può essere riutilizzato sottoforma di fertilizzante, questo perché la sua elevata concentrazione di azoto minerale, come ammoniaca o composti di ammoniaca, e il suo contenuto di sostanze organiche lo rendono un'utile materia prima per l'agricoltura o l'industria chimica; la sua composizione e qualità dipende dalla composizione del substrato iniziale utilizzato nel processo AD (Lisowyj e Mba Wright et al., 2018).

Il digestato è infatti, come dimostrano diversi studi, una soluzione organica che contiene generalmente un mix di elementi con proprietà fertilizzanti in forme prontamente disponibili, quali gli ioni ammonio e ortofosfato, e diverse altre forme di macro e microelementi fondamentali, quali fosforo, ioni di potassio, di calcio, di magnesio e solfati, a formare un sistema equilibrato. La sua composizione e il suo inquadramento normativo variano in funzione:

- della tipologia di biomasse in entrata;
- della classificazione (agricola o meno) dell'attività di valorizzazione energetica delle stesse;
- delle sue modalità di trattamento in uscita dall'impianto di digestione. (Rossi et al., 2016)

Il settore europeo del biogas produce annualmente circa 56'106 tonnellate di digestato, provenienti dal trattamento anaerobico dei rifiuti biodegradabili (cioè escludendo il trattamento dei fanghi di depurazione delle acque reflue), (dati del 2014). Le opzioni di gestione del digestato rappresentano quindi un fattore determinante per la decisione di investire nella costruzione di impianti anaerobici. Pertanto, essa deve essere adeguatamente considerata dai gestori degli impianti e dai responsabili politici. Attualmente, la maggior parte degli operatori di impianti di biogas si concentra sui profitti legati ai sussidi finanziari derivanti dalla produzione di elettricità o biometano, mentre considera il digestato come un rifiuto e

trascura le opportunità di mercato legate al suo riutilizzo; tuttavia la raccolta di ricavi dal digestato sarebbe raccomandata per consentire agli impianti anaerobici di essere redditizi a lungo termine anche in un contesto di assenza di sovvenzioni. Questo approccio è stato implementato dalla Commissione Europea, che ha stabilito i principi per la gestione sostenibile del digestato all'interno del Circular Economy Package, definendo così l'uso del digestato come fertilizzante organico come una grande opportunità per realizzare uno sviluppo sostenibile conforme al modello dell'economia circolare. (Beggio et al., 2019)

Esistono svariati trattamenti del digestato in uscita dall'impianto di digestione anaerobica:

A - TRATTAMENTI MECCANICI: utilizzati per separare la frazione liquida da quella solida, per una loro migliore gestione sia per il trasporto (frazione palabile), sia per lo stoccaggio o per trattamenti (frazione chiarificata). Le tecnologie disponibili sono:

- Separatore rotante,
- Separatore a compressione elicoidale,
- Centrifuga.

La frazione solida ottenuta può essere essiccata con diverse metodologie:

- Evaporazione sotto vuoto,
- Essiccazione/Disidratazione.

La frazione liquida (chiarificata) corrisponde in genere ad almeno l'85-90% del volume del digestato ed è caratterizzata da un contenuto di materia secca tra l'1,5 e l'8%. Contiene composti solubili, tra cui l'azoto in forma ammoniacale (fino al 70-90% del totale dell'azoto), insieme a vari micro e macro elementi nutritivi in forma facilmente assimilabile; ha le caratteristiche di un fertilizzante minerale in soluzione acquosa a pronto effetto e può essere utilizzata per fertirrigazione.

La frazione solida (palabile) corrisponde a circa il 10-15% in peso del digestato ed è caratterizzata da un contenuto di sostanza secca solitamente maggiore del 20%; qui si concentra la sostanza organica non digerita, l'azoto organico e il fosforo; ha proprietà ammendanti, cioè in grado di apportare miglioramenti alla struttura del terreno rilasciandovi gradualmente i nutrienti. (Rossi et al., 2016)

B - TRATTAMENTI FISICO-CHIMICI: gran parte dell'azoto viene estratto e trasferito in un "concentrato" solido, eventualmente utilizzabile come fertilizzante. Sono solitamente processi molto efficienti, ma costosi, che comunque necessitano di pretrattamenti a monte, come la separazione solido/ liquido, o la depurazione, e sono:

- Strippaggio,
- Precipitazione della struvite,

- Microfiltrazione e ultrafiltrazione,
- Ultrafiltrazione e Osmosi inversa.

C - TRATTAMENTI BIOLOGICI: riduzione della concentrazione di composti azotati, mediante la loro trasformazione biochimica in azoto molecolare allo stato gassoso (N2). Sono processi che richiedono molta energia, quindi costosi:

- Fanghi attivi tradizionali con nitro-denitro,
- Trattamento SHARON- ANAMOX (sistemi di denitrificazione via nitrito),
- Impianti SBR (Sequencing Batch Reactor),
- Impianti MBR (Membrane bio reactors),
- Fitodepurazione.

I trattamenti del digestato possono essere anche classificati in funzione della ripartizione e trasformazione dei nutrienti.

Trattamenti conservativi. Non eliminano i nutrienti (N e P), ma agiscono ripartendoli in una frazione concentrata a volume ridotto che può essere esportata e valorizzata sul mercato come concime organico o nella distribuzione agronomica con riduzione dei costi di trasporto:

- Separazione liquido/solido,
- Filtrazione su membrane,
- Evaporazione/essiccazione sottovuoto,
- Strippaggio.

Trattamenti riduttivi. Riducono il tenore di N trasformandolo in N molecolare e quindi gassoso e inerte in atmosfera:

- Nitrificazione/denitrificazione,
- AnAmmOx,
- Compostaggio del digestato (Rossi et al., 2016).

11.2 Utilizzi e regolamentazione italiana

Secondo la legislazione vigente, il digestato viene distinto in base ai flussi in ingresso in:

- agrozootecnico, prodotto cioè con paglia, sfalci, potature, materiale agricolo derivante da colture agrarie, effluenti di allevamento, materiale agricolo e forestale non destinato al consumo alimentare;
- agroindustriale, prodotto cioè da acque reflue, residui di attività agroalimentare, acque di vegetazione dei frantoi e sanse umide, sottoprodotti di origine animale, oltre alle biomasse previste per quello agrozootecnico.

Il 25 febbraio 2016 è stato firmato il Decreto del Ministero delle politiche agricole alimentari e forestali, che aggiorna le regole ed i criteri per l'utilizzazione agronomica del digestato prodotto dagli impianti di digestione anaerobica. La norma ribadisce che il digestato può essere escluso dalla disciplina dei rifiuti solo se rispetta certe condizioni:

- è prodotto in impianti aziendali e interaziendali di digestione anaerobica autorizzati ed alimentati con effluenti di allevamento ed una serie di materie tra cui scarti vegetali ed alcuni scarti dell'agroindustria; per i nuovi impianti è concessa una limitata percentuale di colture dedicate (art. 22);
- vi è certezza di impiego agronomico;
- lo si può usare direttamente, senza ulteriori trattamenti diversi dalle normali pratiche industriali quali la disidratazione, sedimentazione, chiarificazione, centrifugazione ed essiccatura, filtrazione, separazione solido liquido, strippaggio, nitrificazione denitrificazione, fitodepurazione;
- soddisfa le caratteristiche di qualità indicate nella stessa legge, nonché le norme igienico-sanitarie e di tutela ambientale comunque applicabili. (Rossi et al., 2016).

Quindi il digestato che deriva dalla digestione anaerobica della FORSU o di altri rifiuti, che può contenere inquinanti o materiale contaminato, deve essere sottoposto a compostaggio prima di essere utilizzato in agricoltura come ammendante, questo perché la normativa italiana lo classifica come rifiuto; una volta sottoposto a questi trattamenti può acquisire lo status legale di End of Waste, rientrando così nel Regolamento sui fertilizzanti (Parlamento italiano, 2010). Uno studio di Beggio et al., 2019 sulle caratteristiche e quindi differenze tra digestati provenienti dall'AD di materie prime agricole e quelli provenienti da FORSU, dimostra, analizzando i risultati, che la differenza nell'approccio legislativo proposto dai legislatori italiani è infondata; nonostante le caratteristiche e la qualità dei digestati sia differente, nella maggior parte dei casi il digestato derivante dalla FORSU rispetta tutti i limiti imposti dalla normativa. Di conseguenza, i legislatori italiani dovrebbero riconoscere che il post-trattamento dovrebbe essere implementato come uno strumento per raggiungere un certo grado di qualità del digestato quando necessario, invece di un processo vincolante per consentirne unicamente il riutilizzo o lo smaltimento legale (Beggio et al., 2019).

CONCLUSIONI

Partendo dal presupposto che il biometano risulta un caso eccellente della tanto acclamata economia circolare, non si può che pensare al biometano come a qualcosa di estremante positivo perché permette riutilizzare degli scarti per produrre energia. Nell'ultimo decennio, il progresso tecnologico e la continua evoluzione degli studi effettuati in questo settore hanno portato a sostanziali miglioramenti e progressi tecnologici nei processi di AD, migliorandone di conseguenza anche la scelta dei materiali per la digestione e quindi il prodotto finale.
In un periodo di forte attenzione nei confronti dell'ambiente per tutti gli effetti evidenti sui cambiamenti climatici a cui si sta cercando di reagire attraverso la pianificazione di strategie per ridurre le emissioni climalteranti, il biometano può svolgere un ruolo importante.
Siamo proiettati verso il 2050, non troppo lontano, con l'obiettivo di raggiungere la decarbonizzazione della produzione di energia. In questo periodo di transizione energetica, ormai in corso, il gas accompagnerà le fonti rinnovabili verso un cambiamento profondo e graduale con un utilizzo di combustibili a contenuto di carbonio sempre minore. Il biometano risulta strategico ai fini della decarbonizzazione e dell'economia circolare: massimizzando il recupero energetico da residui organici di matrice agricola, fanghi di depurazione e soprattutto dalla FORSU, il processo di upgrading del biogas restituisce un biocombustibile flessibile e programmabile, atto ad incrementare lo share rinnovabile e l'indipendenza del sistema energetico nazionale. Veicolato nella rete gas tradizionale e utilizzato nei trasporti, il biometano può contribuire in misura notevole al raggiungimento dei target europei al 2030, con un risparmio complessivo di gas a effetto serra rispetto al ciclo vita del metano fossile tra l'80 e l'85%. In parallelo, rappresenta un'opportunità per modernizzare e rendere più sostenibile il settore agricolo, responsabile del 14% delle emissioni climalteranti globali. Inserendosi nell'ambito delle tecnologie per la produzione del biogas, gli impianti di biometano hanno visto un'ampia diffusione a livello europeo a partire dal 2011, fino a raggiungere nel 2017 le 540 unità in 15 stati membri, tra i quali la Germania è leader nella produzione. Per la diffusione di questa tecnologia risulta fondamentale lo sviluppo della normativa di riferimento e l'avvio di sistemi incentivanti, in questo l'Europa si è resa pioniera di una politica energetica finalizzata alla riduzione delle emissioni di gas serra attraverso l'uso

di queste energie rinnovabili. L'Italia, secondo paese per numero di impianti a biogas in Europa, ha un potenziale stimato di produzione di biometano di circa 8-10 miliardi Sm^3/anno. Nel 2018 il nostro paese si è così dotato di una normativa atta a promuoverne l'impiego: il Decreto Ministeriale del 2 marzo 2018 per la promozione dell'uso del biometano nel settore dei trasporti. Gli incentivi stanziati dal decreto hanno richiamato l'interesse degli investitori sulle tecnologie di upgrading, aprendo, a livello nazionale, nuovi scenari per lo sviluppo di una filiera industriale tecnologicamente avanzata, sostenibile ed innovativa. Il nostro paese si trova dunque di fronte a una grande opportunità, che deve essere capace di cogliere, rimuovendo le barriere normative e gli ostacoli sociali, a beneficio della comunità e dell'ambiente.

BIBLIOGRAFIA E SITOGRAFIA

Banzato D., Canesi R., & D'Alpaos C. 2018. Biogas and Biomethane Technologies: An AHP Model to Support the Policy Maker in Incentive Design in Italy. A cura di: Bisello A. in: *Smart and Sustainable Planning for Cities and Regions.* Springer International Publishing AG, part of Springer Nature 2018, pp. 319-331.

Beggio G., Schievano A., Bonato T., Hennebert P. & Pivato A. 2019. Statistical analysis for the quality assessment of digestates from separately collected organic fraction of municipal solid waste (OFMSW) and agro-industrial feedstock. Should input feedstock to anaerobic digestion determine the legal status of digestate?. *Waste Management* 87 pp. 546–558.

Catalano V., Magnolfi V., Bonvini A.A., Bugatti P., Ceccherelli G., D'Angelosante S., Del Pia A., Iaquaniello G., Lanuzza A., Masserdotti P. 2020. La filiera del biometano: strumenti, meccanismi di funzionamento e opportunità. Industria Energia Innovazione, *Assolombarda.*

Di Matteo U., Nastasi B., Albo A. & Garcia D.A. 2017. Energy Contribution of OFMSW (Organic Fraction of Municipal Solid Waste) to Energy-Environmental Sustainability in Urban Areas at Small Scale. *Energies.*

Hilkiah Igoni A., Ayotamuno M.J., Eze C.L., Ogaji S.O.T, Probert S.D. 2008. Designs of anaerobic digesters for producing biogas from municipal solid-waste. *Applied Energy* 85 pp. 430–438.

Langeveld J.W.A. & Peterson E.C. 2018. Feedstocks for Biogas Production: Biogas and Electricity Generation Potentials. A cura di: Tabatabaei M. & Ghanavati H. in: *Biogas, Biofuel e Biorefinery Technologies 6.* Springer International Publishing AG, part of Springer Nature 2018, cap.2 pp. 36-49.

Liberti F., Pistolesi V., Mouftahi M., Hidouri N., Bartocci P., Massoli S., Zampilli M., & Fantozzi F. 2019. An Incubation System to Enhance Biogas and Methane Production: A Case Study of an Existing Biogas Plant in Umbria, Italy. *Processes*, 7, 925.

Lisowyj M. & Mba Wright M. 2018. A review of biogas and an assessment of its economic impact and future role as a renewable energy source. *University of Sydney.*

Mu L., Zhang L., Zhu K., Ma J. & Li A. 2017. Semi-continuous anaerobic digestion of extruded OFMSW: Process performance and energetics evaluation. *Bioresource Technology.*

Rossi C., Bientinesi I. 2016. Linee guida per realizzare impianti per la produzione di biogas/biometano "fatti bene". *ISAAC*. www.isaac-project.it

Sarker S., Lamb J.J., Hjelmeb D.R., Liena K.M. 2018. Overview of recent progress towards in-situ biogas upgradation techniques. *Fuel* 226 pp. 686–697.

Scarlat N., Dallemand J.-F., Fahl F. 2018. Biogas: developments and perspectives in Europe. *Renewable Energy.*

Singhal S., Agarwal S., Arora S., Sharma P. & Singhal N. 2017. Upgrading techniques for transformation of biogas to bio-CNG: a review. *International journal of energy research.*

Tyagi V.K., Fdez-Güelfoc, Zhoud Y., Álvarez-Gallegof C.J., Garciaf L.I.R. & Nga W.J. 2018. Anaerobic co-digestion of organic fraction of municipal solid waste (OFMSW): Progress and challenges. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 93 pp. 380–399.

Vienna University of Technology (Austria), Institute of Chemical Engineering, Research Divison Thermal Process Engineering and Simulation. 2012. Biogas to Biomethane Technology Review. *Vienna University of Technology*

Koonaphapdeelert S., Aggarangsi P. & Moran J. 2020. Biomethane, Production and Applications. *Green Energy and Technology*.

Zhu T., Curtis J., Clancy M. 2019. Promoting agricultural biogas and biomethane production: Lessons from cross-country studies. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 114, 109332.

https://www.catasto-rifiuti.isprambiente.it/ sito consultato il 28/06/2020

https://www.consorziobiogas.it/ sito consultato il 01/07/2020

https://www.gse.it/ sito consultato il 02/07/2020

https://www.kyotoclub.org/ sito consultato il 05/07/2020

https://www.minambiente.it/ sito consultato il 05/07/2020