



Agenzia Nazionale per le Nuove Tecnologie,
l'Energia e lo Sviluppo Economico Sostenibile



Ministero dello Sviluppo Economico

RICERCA DI SISTEMA ELETTRICO

Sviluppo di sistemi alimentati con gas derivante da scarti e residui
agricoli e zootecnici

A. Moreno, E. Massi

SVILUPPO DI SISTEMI ALIMENTATI CON GAS DERIVANTE DA SCARTI E RESIDUI AGRICOLI E ZOOTECNICI

A. Moreno, E. Massi, ENEA

Settembre 2010

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico – ENEA

Area: Produzione e Fonti Energetiche

Tema: Sviluppo di tecnologie innovative per le applicazioni stazionarie cogenerative delle celle a combustibile anche con utilizzo di biogas e biomasse

Responsabile Tema: Angelo Moreno, ENEA

1. INTRODUZIONE

Vengono di seguito richiamati gli obiettivi e gli scopi del Tema di ricerca (C), sulla scorta dei contenuti del Piano Annuale di Realizzazione:

C. Alimentazione di celle a carbonati fusi con biogas: sperimentazione dei processi e progettazione di un sistema completo digestore/clean up; prove in cella con gas simulati, con componenti sia tradizionali che innovativi.

A partire dai risultati ottenuti durante il 1° anno, si procederà nello sviluppo dei sistemi alimentati con biogas attraverso le seguenti attività:

- sperimentazione del processo di digestione anaerobica per miscele frazione organica dei rifiuti solidi urbani/reflui zootecnici, con determinazione della configurazione ottimale del reattore e dei parametri di funzionamento (temperature, composizione della miscela utilizzata,..) da impiegare per procedere allo scale up;
- studio del sistema di clean-up e individuazione, attraverso prove in laboratorio, del sistema di clean up più adatto per la purificazione del biogas; prove di catalizzatori commerciali e sintesi di nuovi catalizzatori;
- progettazione di un sistema digestore / clean-up in scala laboratorio;
- prove in cella con componenti tradizionali alimentati con gas simulante quello proveniente dalla catena biodigestore / clean-up / reformer, con composizione basata su dati di letteratura; determinazione dei limiti delle impurezze accettabili per la cella;
- prove in cella degli anodi rivestiti con composti in grado di fissare lo zolfo, preparati durante il 1° anno, sia con gas di composizione standard che con quello proveniente dalla catena biodigestore / clean-up / reformer.

Nel primo anno, è stato allestito un laboratorio dedicato alle prove di produzione di idrogeno e metano da biomasse mediante digestione anaerobica e sono state messe a punto tutte le procedure analitiche necessarie per il monitoraggio del processo. Sono stati quindi avviati test anaerobici con reflui suinicoli, sia in campo mesofilo che termofilo per poter investigare come la temperatura influenzi le dinamiche del processo. Infatti, se da un lato la temperatura accelera le cinetiche di reazione, dall'altro potrebbe dare instabilità dovuta all'eccessiva selezione che determina all'interno della comunità microbica o al suo effetto sui delicati equilibri chimici in soluzione (ad esempio sulla formazione di azoto ammoniacale o sul consumo dell'alcalinità carbonatica). Per ciascun regime di temperatura applicato, sono stati imposti valori differenti del pH iniziale (6 e 7) e ne sono stati monitorati i diversi metaboliti prodotti e gli eventuali effetti sul potere ammendante del digestato, valutato in termini di contenuto in nutrienti.

E' stata poi replicata la prova che ha dato i migliori risultati in termini di produzione di metano a parità di tempo di ritenzione idraulica, modificandone alcuni parametri operativi ed aggiungendovi Sali di ferro con lo scopo di ridurre il contenuto di idrogeno solforato nel biogas prodotto, inducendo la precipitazione chimica di solfato ferrico. Da letteratura, sappiamo che gli altri metodi utilizzati per ridurre la formazione di H₂S, riguardano principalmente l'aggiunta in soluzione di composti inibenti per i batteri solforiduttori (SRB) come il molibdato; si è però scoperto che tale reagente, oltre ad essere poco economico, risulta inibente anche per i batteri metanogeni (MPB). Un tema di ricerca futuro potrebbe essere quello di sviluppare un inibente specifico per i SRB o sfavorirne la crescita effettuando uno stretto controllo bio-cinetico e sfruttando le differenti attitudini dei SRB e dei MPB, ad esempio, nei confronti dell'aderenza su materiale di supporto.

Dei test migliori, e nei giorni più significativi del trattamento anaerobico, sono stati prelevati campioni per eseguire lo studio delle dinamiche delle comunità microbiche mediante tecniche biomolecolari (DGGE).

Nel secondo anno, abbiamo voluto investigare la possibilità e la potenzialità della produzione di idrogeno e metano da liquami suinicoli e FORSU. Il liquame suinicolo, infatti, sebbene abbia delle caratteristiche chimico-analitiche che lo rendono prontamente convertibile in metano, è da considerarsi un “substrato povero” dal punto di vista energetico. Per migliorare la resa globale del processo, allora, ne abbiamo studiato la codigestione con la FORSU, materiale complesso e fortemente eterogeneo, ma con un elevato potere calorifico.

Sono stati condotti test preliminari per la produzione di idrogeno dal liquame suino, studiando l’effetto di diversi pretrattamenti dell’inoculo, in particolare sedimentazione e “scottatura” a 100°C per 30 minuti, e del controllo del pH durante l’idrogenogenesi.

Sono stati infine avviati test in continuo per verificare le rese in metano e le efficienze di abbattimento dell’H₂S ottenute.

I risultati delle prove sono serviti per effettuare un dimensionamento di massima del digestore e della cella installabile presso la porcilaia da cui sono stati presi i reflui.

Analogamente, utilizzando i dati sperimentali relativi alla prova migliore, è stato calcolato il quantitativo di deiezioni necessario affinché il biogas da esse prodotto sia in grado di alimentare una cella a combustibile a carbonati fusi da 1 kW.

2. ATTIVITÀ SVOLTA E RISULTATI OTTENUTI

In questa sezione si riporterà una descrizione, sintetica ma esaustiva, del programma di attività svolto, evidenziando i risultati conseguiti con i relativi prodotti realizzati.

Per lo studio e la messa a punto del processo anaerobico è stato utilizzato il liquame suinicolo proveniente dalla porcilaia Benini e Baldassarre sita in Anguillara Sabazia, località "I Grassi". Tale substrato presenta un contenuto in solidi che si aggira intorno al 3%, caratteristica che lo rende idoneo alla digestione ad umido (Solidi Totali < 10%). Per quanto riguarda la FORSU, prelevata sempre nella zona intorno ad Anguillara, invece, sarebbe naturalmente indicata per un processo a secco, avendo una percentuale di solidi pari al 30%. Abbiamo tuttavia adottato la modalità "ad umido" in quanto sembra, da letteratura, presentare migliori rese grazie al più stretto ed omogeneo contatto tra microrganismi e sostanza organica da degradare e perché risulta essere la più diffusa negli impianti reali. In tutti gli esperimenti è stato utilizzato, come inoculo, il fango anaerobico proveniente dall'impianto di trattamento delle acque reflue civili di Roma Nord; tutti gli esperimenti sono stati eseguiti in doppio.

La caratterizzazione dei substrati e degli inoculi viene riportata per ciascun set di prove; per quanto concerne il monitoraggio del processo anaerobico, vengono di seguito riportate le principali analisi e la frequenza con cui sono state eseguite:

Parametro monitorato

Temperatura

pH

Produzione biogas

Composizione biogas

Solidi Totali e Volatili

Domanda Chimica di Ossigeno

Solfati

Parametro monitorato

Azoto totale ed ammoniacale

Fosforo e Potassio

Acidi Grassi Volatili

Alcalinità Totale

Riconoscimento comunità batteriche

Frequenza analisi

più volte al giorno

ogni due giorni/in continuo

più volte al giorno

ogni due giorni/all'occorrenza all'inizio ed alla fine

ogni due giorni/all'occorrenza all'inizio ed alla fine/all'occorrenza

Frequenza analisi

all'inizio ed alla fine/all'occorrenza

all'inizio ed alla fine/all'occorrenza

ogni due giorni/all'occorrenza

ogni due giorni/all'occorrenza

ogni due giorni

2.1 RISULTATI OTTENUTI NEL PRIMO ANNO

Al fine di evidenziare i progressi fatti nel corso del secondo anno qui di seguito si riportano in breve i risultati ottenuti nel corso del primo anno. La termofilia a 55°C è risultata la migliore condizione di processo non solo da un punto di vista quantitativo (produzione di metano per grammo di solido alimentato), ma anche in termini qualitativi, raggiungendo una concentrazione media finale di metano pari al 70% ed un contenuto in idrogeno solforato, durante la fase di metanogenesi stabile, variabile tra i 100 e 300 ppm. In quasi tutte le prove, ad esclusione di quelle in cui si è manifestata inibizione, si è raggiunto un buon grado di riduzione della sostanza organica, comparabile con i dati di letteratura. Oltre ad aver individuato la condizione di termofilia a pH 7 come la migliore per la produzione di metano ai tempi di digestione adottati, si è osservato che:

- A parità di temperatura, il pH iniziale sembra influire sulla qualità del biogas prodotto.

- In particolare, le condizioni di mesofila e pH iniziale pari a 6 sembrano favorire l'attività dei SRB a discapito dei MPB (in accordo con dati di letteratura).
- Non è ancora chiara la dipendenza della produzione di H₂S dalla temperatura, anche se sembra che i 55°C siano la condizione in cui se ne forma di meno
- Non sembra esserci una grande influenza della temperatura e del pH sull'utilizzo, da parte dei microrganismi, dei nutrienti analizzati (azoto, fosforo e potassio)

L'aggiunta di Sali di ferro per la riduzione di idrogeno si è dimostrata efficace solo quando il pH di processo assume un valore pari a 7; al di sotto di questo valore non si verificano le condizioni necessarie alla precipitazione del solfato ferroso. La concentrazione media finale di idrogeno solforato nel biogas risulta abbattuta del 50%. La presenza dei Sali di ferro, inoltre, ha avuto un effetto stimolante nei confronti della produzione di idrogeno e metano.

2.2 RISULTATI OTTENUTI NEL SECONDO ANNO

Per valutare la produzione di idrogeno da liquami suinicoli, sono stati avviati numerosi test volti ad investigare l'efficacia di diversi pretrattamenti dell'inoculo, l'influenza della temperatura, dell'imposizione di un dato valore iniziale di pH, e la necessità del controllo di pH durante l'intera idrogenogenesi.

In primo luogo si è provata, come si riscontra anche in letteratura, una maggior efficacia del pretrattamento termico (tramite il quale si ottiene una selezione di batteri) rispetto alla sedimentazione (tramite cui si induce una concentrazione della biomassa microbica) dell'inoculo.

Si è quindi deciso di far sedimentare per 24h il fango anaerobico e poi trattarlo termicamente a 100°C per 30 minuti. Sono state così avviate prove di produzione di idrogeno da refluo suino, imponendo diversi valori di pH iniziale, in alcuni casi, mantenendo costante tale valore per l'intera durata dell'idrogenogenesi. La digestione è stata effettuata in campo mesofilo (39°C) con pretrattamento dell'inoculo e in campo termofilo (55°C) senza alcun pretrattamento come riportato in Tab. 4. I batch sono stati riempiti con 700 ml di una miscela composta da refluo suino e fango anaerobico in proporzioni 1:1, ad eccezione del bianco.

Analogamente a quanto fatto l'anno precedente è stato replicato il test migliore per la produzione di idrogeno e si sono aggiunti Sali di ferro in concentrazione pari a 4,4 mmol/l (regolarmente utilizzata in agricoltura), in condizioni di pH 7 controllato e non e per le due temperature testate, 39°C e 55°C (S1-Fe, S4-Fe, S6-Fe).

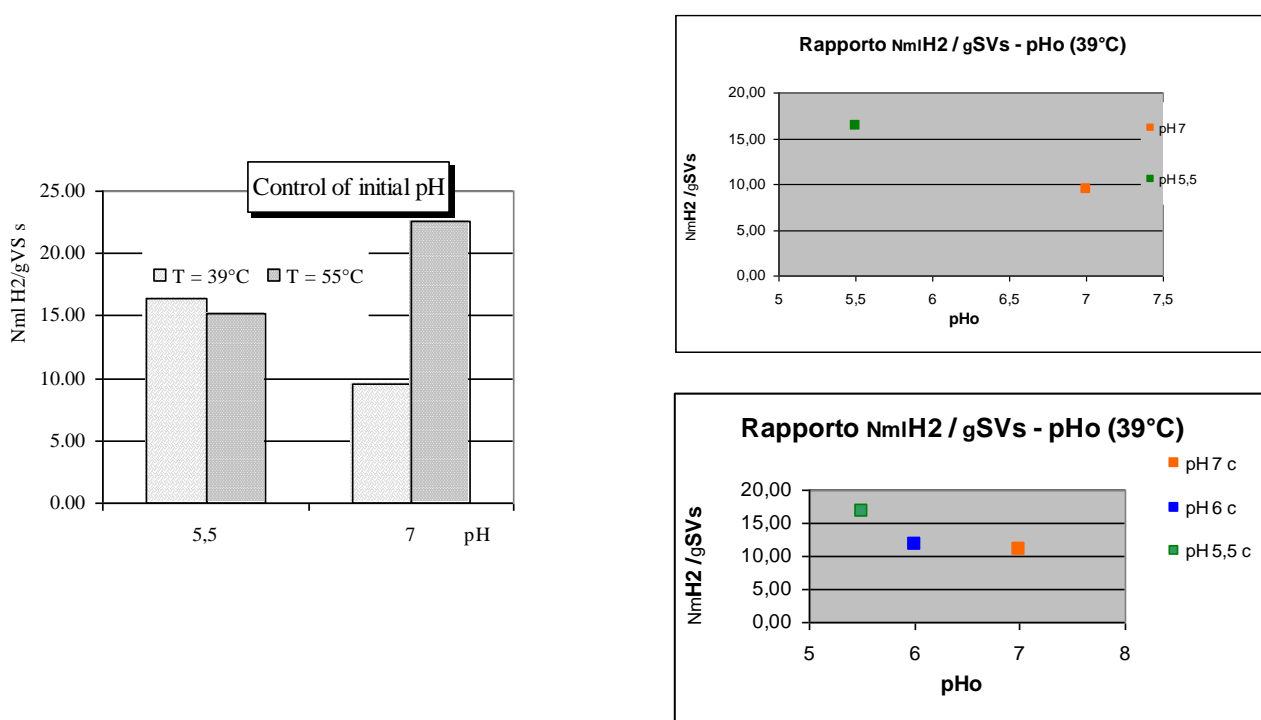
Tabella 4 – Schema prove produzione di H₂ da liquami suinicoli

	Liquami		Inoculo		Diluizione	pHi	Controllo	Temperatura
	% (wt)	% (wt)	Tipo	(g acqua/gsubstrato)	pH			
S1	50	50	PWWS	---	7,0	Sì	39	
S2	50	50	PWWS	---	6,0	Sì	39	
S3	50	50	PWWS	---	5,5	Sì	39	
S4	50	50	PWWS	---	7,0	No	39	
S5	50	50	PWWS	---	5,5	No	39	
Blank	---	100	PWWS	1	8,0	No	39	
S6	50	50	WWS	---	7,0	No	55	
S7	50	50	WWS	---	5,5	No	55	
S1-Fe	*	*	*	---	7,0	Sì	39	
S4-Fe	*	*	*	---	7,0	No	39	
S6-Fe	*	*	*	---	7,0	No	55	

I primi risultati (vedi Fig. 4) evidenziano che a 39°C imponendo il pH_i ad un valore pari a 5,5 unità, si ottiene una maggior produzione di idrogeno, probabilmente per due effetti: (i) la maggior solubilizzazione del substrato, (ii) una selezione più spinta nei confronti dei microrganismi idrogenoproduttori (ipotesi da verificare mediante analisi microbiologiche).

Le prove condotte a 55°C, invece, hanno raggiunto migliori prestazioni quando avviate con pH iniziale pari a 7. Questo rappresenta un risultato importante in quanto, una volta effettuato il bilancio energetico globale, con particolare attenzione a quello termico, si potrebbe scoprire una convenienza economica nel condurre la digestione in campo termofilo piuttosto che mesofilo, senza la necessità di pretrattare l'inoculo.

Figura 4 – Effetti del pH e della Temperatura sulla produzione di H₂ da liquame suinicolo

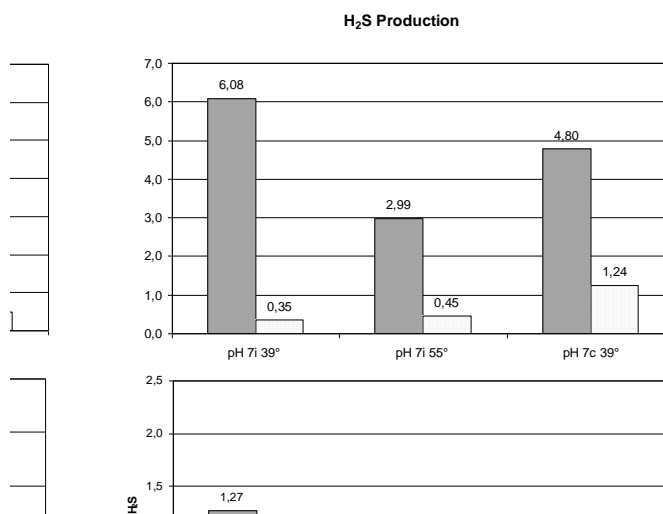


Sebbene le rese ottenute siano comparabili con quelle riportate in letteratura, spingere la digestione anaerobica di liquami suinicoli verso la produzione di idrogeno non sembra economicamente vantaggioso rispetto all'applicazione tradizionale.

- Per quanto concerne l'aggiunta di Sali di ferro (FeCl₂), in tutte le condizioni testate, si sono registrate forti riduzioni (75-95%) della produzione di H₂S, sia in termini di concentrazione che di volume totale. In particolare, le concentrazioni medie finali si sono mantenute tra i 400 e i 1000 ppm (contro i 3500-12400 ppm delle rispettive prove senza Sali di ferro) con picchi nell'intervallo 1000-4500 ppm a fronte dei 3400-21100 ppm (vedi Fig. 5).

I valori ottenuti in questa sperimentazione sono probabilmente più elevati di quelli della precedente a causa di un maggior contenuto in solidi del substrato utilizzato.

Figura 5 – Produzione di H₂S: confronto tra prove con e senza Sali di ferro



- La FORSU, al contrario dei liquami suinicoli, presenta caratteristiche chimico-analitiche che la rendono un substrato ottimale per la produzione di idrogeno durante la prima fase della digestione anaerobica, accompagnata però da un'elevata produzione di idrogeno solforato. Durante l'idrogenogenesi il substrato subisce un brusco crollo di pH che, se non attentamente monitorato, rischia di inibire il processo; abbiamo quindi provato a codigerire FORSU e liquami suinicoli (Tab.5) per verificare se la capacità tampone di quest'ultimo riuscisse ad evitare l'inibizione, operando a pH 7 e ad una temperatura di 55°C.

Tabella 5 – Schema prove di codigestione di liquami suinicoli e FORSU

	Liquami % (wt)	FORSU % (wt)	Inoculo		Diluizione (g water/g substrate)
			% (wt)	Tipo	
SO1	10	40	50	F.An.	0,36
SO2	25	25	50	F.An.	0,36
SO3	40	10	50	F.An.	0,36
SO4	50	---	50	F.An.	0,36
SO5	---	50	50	F.An.	0,36

Le prove effettuate hanno mostrato che la codigestione con liquami suinicoli ha un effetto positivo ma non sufficiente sia sull' idrogenogenesi che sulla metanogenesi della FORSU.

Infatti, riavviando le prove bloccatesi con un opportuno inoculo, si sono raggiunti elevati valori di produzione sia per quanto riguarda l'idrogeno (dai 50 agli 80 Nml/g SVs al variare della miscela, con un picco superiore ai 200 Nml/g SVs) che il metano (800-1400 Nml/g SVs)

In conclusione, da questi test preliminari sembrerebbe possiamo dire che:

- Il liquame suinicolo è un substrato idoneo alla sola produzione di metano;
 - durante la codigestione della FORSU con liquame suinicolo si raggiunge una stabilità di processo maggiore rispetto a quella ottenuta dalla semplice digestione della FORSU come unico substrato;
 - l'utilizzo di un opportuno inoculo è fondamentale per evitare inibizioni del processo
 - se ben monitorato, il processo di codigestione permette di ottenere rese energetiche migliori della digestione di un singolo substrato.
- E' stato messo a punto un sistema di reattori in continuo che permette di effettuare sia il processo anaerobico in singolo stadio per la produzione di metano da liquami suinicoli, sia quello in doppio stadio per la contestuale produzione di idrogeno e metano da liquami suinicoli e FORSU.

Sono state condotte prove di laboratorio volte ad ottimizzare la produzione specifica di metano, variando i principali parametri operativi del processo di digestione anaerobica quali la temperatura, il tempo di residenza ed il carico organico giornaliero. Come ultima prova, sono stati aggiunti all'alimentazione Sali di ferro per indurre la precipitazione di solfato ferrico, in modo da ridurre la concentrazione di idrogeno solforato nel biogas prodotto. Tale prova è stata necessaria in quanto le celle a combustibile hanno una tolleranza molto bassa nei confronti dell'idrogeno solforato.

Le prove sono state condotte in parallelo su sei reattori, per poter realizzare differenti condizioni operative; ciascun test è stato eseguito in doppio.

Il liquame suino è stato prelevato dal pozzetto di raccolta della porcilaia in due differenti momenti della giornata: prima e dopo il lavaggio delle stalle, per analizzare la fattibilità/convenienza ad utilizzare l'una o l'altra tipologia di substrato. L'inoculo è stato utilizzato sia tal quale sia ispessito, per valutare se la maggior produzione (a parità di tempi di ritenzione) che ci si aspetterebbe nel secondo caso ne giustifichi il pretrattamento (sedimentazione per semplice gravità). Le caratteristiche dei 2 substrati e degli inoculi utilizzati sono riportati in Tab.6.

Anche in questa campagna sperimentale sono stati monitorati i soliti parametri di stabilità del processo: temperatura, pH, Acidità/Alcalinità, produzione specifica di metano.

Tabella 6 – Caratterizzazione dei substrati e degli inoculi usati per le prove in continuo

SUBSTRATO	ST (%tq)	SV (%ST)	SV (%tq)
Deiezioni suine + acque di lavaggio	2,1	78,3	1,6
Deiezioni suine	6,7	78,6	5,2
INOCULO			
Fango Anaerobico	1,9	59,0	1,1
F. An. Ispessito	4,3	59,7	2,6

Le condizioni di temperatura e pH sono di seguito riportate:

Nome convenzionale	Fango Anaerobico (inoculo)	Temperatura [°C]	pH
B4	Ispessito	40	7,6
B5	Ispessito	35	7,6
B7	tal quale	35	7,6
B8	tal quale	35	7,6
B9	tal quale	55	7,6
B10	tal quale	55	7,6

In questo caso abbiamo voluto variare il carico organico giornaliero (Organic Loading Rate) come riportato di seguito:

	HRT [d]	S [Kg SV/ m ³]	OLR [Kg SV/ m ³ d]
PRIMO SET DI PROVE	20	16,09	0,80
SECONDO SET DI PROVE	14	16,09	1,15
TERZO SET DI PROVE	20	52,57	2,63
QUARTO SET DI PROVE	35	52,57	1,50

I risultati ottenuti, di seguito riportati solo in termini di produzione specifica, suggeriscono che:

- contrariamente a quanto avvenuto nel processo batch, la termofilia (55°C) non sembra migliorare tanto la produzione di metano, per i tempi di ritenzione adottati
- le rese ottenute a 40°C non differiscono molto da quelle ottenute a 55°C, probabilmente perché c'è un limite di temperatura oltre il quale l'aumento della velocità delle cinetiche viene contrastato da un'eccessiva specializzazione (o un impoverimento) della comunità batterica.
- l'ispessimento dell'inoculo non sembra essere determinante per la produzione di metano da liquami suinicoli
- in tutte le prove, le concentrazioni medie di metano ottenute sono elevate (65-72%)
- la produzione di H₂S è direttamente proporzionale al contenuto in solidi del substrato ed inversamente proporzionale ai tempi di ritenzione utilizzati; essa diminuisce all'aumentare della temperatura operativa (vedi Tabella sotto) e con l'ispessimento del fango
- l'utilizzo di Sali di ferro ha permesso di mantenere la concentrazione di H₂S al di sotto dei 50 ppm

Nome convenzionale	Condizioni operative	Valori medi della produzione specifica rispetto ai gSV introdotti $\left[\frac{Nml CH_4}{d \times g_{SV}} \right]$			
		1° SET DI PROVE	2° SET DI PROVE	3° SET DI PROVE	4° SET DI PROVE
B4	Mesofilia 40°C, F.A. ispessito	274,78	215,92	255,64	382,19
B5	Mesofilia 35°C, F.A. ispessito	130,34	169,85	179,97	236,47
B7-B8	Mesofilia 35°C	202,52	224,95	230,97	370,48
B9- B10	Termofilia 55°C	240,58	256,85	262,59	340,33

Contenuto medio di H ₂ S nel biogas [ppm]				
	Mesofilia 40°C, F.A. ispessito (B4)	Mesofilia 35°C, F.A. ispessito (B5)	Mesofilia 35°C, F.A. tal quale (B7-B8)	Termofilia 55°C, F.A. tal quale (B9- B10)
4° set di prova senza cloruro ferroso (FeCl ₂)	113.34	157.62	509.52	30.80
4° set di prova con cloruro ferroso (FeCl ₂)	22.52	39.62	48.10	17.42
% di abbattimento	80.13	74.86	90.56	43.42

I dati ottenuti sono stati utilizzati, in collaborazione con il gruppo che si occupa del clean up, per fare un dimensionamento di massima dell'impianto installabile presso la porcilaia da cui sono stati presi i reflui (7500 capi), adottando le seguenti ipotesi:

- fattore di utilizzo impianto: 90% (circa 8000 ore)
- rendimento del reforming: 85%
- rendimento del clean-up: 98%
- rendimento cella a combustibile: 90% ($\eta_{el} = 45\%$, $\eta_{th} = 45\%$)

Il dimensionamento ottenuto in base ai risultati migliori e la produzione di energia elettrica al netto dei consumi del digestore nei diversi casi sono di seguito riportate:

	Primo set di prova	Secondo set di prova	Terzo set di prova	Quarto set di prova
Substrato alimentato al digestore	Substrato diluito con acque di lavaggio		Substrato privo delle Acque di lavaggio	
Vd [m ³]	2500	1750	900	1575
Processo migliore	Mesofilia 40°C, F.A. ispessito	Termofilia 55°C, F.A. tal quale	Termofilia 55°C, F.A. tal quale/ Mesofilia 40°C, F.A. ispessito	Mesofilia 40°C, F.A. ispessito
$E_{el}^{prodotta} \left[\frac{kWh}{y} \right]$	808.263	638.906	753.880	1.118.260
$P_{el}^{MCFC} [kW]$	102,5	81	95,6	141,9
$P_{th}^{MCFC} [kW]$	91,1	72,0	85,0	126,1

Tenuto conto che da un primo bilancio energetico solo nel caso di utilizzo di reflui suini non diluiti ed adottando una temperatura operativa massima di 40°C si riesce ad ottenere un bilancio termico positivo, possiamo dire che le condizioni operative ottimali sono quelle del quarto caso (OLR: 1,5 kg SV/m³*g; HRT: 35 g; T: 40°C; V digestore: 1575 m³).

- Con ragionamenti analoghi ma con un percorso inverso, partendo dall'obiettivo di voler installare una postazione sperimentale con una cella a combustibile a carbonati fusi da 1 kW, ipotizzando di ottenere nell'impianto pilota le stesse rese ottenute nel reattore da 1 L (0,58 Nm³/Kg SV), avremmo bisogno di alimentare il sistema clean-up/reforming/cella a combustibile con 0,4 Nm³ di biogas /ora con il 66,3% di CH₄ e, quindi, avremmo necessità di movimentare giornalmente 0,3 t/g di deiezioni suine tal quali (V digestore = 11 m³ circa).