

Università degli Studi di Napoli

“FEDERICO II”



FACOLTA' DI INGEGNERIA

Corso di Laurea

in

INGEGNERIA PER L'AMBIENTE E TERRITORIO

Dipartimento di ingegneria Idraulica Geotecnica e Ambientale

Tesi di Laurea Specialistica in

**“PRODUZIONE DI BIOGAS DA BIOMASSA DI ORIGINE
ZOOTECNICA MEDIANTE PROCESSI ANAEROBICI PER
L'USO DI CELLE A COMBUSTIBILE (MCFC)”**

RELATORE:

Ch.mo Prof. Massimiliano Fabbricino

CANDIDATA:

Valentina Coppola

Matr. 324/150

CORRELATORE

Dott. Roberto Ciccoli (ENEA)

Anno Accademico 2009- 2010

Quest'elaborato di tesi è stato realizzato a seguito di un tirocinio di quattro mesi tenuto nei laboratori del centro di ricerche Enea, Agenzia nazionale per le nuove tecnologie, l'energia e lo sviluppo economico sostenibile, di Casaccia (Roma). La sperimentazione descritta in seguito rientra nell'idea progettuale nell'ambito dell'Accordo di Programma ENEA-MSE (ministero dello sviluppo economico): "fuel cells for the waste to energy chain".

A fronte della necessità attuale di realizzare fonti di energia rinnovabili in funzione di una politica di "decarbonizzazione" dell'energia, ovvero sostituzione dell'uso di combustibili fossili per motivi di sicurezza energetica e di impatto ambientale, sono stati incrementati gli studi sui rendimenti di produzione di biogas prodotto da digestione anaerobica di biomassa proveniente da reflui zootecnici.

La produzione di metano, attraverso la digestione anaerobica, a partire da biomasse residuali sta assumendo un ruolo di crescente importanza nel panorama energetico mondiale. Tuttavia pochi sono i dati disponibili in Letteratura sui bilanci di massa ed energia per il processo di digestione anaerobica, che sono invece di grande interesse sia per condurre studi di fattibilità che per eseguire una corretta progettazione degli impianti.

In quest'elaborato sono stati effettuati test di biometanazione su tre substrati diversi misurando, oltre le rese di produzione di metano, anche la produzione di idrogeno e idrogeno solforato, al fine di inserire a valle della fase di digestione un impianto di cogenerazione di celle a combustibile a carbonati fusi (MCFC: Molten Carbonate Fuel Cells).

Studiare oltre la produzione di metano, anche le rese di idrogeno è stato indicativo per scoprire se tale corrente di idrogeno prodotta dalla fase di digestione potesse essere sufficiente per sostenere, da sola, l'alimentazione delle celle. Come invece era da aspettarsi, il quantitativo di idrogeno è irrisorio per pensare di ricavare energia tramite un'alimentazione diretta delle celle, motivo per cui a valle della fase di digestione è prevista una fase di reforming, interna o esterna all'impianto di celle a combustibile, per trasformare la produzione di metano presente nel biogas in idrogeno, che solo ora potrà essere utilizzato dall'impianto per la produzione di energia.

Un altro parametro controllato è stato, come precedentemente accennato, l'idrogeno solforato H₂S la cui presenza, anche solo in tracce, può danneggiare il funzionamento delle celle, motivo per il quale se la produzione supera il limite di tolleranza, che è minore di 1 ppm, diventa necessario il dimensionamento di una fase di Clear-up, nella quale oltre all'abbattimento di altri composti inquinanti presenti in tracce nel biogas, si effettuano più cicli di adsorbimento per l'abbattimento dell'H₂S.

I substrati analizzati sono tutti di origine zootecnica:

- il primo è costituito da una miscela realizzata al 50% da deiezioni suine e al 50% da inoculo
- il secondo è costituito da una miscela realizzata al 50% da deiezioni bovine e al 50% da inoculo
- il terzo è costituito da una miscela realizzata al 25% da deiezioni suine, al 25% da deiezioni bovine e al 50% da inoculo

Ogni set di prove è effettuato in doppio, in modo da avere due batch per ogni tipo di miscela realizzata. In ogni reattore sono state effettuate delle diluizioni, in modo da garantire concentrazioni prossime al 5 % tali da permettere da una parte una buona miscelazione nel reattore, dall'altra avere tempi di ritenzione non troppo elevati:

	INOCULO	PIG	COW	INOCULO	PIG	COW	ACQUA	P tot
	%	%	%	(g)	(g)	0	(ml)	(g)
Batch 1	50	50	0	373	372	0	0	745
Batch 2	50	50	0	379	376	0	0	755
Batch 3	50	0	50	348	0	134	234	715
Batch 4	50	0	50	362	0	140	243	745
Batch 5	50	25	25	372	185	63	122	742
Batch 6	50	25	25	380	189	64	125	760
Batch 1bis reinoculo	50	50	0	360	360	0	0	720
Blank 1	50	0	0	365	0	0	365	730
Blank 2	50	0	0	363	0	0	364	727

Sono state inoltre realizzate:

- una prova di digestione in altri due reattori, per analizzare la produzione di biogas del solo inoculo all'interno dei reattori BK1 e BK2, che rappresentano il nostro bianco essendo costituiti da solo fango.
- Un'ulteriore prova, costituita come in precedenza dal 50% da deiezioni suine e dal 50% da inoculo, a causa della dismissione di una delle prove iniziali avvenuta per inibizione del processo di digestione.

Provenienza dei substrati usati:

- Il refluo suino è stato prelevato allo sbocco del collettore fognario nel pozzetto di raccolta, prima della separazione solido/liquido, presso l'azienda suinicola "Benini & Baldassarri" di Anguillara Sabazia
- le deiezioni bovine prelevate direttamente da una fattoria locale di Anguillara Sabazia;
- il fango, invece, proviene da un impianto di fermentazione anaerobica di triticale e mais volta alla produzione di biometano da usare in cogenerazione per energia elettrica sito in Roccasecca (Frosinone).

Ogni prova è termostata e miscelata, garantendo una temperatura costante prossima ai 35°-40°C e quindi lo sviluppo di una digestione in campo mesofilo, l'agitazione invece aumenta le interazioni tra microrganismi e substrato, facilita lo stripping del biogas e allontana i prodotti metabolici inibenti dalle cellule. Tutti i batch, coibentati con una camicia in poliuretano dello spessore di 1 cm, sono posizionati su una piastra che conferisce calore alla base del reattore e agitazione mediante un sistema magnetico che sfrutta la rotazione di un'ancoretta (magnete) posizionata all'interno del batch, che ruota alla velocità di circa 400 rpm .



Per la caratterizzazione del substrato sono state fatte analisi chimiche e chimico-fisiche sul prelievo del digestato al tempo $T_{iniziale}$ al T_{medio} e al T_{finale} dove si è proceduto alla misura del:

- pH e temperatura
- domanda chimica di ossigeno (COD)
- Alcalinità
- azoto totale , nitrati, nitriti e azoto ammoniacale
- fosfati
- solfati
- potassio
- solidi totali e solidi volatili
- acidi organici volatili (VFA).

Analisi fondamentali in caso si volesse procedere a effettuare bilanci di materia per meglio prevedere le cinetiche di reazione e il quantitativo di prodotti a termine della digestione.

È ormai nota la difficoltà di realizzare un buon processo di digestione anaerobica che non si autoinibisca e che massimizzi le rese di metano, la maggior parte dei problemi legati alla gestione del processo è funzione dei complessi equilibri tra le varie colonie batteriche presenti nel substrato. Massima attenzione si deve prestare al metabolismo dei metanigeni, ultimo passaggio nella catena trofica per la produzione di biogas, le loro basse velocità di crescita, la loro alta sensibilità a variazioni ambientali sono spesso la causa dell'inibizione dell'intero processo digestivo.

Occorre quindi mantenere ottimali, per quanto possibile, le condizioni dell'ambiente di reazione; per fare ciò è necessario un controllo costante di più parametri, la cui analisi simultanea ci permette di eseguire una corretta digestione. Questo è il motivo che ha reso necessari prelievi giornalieri di circa 1-2ml del digestato, per una misura quotidiana di pressione e temperatura e prelievi a giorni alterni di circa 10ml, per i quali sono state effettuate misure:

- COD
- Alcalinità
- Solidi Totali e Solidi volatili
- VFA

Mediante l'analisi globale dei parametri monitorati è stato possibile evitare che avvenisse l'inibizione dell'intero processo di digestione nella prova il cui substrato era costituito da sole deiezioni suine. Queste ultime rispetto alle deiezioni bovine sono un substrato molto più ricco e quindi se unite ad un inoculo molto fermentescibile, come nel nostro caso, possono generare la crescita molto rapida dei microrganismi acido produttori con conseguente produzione elevata di acidi. Le cinetiche di crescita dei metanigeni, che sono molto più basse di quelle delle altre famiglie batteriche, non garantiscono, quindi il consumo degli acidi con la stessa rapidità con cui avviene la loro produzione, generando così forti abbassamenti del pH e quindi inibizione del processo di produzione del biogas.

Il controllo del solo andamento del pH, parametro che è in grado di indicare condizioni di squilibrio del sistema ma solo con un certo ritardo rispetto all'evoluzione dell'effetto tampone del mezzo, non ha permesso di evitare l'inibizione del processo di metanogenesi nel primo batch. Solo nella seconda prova con un'analisi contemporanea dall'alcalinità, dei VFA e dell'incremento di produzione di H₂S è stato possibile intervenire tempestivamente assicurando con l'aggiunta di idrossido di sodio, un proseguimento della prova di biometanazione.

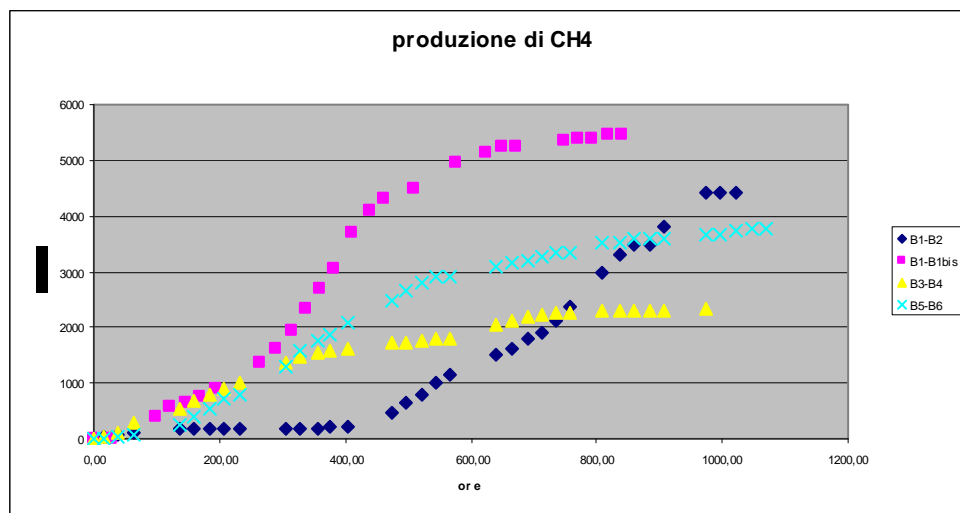
Durante i test di biometanazione, la misura del biogas, prodotto durante l'arco della giornata, è stato misurato tramite un sistema a spostamento di liquido, l'eudiometro, realizzato con un cilindro graduato ed un imbuto separatore aperto, idraulicamente connessi, riempiti con un liquido barriera. Durante il processo, il gas prodotto nel reattore di digestione gorgoglia nel cilindro graduato, spostando il liquido barriera nel cilindro separatore abbassandone il livello.

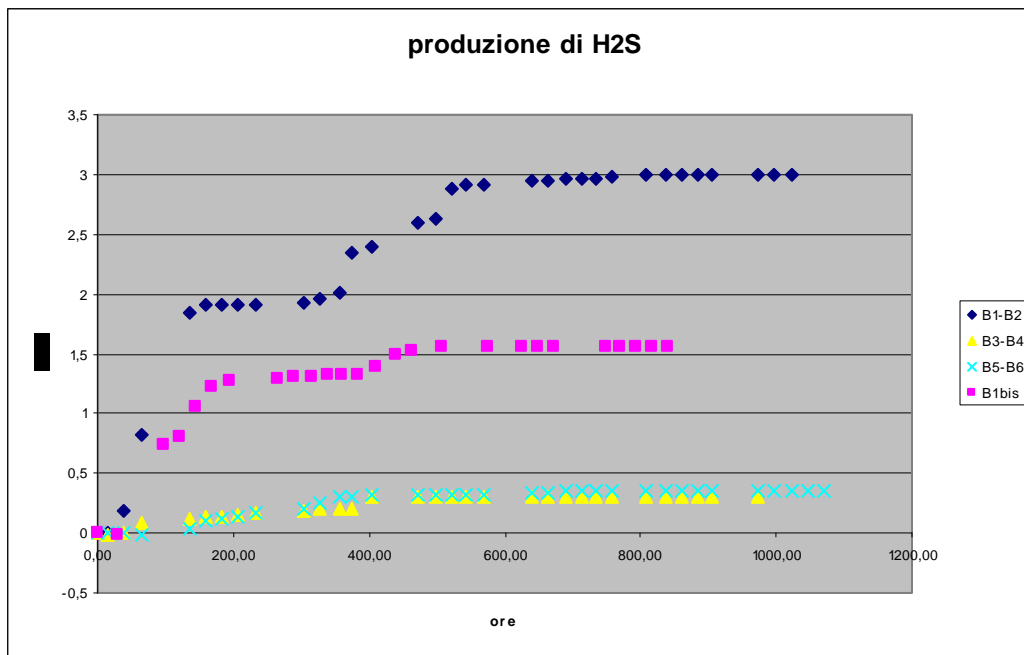
Dopo la misura della variazione del livello all'interno del cilindro graduato, che veniva effettuata quotidianamente, si provvedeva per le analisi alla raccolta di una sola parte del volume di biogas prodotto, mediante l'uso di una gas-bag, liberandone successivamente la restante parte dallo sfiatatoio superiore, ristabilendo così il livello zero per la raccolta del giorno successivo.

Per definire la composizione del biogas delle gas-bags, che poteva variare da un valore di 20 ai 400 ml, è stato utilizzato un gascromatografo CP-4900 (Varian) dotato di 2 moduli operanti in parallelo; ciascun modulo è composto da un sistema di iniezione, una colonna cromatografica ed un rivelatore TCD (*Thermal Conductivity Detector*).



Dopo un periodo di circa 40 giorni, durata delle prove di biometanazione, sono stati rielaborati i dati: analizzando gli andamenti giornalieri in funzione dei parametri chimici e chimico fisici, sono stati calcolate le produzioni medie del biogas prodotto da ogni singola prova con le relative rese del metano dell'idrogeno e dell'idrogeno solforato.





Dai confronti tra le tre prove eseguite si evince che:

- la massima produzione di metano è da attribuire alle prove dove il substrato è costituito delle sole deiezioni suine
- il massimo quantitativo di idrogeno è stato prodotto della prove riferite alle sole deiezioni bovine
- la più bassa produzione di H2S la abbiamo riscontrata nella prova di digestione del solo refluo bovino

Dai risultati ricavati, la prova realizzata con la miscela di deiezioni suine e bovine è in grado di garantire contemporaneamente:

- una buona resa di metano, anche se non massima, e quindi un'elevata produzione di energia mediante un impianto di celle a combustibile
- una bassa produzione di idrogeno solforato in modo da limitare i costi della fase di clear-up limitando i cicli di trattamento.

Per questi motivi in futuro sono state previste ulteriori prove di codigestione che riescono a definire i giusti rapporti di miscelazione tra deiezioni suine e bovine o eventualmente altri substrati, per assicurare massime rese di metano e bassa produzione di idrogeno studiando anche biologicamente quali siano le condizioni che favoriscano lo sviluppo maggiore dei metanigeni, limitando la crescita dei solfato produttori, loro diretti concorrenti.

Dalla letteratura sono già note alcune condizioni che incrementano la crescita dei metanigeni, sfavorendo l'attività dei solfato produttori:

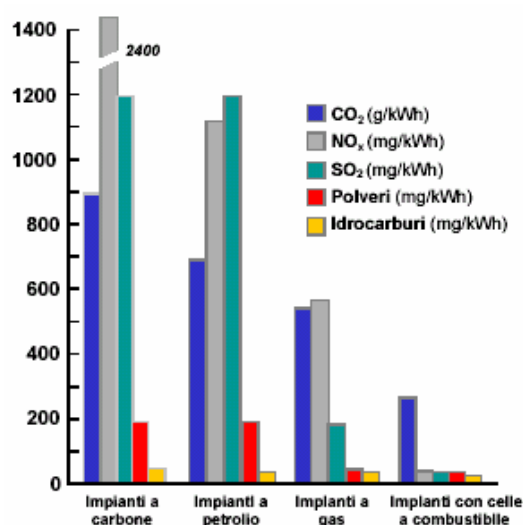
- garanzia di temperature più alte prossime ai 55°C nei reattori
- l'inserimento durante la digestione nei reattori di Sali di ferro

Entrambe le strategie però, aumentano i costi di gestione, quindi solo un' analisi costi-benefici può confermare se il loro utilizzo è effettivamente conveniente ai fini impiantistici.

Oggi sono molti gli impianti presenti sul territorio nazionale e mondiale che utilizzano il processo di digestione anaerobico al fine di produrre energia, sfruttando, mediante un processo di combustione termica, che si avvale di impianti come le turbine a gas o un motore a scoppio, il potere calorifico del biogas. L'innovazione di questo progetto invece prevede, per sfruttare il potere calorifico del biogas, la realizzazione, dopo la fase di digestione, di un impianto di cogenerazione con celle a combustibile a carbonati fusi (MCFC).

Le celle a combustibile sono infatti preferite ai comuni sistemi di combustione termica in quanto:

- I livelli di inquinamento acustico sono ridotti, visto che non vengono raggiunti i 60dBA a 10 metri, permettendo la loro installazione in zone abitate.
- Ci sono minori impatti ambientali dovuti agli inquinanti prodotti nella trasformazione del biogas in energia, come evidenziato nel diagramma che segue:



- Si può garantire una stabilità del rendimento elettrico su un ampio range di utilizzo, mentre negli impianti convenzionali il rendimento diminuisce al decrescere della taglia dell'impianto.
- Altri vantaggi sono legati alla modularità ed indipendenza dell'impianto, è infatti possibile aumentare la potenza dell'impianto al crescere della domanda, evitando così di dover realizzare impianti sovradimensionati e inoltre assicurarsi la conversione di biogas ad energia anche quando le produzioni di biogas non sono elevate

Al termine dell'elaborato di tesi, è stato quindi dimensionato un impianto di celle a combustibile che potrebbe essere realizzato a valle di un digestore anaerobico con una volumetria prossima ai 10000m^3 .

In funzione dei risultati ricavati dai test di biometanazione considerando un OLR (Organic Loading Rate) pari a $2 \text{ Kg ST} / \text{m}^3 \text{ d}$ sono state calcolate le potenze che possono essere garantite, conoscendo i rendimenti della cella e la composizione in termini di solidi totali misurata per i tre substrati analizzati.

Malgrado i vantaggi precedentemente esposti, è oggi da tener presente che, purtroppo, i costi di queste celle non sono ancora competitivi e la loro vita utile è più breve rispetto ai consueti impianti a turbina, ma la ricerca e la sperimentazione su nuovi materiale può favorire questi aspetti rendendo le MCFC in futuro più competitive sul mercato.