

POLITECNICO DI MILANO

Dipartimento di Ingegneria Civile e Ambientale



**Analisi Tecnico-Economica sull'utilizzo delle
SOFC quali Metodo di Valorizzazione
Energetica del Biogas da Trattamento Acque
Reflue**

Relatore: Prof. Ing. Francesca MALPEI

Tesi di laurea di:

Andrea Frascini Matr. 818093

Anno accademico 2015/2016

Sommario

Capitolo 1 INTRODUZIONE ED OBIETTIVI DEL LAVORO	4
Capitolo 2 DIGESTIONE ANAEROBICA E PRODUZIONE DI BIOGAS DAGLI IMPIANTI DI DEPURAZIONE	7
INTRODUZIONE AL PROCESSO ANAEROBICO.....	7
2.1 FASI DEL PROCESSO BIOLOGICO E CEPPI BATTERICI COINVOLTI	8
2.1.1 Idrolisi	10
2.1.2 Acidogenesi	12
2.1.3 Acetogenesi	13
2.1.4 Metanogenesi.....	14
2.2 PARAMETRI LIMITANTI E INIBENTI.....	15
2.3 INFLUENZA DELLA TEMPERATURA.....	17
2.4 PRODUZIONE DI BIOGAS E METANO.....	19
2.5 TECNICHE DI DIGESTIONE ANAEROBICA PER FANGHI DA TRATTAMENTO ACQUE REFLUE	23
2.5.1 Digestione Mesofila Monostadio, Monofase, a Medio Carico.....	25
2.5.2 Digestione Mesofila Bistadio, Monofase, ad Alto Carico con Ricircolo Fanghi	25
2.5.3 Digestione Termofila	26
2.5.4 Digestione Bistadio, a Fasi Separate, ad Alto Carico	27
Capitolo 3 MODALITÀ CORRENTI DI IMPIEGO E CONVERSIONE ENERGETICA DEL BIOGAS ALL'INTERNO DEGLI IMPIANTI DI DEPURAZIONE E COGENERAZIONE	30
INTRODUZIONE	30
3.1 UTILIZZO A FINI ENERGETICI DEL BIOGAS	32
3.2 MOTORI ALTERNATIVI A CICLO OTTO	33
3.3 TURBINE A GAS.....	36
3.4 MICROTURBINE A GAS	39
3.5 PROBLEMATICHE RELATIVE ALL'UTILIZZO DEL BIOGAS	42
3.6 TECNOLOGIE DI TRATTAMENTO PER LA VALORIZZAZIONE ENERGETICA DEL BIOGAS....	46
3.6.1 Sistemi primari	46
3.6.2 Sistemi secondari	47
3.7 COGENERAZIONE.....	47
3.8 ESEMPI DI COGENERAZIONE IN IMPIANTI TRATTAMENTO ACQUE REFLUE.....	52
Capitolo 4 CELLE A COMBUSTIBILE: DESCRIZIONE, PRINCIPI DI FUNZIONAMENTO, VANTAGGI E SVANTAGGI, RESE ENERGETICHE, ESPERIENZE DI APPLICAZIONE ALL'INTERNO DEGLI IMPIANTI DI DEPURAZIONE.....	56
4.1 CARATTERISTICHE.....	56

4.2 VANTAGGI	60
4.3 PRINCIPALI TIPI DI CELLE	63
4.4 TERMODINAMICA DELLA CELLA.....	65
4.5 RENDIMENTO DI CELLA	68
4.6 EFFETTO DEI DIVERSI PARAMETRI OPERATIVI SULLE PRESTAZIONI DI CELLA.....	69
4.7 AREE DI APPLICAZIONE.....	72
4.8 CELLE AD OSSIDI SOLIDI.....	76
4.8.1 CONFIGURAZIONI DI CELLA	79
4.9 ESPERIENZE ALL'INTERNO DI IMPIANTI DI DEPURAZIONE.....	82
Capitolo 5 ANALISI DI SCENARIO	85
5.1 POTENZIALITÀ CONSIDERATE.....	85
5.2 MODALITÀ DI VALUTAZIONE DEL METANO PRODOTTO.....	85
5.3 FABBISOGNO DI CALORE PER LA DIGESTIONE ANAEROBICA.....	97
5.4 MODALITÀ DI VALUTAZIONE DELLE RESE ENERGETICHE	103
5.4.1 Motori Cogenerativi	103
5.4.2 Microturbine	104
5.4.3 Fuel Cell (SOFC)	105
5.4.4 Contenuto Energetico del Metano.....	105
5.4.5 Energia Elettrica Prodotta ed Energia termica Recuperata	106
5.5 MODALITÀ DI VALUTAZIONE ED ANALISI DEI COSTI DI INVESTIMENTO E GESTIONE DEI RICAVI.....	108
5.5.1 Costi di Investimento.....	108
5.5.2 Costi di Gestione	115
Quadro riassuntivo dei costi di investimento e manutenzione	120
5.5.3 Ricavi	121
5.6 RISULTATI ANALISI ECONOMICA.....	124
5.6.1 NPV o VAN.....	124
5.6.2 IRR	128
5.6.3 PBT.....	129
Capitolo 6 CONCLUSIONI.....	131
Bibliografia	135

Capitolo 1 INTRODUZIONE ED OBIETTIVI DEL LAVORO

Il presente elaborato si prefigge l'obiettivo di valutare la convenienza sia a livello tecnologico-energetico, sia a livello economico dell'utilizzo di *fuel cell* SOFC (*Solid Oxide Fuel Cell*) quali strumento di conversione energetica del biogas prodotto da digestione anaerobica all'interno degli impianti di depurazione di liquami reflui a fini di sfruttamento interno e cogenerazione.

A tale scopo è stata condotta un'opera di confronto con le altre due tecnologie di comune utilizzo: motori cogenerativi e microturbine.

Le *fuel cell* sono una tecnologia particolarmente interessante in quanto, sfruttando il meccanismo inverso dell'idrolisi dell'acqua, sono in grado di produrre energia elettrica utilizzando come combustibili ossigeno e idrogeno (o idrocarburi leggeri quali metano). Questo permette la produzione di una notevole quantità di energia by-passando le tradizionali trasformazioni energetiche e quindi i cali di rendimento del processo complessivo di produzione energetica ad esse associati.

In particolar modo, data l'alta temperatura di funzionamento le SOFC risultano promettenti per la generazione di energia elettrica e la cogenerazione in un intervallo molto ampio (da qualche kW per applicazioni residenziali ad alcune decine di MW per la produzione di energia elettrica). Un ulteriore vantaggio è la maggiore resistenza in quanto, sfruttando un elettrolita allo stato solido, si conferisce maggiore stabilità e non si rischiano i problemi di evaporazione a cui altre tipologie di *fuel cell* vanno incontro.

Il lavoro è stato condotto analizzando varie potenzialità di impianto di trattamento acque reflue sulla base di dati di letteratura, da cui si è andato a ricavare la produzione di biogas e il relativo contenuto energetico. Per ogni classe di impianto si è in seguito operato in parallelo per valutare la convenienza energetica (la digestione anaerobica è un processo endotermico) delle tre tecnologie sopracitate, e la convenienza economica, andando a considerare oltre ai possibili ricavi ottenibili con la vendita dell'energia elettrica prodotta tramite ritiro dedicato e tariffe incentivanti anche i costi di investimento, di manutenzione sia ordinaria che straordinaria ottenibili da letteratura o andando ad effettuare delle interpolazioni per colmarne le eventuali lacune.

Tutti i calcoli relativi al trattamento dei reflui e alla produzione di biogas sono stati confrontati con i dati provenienti da impianti reali, che hanno svolto quindi non solo ruolo di verifica ma anche di validazione dei risultati ottenuti a partire da dati di letteratura.

Nei capitoli 2 e 3 è contenuto lo stato dell'arte per quanto riguarda la digestione anaerobica e la produzione di biogas all'interno degli impianti di depurazione dei reflui civili, oltre alle modalità ad oggi in atto di valorizzazione energetica del biogas prodotto, ossia motori cogenerativi e microturbine a gas. In questi capitoli si riportano i processi dal punto di vista sia biologico o termodinamico, che le modalità applicative e le criticità che le affliggono.

Il capitolo 4 entra nel merito delle *fuel cell* con una panoramica del principio di funzionamento, dei vantaggi che comportano e delle problematiche da cui sono affette, per poi entrare nel merito delle SOFC.

Il capitolo 5 contiene tutte le analisi relative agli scenari considerati, dalla procedura con cui si ricava il metano prodotto, alle valutazioni sulle rese energetiche e ai costi delle varie opere tecnologiche coinvolte, riportando i risultati dell'analisi economica svolta.

Capitolo 2 DIGESTIONE ANAEROBICA E PRODUZIONE DI BIOGAS DAGLI IMPIANTI DI DEPURAZIONE

INTRODUZIONE AL PROCESSO ANAEROBICO

La digestione anaerobica è un processo biochimico che avviene in assenza di ossigeno, e porta alla degradazione di sostanze organiche complesse in sostanze progressivamente più semplici, terminando con la produzione di un gas composto per il 50-70% da metano e per la restante parte da CO₂, definito biogas, il cui potere calorifico del biogas è mediamente compreso tra 20.000 e 24.000 kJ Nm⁻³ in virtù del tenore di metano. In funzione della tipologia di substrato, della sua biodegradabilità e delle condizioni di processo, la degradazione della sostanza organica inizialmente presente e quindi la conversione a biogas può variare dal 40% ad oltre il 90%.

Al contrario dei processi aerobici, dove la degradazione della sostanza organica avviene in parallelo da parte dei batteri, la degradazione anaerobica si presenta come una serie di processi in cui i microorganismi sono legati in una catena trofica molto complessa, in cui i prodotti di un processo costituiscono il substrato per i successivi. I ceppi batterici coinvolti hanno tassi di crescita molto differenti: in generale sono gli stadi più a valle a risultare più lenti ed essere quindi processi limitanti, andando a guidare la velocità del processo nel suo complesso.

La digestione anaerobica comporta come detto la degradazione della sostanza organica ma non dei nutrienti (azoto e fosforo), che si conservano praticamente inalterati e non vengono rimossi se non per le esigenze di sintesi batterica, la quale è in generale molto bassa e non comporta riduzioni significative dei suddetti elementi. Proprio la ridotta sintesi di nuova biomassa costituisce un aspetto vantaggioso della digestione anaerobica.

Il fabbisogno energetico principale per la digestione è rappresentato dall'energia termica necessaria per condurre il processo, crescente con la portata in massa da trattare e il tempo di ritenzione idraulico, questo perché di norma si opera in condizioni mesofile (intorno ai 30-35°C) o termofile (intorno a 55-60°C).

2.1 FASI DEL PROCESSO BIOLOGICO E CEPPI BATTERICI COINVOLTI

La digestione anaerobica della materia organica coinvolge differenti gruppi batterici che vivono in associazione sintropica (Vismara et Al., 2008). Il processo si svolge attraverso diverse reazioni simultanee, catalizzate dai microorganismi, nelle quali i composti passano attraverso differenti stati di ossidazione fino ad essere convertiti in metano e anidride carbonica (Mata-Alvarez, 2003). Nella Figura 2-1 **Errore. L'origine riferimento non è stata trovata.** è riportato uno schema generale semplificato del processo, in cui non si tiene conto della presenza di altri ceppi batterici come i solfato e nitrato riduttori, che operano in competizione con i processi riportati in Figura 2-1 e quindi hanno un ruolo inibente del potenziale di produzione di biogas. Tuttavia a meno che i substrati non siano ricchi di solfati e nitrati, tale riduzione è da considerarsi trascurabile. Nella Tabella 2-1 sono riportati i principali ceppi batterici coinvolti nelle diverse fasi del processo.

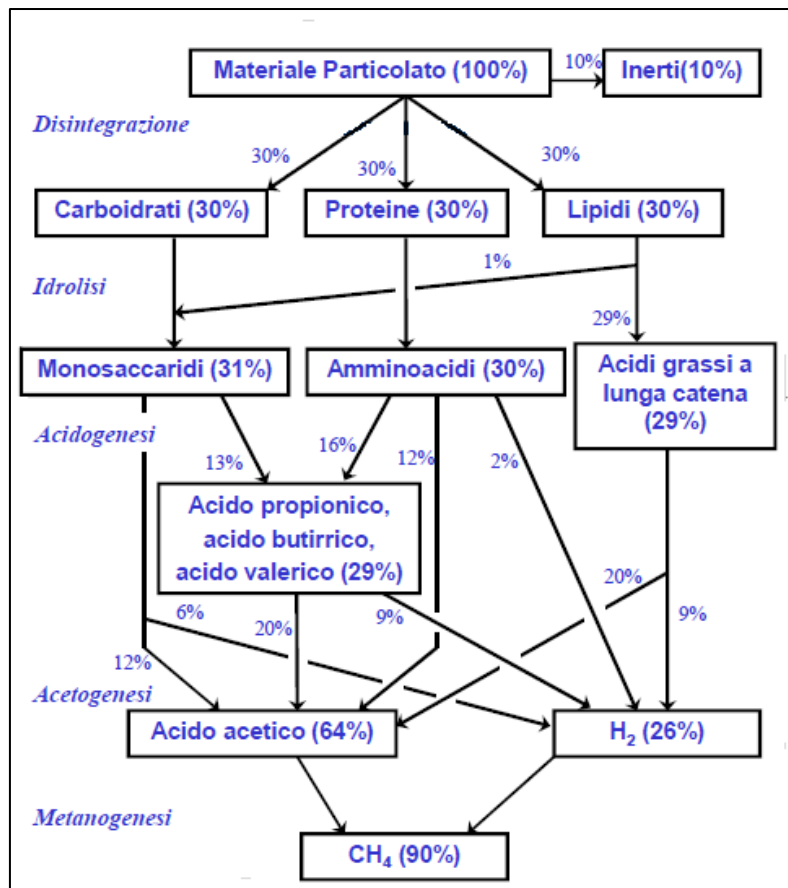


Figura 2-1 Flusso di massa del COD particolato comprendente una quota del 10% di inerti e del 30% rispettivamente di carboidrati, proteine e lipidi. Acido propionico, butirrico e valerico sono aggregati per semplicità

Tabella 2-1 Successione delle fasi proprie della digestione anaerobica, con specifica dei principali ceppi batterici coinvolti (Gujer & Zehnder, 1983).

Fase	Batteri	Operazione	Principali ceppi
Idrolisi	Idrolitici	Macromolecole organiche ↓ Monomeri solubili	Batteroidi, Clostridium, Ruminococcus, Anaerovibrio, Butyrivibrio, Bacillus
Acidogenesi	Fermentativi	Monomeri solubili ↓ Acidi organici, alcoli, acido acetico, H ₂ , CO ₂	Selomonas, Clostridium, Ruminococcus, Desulfovibrio, Syntrophomonas, Syntrophobacter
Acetogenesi	Acetogeni	Acidi organici, alcoli ↓ Acido acetico, H ₂ , CO ₂	Eubacterium, Acetogenium, Clostridium
Metanogenesi acetoclastica	Acetoclasti	Acido acetico ↓ CH ₄ , CO ₂	Metanosarcina, Metanothrix, Metanoseta
Metanogenesi idrogenorofa	Idrogenofili	CO ₂ , H ₂ ↓ CH ₄	Metanobacterium, Metanococcus

Le fasi in cui si articola un processo di degradazione anaerobica di sostanza organica sono quattro:

1. la disintegrazione/idrolisi, che porta alla formazione di monomeri solubili (monosaccaridi, amminoacidi e acidi grassi a lunga catena);
2. l'acidogenesi, che porta alla formazione di acidi grassi volatili e in misura minore anche di acido acetico, CO_2 e H_2 ;
3. l'acetogenesi, che porta alla formazione di acido acetico;
4. la metanogenesi, che porta alla formazione di metano CH_4

Durante lo svolgimento della digestione anaerobica avvengono un'altra serie di processi di tipo chimico-fisico che influiscono sul pH, sugli equilibri di dissociazione, sulla precipitazione di sali e sul trasferimento tra fase gas e fase liquida. Tali equilibri, come ad esempio quelli tra CO_2 e bicarbonati, NH_3 e NH_4^+ e tra le forme dissociate e indissociate degli acidi organici, sono molto importanti perché influiscono sul processo biochimico stesso, causando ad esempio inibizioni dell'attività batterica, oppure creando incrostazioni e riduzione del volume utile dei reattori.

Si provvede ora ad una descrizione più approfondita delle diverse fasi, secondo il modello ADM1 (*Anaerobic Digestion Model*) dell'*International Water Association* (Batstone, et al., 2002). I parametri cinetici e stechiometrici che verranno riportati sono riferiti a temperature mesofile (intorno a 35°C).

2.1.1 Idrolisi

Sebbene alcuni composti semplici solubili non richiedano idrolisi, la maggior parte dei residui organici si trova in forma particolata, quindi occorre una fase di disintegrazione seguita da una fase di idrolisi, che di conseguenza risulta fase limitante per substrati complessi.

L'idrolisi delle diverse componenti presenti nel substrato porta alla progressiva formazione di sostanze solubili metabolizzabili dalla biomassa (Sanders, 2002). I prodotti formati dall'idrolisi delle macro-componenti (lipidi, proteine, carboidrati) sono:

- Lipidi → glicerolo e acidi grassi a lunga catena

- Proteine → amminoacidi
- Carboidrati → monosaccaridi.

L'idrolisi è operata da batteri idrolitici anaerobi facoltativi, che secernono enzimi extracellulari (cellulasi, proteasi, lipasi ecc.). Gli Enzimi possono agire sia in forma libera, che in forma legata; tuttavia in condizioni anaerobiche si rileva la predominanza di enzimi legati piuttosto che enzimi liberi (Hobson, 1987) (Philip et Al., 1993). Ciò implica la necessità di una buona efficienza di contatto tra la biomassa ed il substrato per garantire efficacia all'idrolisi (ad esempio riducendo molto la pezzatura dell'alimento e lavorando a alte concentrazioni di solidi).

La cinetica di questi processi è generalmente descritta attraverso una cinetica del primo ordine (Eastman & Ferguson, 1981):

$$r = K \cdot X_S \quad (1)$$

dove r è il tasso di idrolisi del substrato ($\text{g m}^{-3} \text{d}^{-1}$), X_S è la concentrazione di substrato (g m^{-3}) e K è il tasso massimo di idrolisi (d^{-1}). In ambito di reflui civili, l'idrolisi può risultare limitata dalla necessità di disintegrazione preliminare delle molecole particolate, necessaria in quanto i fanghi di depurazione sono una matrice eterogenea. La Tabella 2-2 riporta un ragionevole intervallo di valori consigliati da (Batstone, et al., 2002) per un reattore mesofilo (35°C), che operi con substrati eterogenei a alto carico. Si osserva che l'idrolisi di proteine e lipidi, in quanto molecole complesse, è più lenta di quella dei carboidrati.

Tabella 2-2 – Valori consigliati per K di idrolisi, in condizioni mesofile, per un substrato eterogeneo

	Range (d^{-1})	IWA, 2002 (d^{-1})
Carboidrati	0,5-2	0,25
Proteine	0,25-0,8	0,2
Lipidi	0,1-0,7	0,1

La costante K è dipendente dalla temperatura, secondo la legge di Arrhenius :

$$K_T = K \cdot e^{\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)} \quad (2)$$

nella quale K_T è la costante cinetica alla temperatura di esercizio, E_a è l'energia di attivazione (J mol^{-1} , con valori tipici variabili tra 15 e 70 in funzione del tipo di substrato), R è la costante dei gas ideali ($8,324 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), T_1 e T_2 sono le temperature iniziale e di esercizio (Veeken & Hamelers, 2000). È immediato osservare che l'idrolisi è favorita all'aumentare della temperatura di esercizio.

Anche il pH influenza il valore di K : ogni substrato ha la propria curva caratteristica, per cui per il substrato complessivo sarà identificabile una curva a campana più ampia, come mostrato in Figura 2-2 (Boon, 1994). Dalla figura si nota come, per substrati misti, un pH prossimo alla neutralità possa assicurare una buona conduzione del processo di idrolisi per substrati a composizione mista e come la resa del processo non sia esageratamente inficiata da sensibili scostamenti di pH.

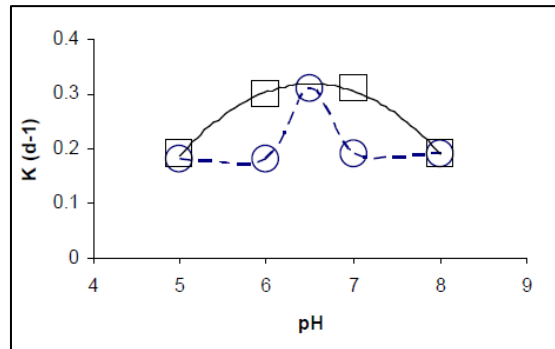


Figura 2-2 Andamento della K di idrolisi in funzione del pH, per le proteine (linea tratteggiata) e per il COD totale (linea continua), secondo (Boon, 1994)

2.1.2 Acidogenesi

L'acidogenesi è sostanzialmente una produzione biologica anaerobica di acidi organici in assenza di accettori o donatori di elettroni (Gujer & Zehnder, 1983). I prodotti sono acidi grassi volatili (acido propionico, butirrico e valerico), acido acetico, H_2 e CO_2 . Dalla degradazione di acidi grassi a lunga catena viene prodotto solo acido acetico, mentre da quella di carboidrati e proteine si ottiene sia acido acetico che acidi grassi volatili.

La crescita batterica netta dei batteri acidogeni è descritta dall'espressione di Monod :

$$\left(\frac{dX}{dt}\right)_{crescita} = \mu_{max} \cdot \frac{S}{S + K_S} \cdot I_1 \cdot X - k_d X \quad (3)$$

mentre quella di degradazione del substrato è espressa dalla :

$$r = k_{max} \cdot \frac{S}{S + K_S} \cdot I_1 \cdot X \quad (4)$$

nelle quali μ_{max} è il tasso massimo di crescita specifico della biomassa (d^{-1}), S è la concentrazione dei monosaccaridi o degli amminoacidi ($g\ m^{-3}$), K_S è la costante di semisaturazione del substrato ($g\ m^{-3}$), k_{max} è il tasso massimo di rimozione del substrato (d^{-1} , calcolabile come μ_{max}/Y , dove Y è la crescita batterica specifica) e k_d il tasso di scomparsa batterica. I_1 è un termine che tiene conto dell'inibizione. Le cinetiche da utilizzare dovrebbero essere differenziate per batteri che utilizzano carboidrati o amminoacidi; tuttavia, può essere in via semplificativa assunta una sola cinetica per entrambi (Gujer & Zehnder, 1983).

Tabella 2-3 Costanti cinetiche reperibili in letteratura per la descrizione dell'acidogenesi, in condizioni mesofile, per un substrato eterogeneo

	Range	IWA, 2002 (monosaccaridi)	IWA, 2002 (amminoacidi)
μ_{max} (d^{-1})	2-9	3	4
k_{max} (d^{-1})	24-120	30	50
K_S ($g\ m^{-3}$)	300-1400	500	300
Y (-)	0,06-0,1	0,10	0,08
k_d (d^{-1})	0,02-0,3	0,02	0,02

2.1.3 Acetogenesi

L'acetogenesi è il processo attraverso il quale si ottiene acido acetico a partire dagli acidi volatili. Sia gli acidi grassi a lunga catena, che gli acidi grassi volatili vengono degradati da batteri acetogeni idrogeno-produttori obbligati, la cui attività produce acido acetico, H_2 e CO_2 . In tale reazione, gli acidi grassi fungono sia da donatori di elettroni producendo CO_2 , sia da accettori trasformando H^+ in H_2 . Questa fase può fornire uno strumento utile nel valutare l'andamento del processo anaerobico in generale perché una elevata concentrazione di acidi grassi può essere indizio di uno squilibrio nel processo.

In Tabella 2-4 sono riportati alcuni valori delle costanti cinetiche e stechiometriche, riferite ai diversi acidi.

Tabella 2-4 Costanti cinetiche reperibili in letteratura per la descrizione dell'acetogenesi, in condizioni mesofile, per un substrato eterogeneo

	Range (acidi grassi a lunga	Range (acidi grassi	IWA, 2002 (acidi grassi a lunga	IWA, 2002 (acidopropinoico)	IWA, 2002 (acidi butirrico e

	catena)	volatili)	catena)		valerico)
μ_{max} (d ⁻¹)	00,1-0,5	0,3-1,3	0,36	0,52	1,2
k_{max} (d ⁻¹)	2-20	5-20	6	13	20
K_S (g m ⁻³)	100-4000	100-4000	400	300	300
Y (-)	0,04-0,1	0,02-0,07	0,06	0,04	0,06
k_d (d ⁻¹)	0,01	0,01-0,04	0,02	0,02	0,2

2.1.4 Metanogenesi

La metanogenesi è quello stadio nel quale si produce CH₄ e CO₂ a partire dai prodotti dell'acetogenesi. A rigore bisogna suddividere il processo di metanogenesi in due reazioni diverse: la metanogenesi acetoclastica e la metanogenesi idrogenotrofa. La prima è responsabile di circa il 70% della produzione di biogas e consiste in una dismutazione dell'acido acetico in metano e anidride carbonica; la seconda copre il restante 30% di formazione di biogas e consiste in un'ossidazione anaerobica in cui l'idrogeno funge da donatore di elettroni, mentre l'anidride carbonica da accettore.

I ceppi batterici responsabili della metanogenesi acetoclastica sono *Metanosarcina* e *Metanosesta*; nei digestori di fanghi o di materiale particolato si trovano tipicamente i primi (Mladenovska & Ahring, 2000).

Le reazioni sono le seguenti:

- Metanogenesi acetoclastica: $CH_3COOH \rightarrow CH_4 + CO_2$
- Metanogenesi idrogenotrofa: $4H_2 + CO_2 \rightarrow CH_4 + 2H_2O$

La velocità di crescita può essere espressa anche in questo caso attraverso una relazione di Monod (3), nella quale S è la concentrazione dell'acido acetico o di idrogeno. Allo stesso modo è possibile definire con la (4) la rapidità di scomparsa del substrato.

Le costanti cinetiche (valide per substrato eterogeneo in campo mesofilo) sono riportate in Tabella 2-5 e sono valide sia per la metanogenesi acetoclastica che per la metanogenesi idrogenotrofa.

Tabella 2-5 Costanti cinetiche reperibili in letteratura per la descrizione della metanogenesi idrogenotrofa, in condizioni mesofile, per un substrato eterogeneo

	Range	IWA, 2002

μ_{\max} (d ⁻¹)	1-4	2,1
k_{\max} (d ⁻¹)	25-35	35
K_s (g m ⁻³)	0,01-0,1	0,025
Y (-)	0,04-0,1	0,06
k_d (d ⁻¹)	0,01-0,04	0,02

2.2 PARAMETRI LIMITANTI E INIBENTI

L'inibizione è quel fenomeno che porta il metabolismo batterico a rallentare, e può opportunamente essere inserita con un termine appropriato nelle equazioni relative alle cinetiche di processo. Si riporta di seguito una descrizione dei principali fattori inibenti: pH, elevate concentrazioni di ammoniaca indissociata e la presenza di tossici e idrogeno solforato.

pH

Il pH è uno dei principali parametri per il controllo e l'ottimizzazione del processo anaerobico e il suo effetto inibente è dovuto alla combinazione di più fattori. Il pH ha effetto su tutti i ceppi batterici ma l'effetto più deciso e più importante si ha sui metanigeni. L'acidogenesi e l'acetogenesi sono favorite a pH acidi (circa 5-5,5); la fase metanigena richiede invece un pH compreso tra 6,8 e 8,2 con valori ottimali tra 7 e 7,5 per garantire un'adeguata attività batterica. A valori inferiori l'attività dei metanigeni va riducendosi e al di sotto di pH 6 è severamente compromessa a tal punto che i tempi di recupero dell'attività biologica sono dell'ordine di settimane (qualora il pH venga ristabilito su livelli ottimali).

All'effetto sul metabolismo batterico si aggiunge che a pH acidi si ha lo spostamento degli equilibri degli acidi organici verso la forma indissociata. In tale forma gli acidi organici possono attraversare la membrana cellulare e dissociarsi all'interno, compromettendo le funzioni cellulari.

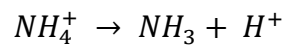
Di conseguenza è fondamentale controllare e prevenire il verificarsi di instabilità e riduzione del pH evitando sovraccarichi e controllando anche il rapporto tra alcalinità ed acidi volatili presenti. Per la digestione dei fanghi il valore di tale rapporto non dovrebbe scendere sotto 3,5 (gC_aCO₃/gCH₃COOH) (Malpei, 1997).

Il fatto che esistano campi ottimali di pH diversi per i batteri fermentativi/acetogeni e quelli metanigeni ha spinto ad optare la separazione del processo in due fasi in serie: una prima fase di idrolisi/acidificazione condotta a pH acidi e una seconda fase metanigena a pH neutri o leggermente basici.

AMMONIACA

La metanogenesi viene inibita da elevate concentrazioni di ammoniaca indissociata, che si comporta da base debole e, come gli acidi deboli indissociati, è in grado di superare la parete cellulare e bloccare l'attività metabolica del batterio (Angelidaki et Al., 1998).

L'ammoniaca in acqua si dissocia secondo la:



L'equazione di equilibrio tra ione ammonio e ammoniaca indissociata, in funzione del pH e della temperatura (°C) è invece:

$$\frac{[NH_3-N]}{[NH_4^+-N]} = \frac{10^{pH}}{e^{6344/(273+T)}} \quad (5)$$

Si nota la tendenza ad aumentare della frazione non dissociata all'aumentare del pH e della temperatura. Di conseguenza per i processi termofili e a pH basici aumentano i rischi di inibizione.

Le concentrazioni di ammoniaca libera che hanno risvolti inibenti sono dell'ordine di alcune centinaia di mg/l; ad esempio con una concentrazione di 560 mgN/l si rileva una riduzione del 50% della produzione di biogas, come rilevato da Gallert e Winter (1997).

In Tabella 2-6 si riportano i valori della frazione di ammoniaca libera per alcuni valori di temperatura e pH.

Tabella 2-6 Frazione di NH₃ indissociata in funzione di temperatura e pH, nei range tipici per la digestione anaerobica

pH	Temperatura [°C]		
	25	35	55
6,5	0,002	0,004	0,012
7,0	0,006	0,011	0,036
7,5	0,017	0,034	0,107
8,0	0,053	0,099	0,274

PRESENZA DI TOSSICI E IDROGENO SOLFORATO

Oltre agli inibenti già citati (pH, ammoniaca, acidi volatili), vi sono altre sostanze, la cui attività è spesso legata a pH e temperatura, che esercitano un'azione tossica sui batteri, in particolare sui metanigeni; per tali sostanze non ci sono limiti di concentrazione riconosciuti in linea generale, inoltre possono agire in maniera sinergica o antagonista.

Tra i tossici si possono includere i metalli, che se in concentrazioni basse sono necessari in quanto micro-nutrienti, mentre a concentrazioni maggiori si comportano da inibenti. Altre sostanze tossiche (in particolare per i metanigeni) sono solventi, sostanze alogenate, chetoni, esteri, pesticidi ecc. (Mata Alvarez & Macè, 2004).

Per quanto riguarda l'idrogeno solforato, è importante notare che in forma indissociata esso svolge una funzione inibente nei confronti dei metanigeni a concentrazioni molari dell'ordine di 0,002-0,003 (Speece, 1996).

2.3 INFLUENZA DELLA TEMPERATURA

Come per tutte le reazioni, anche per la digestione anaerobica la temperatura svolge un ruolo fondamentale sulla rapidità e sulla completezza delle reazioni, opera inoltre un'azione selettiva sulle popolazioni batteriche adatte ad operare nel corrispondente intervallo di temperatura. Si possono identificare tre diversi intervalli operativi (Figura 2-3, riferita ai batteri metanigeni):

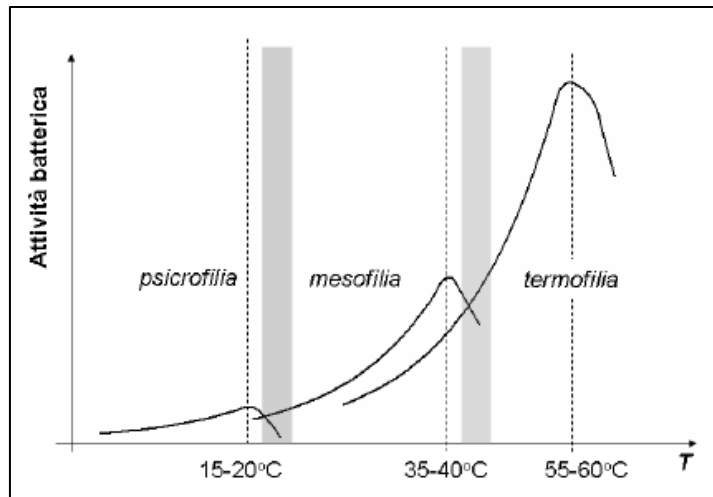


Figura 2-3 Effetto della temperatura sulle cinetiche di degradazione anaerobica. Sono indicati campi ottimali di lavoro e, in grigio, gli intervalli in cui il processo non è ottimizzato (Van Lier, Rebac, & Lettinga, 1997)

- campo psicrofilo: 4-15°C;
- campo mesofilo: 20-40°C, con valore ottimale a 35°C;
- campo termofilo: 45-70°C, con valore ottimale a 55°C.

All'interno di ogni intervallo, le cinetiche del processo mostrano prima un aumento (conforme con l'equazione di Vant'Hoff-Arrhenius), successivamente un rallentamento in prossimità del valore ottimale e infine seguito una rapida decrescita. È opportuno limitare le oscillazioni di temperatura entro un intervallo inferiore a $\pm 3^\circ\text{C}$ all'interno del campo operativo stabilito. I batteri acidogeni invece risultano meno influenzati dalla temperatura, come riportato qualitativamente in Figura 2-4 (Speece, 1996).

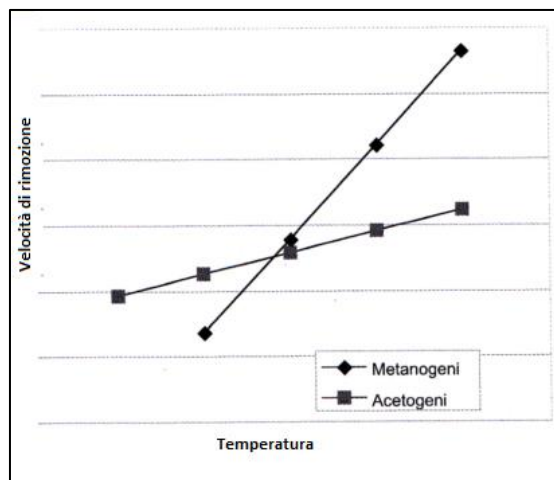


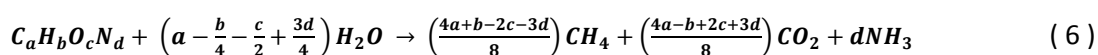
Figura 2-4 Andamento qualitativo della dipendenza dalla temperatura del metabolismo dei metanigeni e degli acetogeni (Speece, 1996)

Oltre all'incremento dei valori massimi di crescita, all' aumentare della temperatura si riscontra anche una diminuzione dei valori delle costanti di semi-saturazione: di conseguenza la degradazione si fa nel complesso più veloce e le rese degradative più alte. Un altro vantaggio della termofilia consiste nel maggiore abbattimento di patogeni eventualmente presenti nel liquame, grazie alla pastorizzazione e ai tempi di residenza elevati.

2.4 PRODUZIONE DI BIOGAS E METANO

È possibile valutare la produzione di biogas ricorrendo a formule teoriche o parametriche o semi-empiriche. Durante i processi di digestione anaerobica di un substrato vengono prodotti diversi tipi di gas: metano, anidride carbonica, idrogeno solforato, azoto libero. La produzione e la composizione del biogas è dipende sensibilmente dalla composizione del substrato organico e da quanto risulta biodegradabile e putrescibile in condizioni non limitanti.

Nota la composizione chimica elementare del substrato in alimento, la composizione del biogas è stimabile tramite una relazione stechiometrica; viene trascurata la produzione di biomassa, date le basse rese specifiche dei batteri anaerobici:



La Tabella 2-7 riporta i valori medi della composizione media del biogas: rispetto agli altri composti risultano preponderanti il metano e l'anidride carbonica.

Tabella 2-7 Composizione media del biogas

Componente	% in volume
Metano (CH ₄)	55-60 (50-75)
Anidride Carbonica (CO ₂)	35-40 (25-45)
Vapore Acqueo (H ₂ O)	2 (20°C) - 7 (40°C)
Idrogeno Solforato (H ₂ S)	0,02-2
Azoto (N ₂)	<2
Ossigeno (O ₂)	<2
Idrogeno (H ₂)	<1
Ammoniaca (NH ₃)	<1
Silossani	<1
Organici Alogenati	<1
Acidi Grassi Volatili	<1

Particolato Solido	<1
--------------------	----

A partire dalla precedente relazione stechiometrica si ricava la produzione di biogas G_{teor} per unità di substrato rimosso, espresso come solidi volatili (SV). Tenendo conto dei pesi molecolari delle specie atomiche coinvolte e che, in condizioni normali, una mole di gas occupa 22,4 NI, il volume del biogas prodotto per unità di solidi volatili degradati risulta:

$$G_{teor} \left[\frac{m_n^3}{kg_{SV}} \right] = \frac{\left[\left(\frac{4a+b-2c-3d}{8} \right) + \left(\frac{4a-b+2c+3d}{8} \right) \right] \cdot 22,414}{12a+b+16c+14d} = \frac{a \cdot 22,414}{12a+b+16c+14d} \quad (7)$$

di cui il volume di metano è pari a:

$$G_{teor,CH_4} \left[\frac{m_n^3}{kg_{SV}} \right] = \frac{\left(\frac{4a+b-2c-3d}{8} \right) \cdot 22,414}{12a+b+16c+14d} \quad (8)$$

Ne risulta una frazione in volume di metano nel biogas prodotto pari a:

$$p_{CH_4} \left[\frac{m_{n,CH_4}^3}{m_{n,biogas}^3} \right] = \frac{G_{teor,CH_4}}{G_{teor}} = \frac{4a+b-2c-3d}{8a} \quad (9)$$

La frazione di metano aumenta con il rapporto H/C nei solidi volatili e diminuisce con l'aumentare dei rapporti O/C e N/C, come osservabile dal confronto tra la composizione e la produzione di biogas dei differenti composti presentati in Tabella 2-8. Da notare che un aumento della percentuale di CO₂ nel biogas indica in generale una prevalenza della fase fermentativa rispetto a quella metanigena. Inoltre, la diversa solubilità dei gas (elevata per l'anidride carbonica e molto minore per il metano), può contribuire ad una composizione effettiva diversa da quella teorica.

Un analogo bilancio può essere condotto in termini di COD. Infatti sulla base del bilancio di massa:

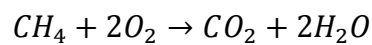
$$COD_{substrato\ rimosso} = COD_{prodotti} + COD_{biomassa}$$

e assumendo trascurabile, in prima approssimazione, il COD della biomassa in ragione delle bassissime rese di crescita, si può scrivere:

$$COD_{substrato\ rimosso} = COD_{prodotti} \text{ (principalmente metano)}$$

La quantità di metano prodotto può essere quindi determinata teoricamente per mezzo di un bilancio di COD (Henze et Al., 1995), considerando che il COD contenuto nella sostanza organica biodegradata viene totalmente trasferito al metano, in quanto l'anidride carbonica presenta un COD nullo, non potendo essere ulteriormente ossidata.

Il COD rappresenta la quantità di ossigeno necessaria a ossidare la sostanza organica; nel caso del metano:



Da cui si ricava che 1 mole di CH_4 (pari a 2 moli di O_2), ossia 16 g $CH_4 = 64$ g $O_2 = 64$ g COD. Pertanto, il fattore di conversione teorico fra COD e metano è $v_{COD,CH_4} = 0,25$ $kg_{CH_4} / kg_{COD\ degradato}$, che a 0°C e a una pressione di 1 atm corrisponde ad un volume di gas metano di $0,35$ $Nm^3_{CH_4} / kg_{COD,degradato}$.

A partire dalla quantità di COD biodegradato, la corrispondente produzione di metano risulta pari a:

$$r_{v,CH_4} = \frac{Q_1 \cdot (C_1 - C_3)}{V_{reattore}} \cdot v_{COD,CH_4}$$

dove $r_{v,x}$ è il tasso specifico di rimozione del COD ($kg_{COD} m^{-3}_{reattore} d^{-1}$), Q_1 è la portata in ingresso e in uscita ($m^3 d^{-1}$), C_1 e C_3 sono rispettivamente, la concentrazione di COD nell'influente e nell'effluente ($kg_{COD} m^{-3}$) e $V_{reattore}$ il volume del reattore (m^3).

Nella maggior parte dei processi anaerobici, il 90-95% del COD rimosso può essere recuperato come metano, mentre la restante parte si ritrova come produzione di fango digestato.

Nei casi in cui sia prevalente la frazione organica solida rispetto a quella liquida, i calcoli vengono di norma effettuati sulla base dei solidi volatili SV; in base alla composizione del substrato esistono dei valori medi di riferimento del rapporto SV/COD, riportati in Tabella 2-8 (Angelidaki, 2002).

Tabella 2-8 Caratteristiche dei principali substrati solubili (Angelidaki, 2002)

Substrato	Composizione	COD/SV (gCOD gSV _{bio} ⁻¹)	Produzione CH ₄ (Nm ³ kgSV _{bio} ⁻¹)	Produzione CH ₄ (Nm ³ kgCOD ⁻¹)	%CH ₄
Carboidrati	(C ₆ H ₁₀ O ₅) _n	1,19	0,415	0,35	50
Proteine	C ₅ H ₇ NO ₂	1,42	0,496	0,35	50
Lipidi	C ₅₇ H ₁₀₄ O ₆	2,90	1,014	0,35	70
Etanolo	C ₂ H ₆ O	2,09	0,730	0,35	75
Acido Acetico	C ₂ H ₄ O ₂	1,07	0,373	0,35	50
Acido Propionico	C ₃ H ₆ O ₂	1,51	0,530	0,35	58

Nell'effettuare questi bilanci si deve ovviamente tenere in considerazione la biodegradabilità del substrato: il COD inerte, cioè non biodegradabile, e quello consumato dai batteri solfato o nitrato-riduttori, non portano a produzione di metano. Del metano prodotto, la maggior parte viene liberata mentre una frazione rimane disciolta nel materiale in uscita, in accordo con la legge di Henry:

$$C = \frac{P_p}{H}$$

In cui C è la frazione molare del gas disciolto ($\text{mol}_{\text{CH}_4} \text{mol}_{\text{H}_2\text{O}}^{-1}$), H è la costante di Henry dimensionale ($\text{atm mol}_{\text{H}_2\text{O}} \text{mol}_{\text{CH}_4}^{-1}$) e P_p è la pressione parziale del gas al di sopra del pelo libero del liquido (atm). Tale effetto può avere una certa rilevanza per quelle matrici che hanno una bassa concentrazione di COD biodegradabile, come evidenziato in Figura 2-5: a parità di condizioni la perdita di metano disciolto nel digestato aumenta con la sovrappressione applicata e con il diminuire della temperatura di esercizio.

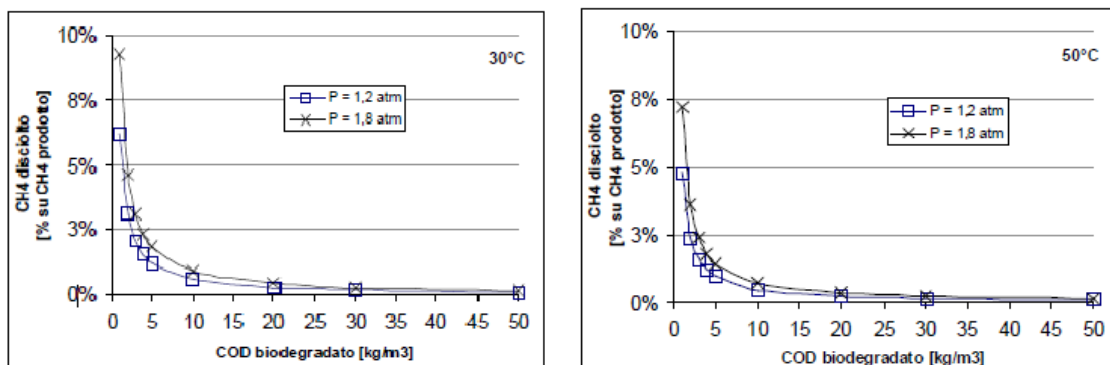


Figura 2-5 Perdita di metano disciolto nel digestato, in funzione della sovrappressione applicata nel reattore e della temperatura

2.5 TECNICHE DI DIGESTIONE ANAEROBICA PER FANGHI DA TRATTAMENTO ACQUE REFLUE

I processi anaerobici possono essere suddivisi secondo i seguenti criteri (Cecchi et Al., 2005):

- regime termico:
 - Psicrofilia (20°C)
 - Mesofilia (35-37°C)
 - Termofilia (55°C)
 - Estrema termofilia (65-70°C).
- contenuto di solidi nel reattore:
 - Processo umido (5-8% solidi totali);
 - Processo semisecco (8-20% solidi totali);
 - Processo secco (solidi totali > 20%).
- fasi biologiche:
 - Unica: l'intera catena di processi biochimici è mantenuta in un singolo reattore;
 - Separate: le fasi idrolitica e fermentativa (acidogena) sono separate da quella metanigena.
- modalità operativa:
 - Reattore continuo miscelato o con flusso a pistone (plug-flow);
 - Reattore batch (o discontinuo).

Perché il processo possa proseguire con regolarità, occorre che si stabilisca un equilibrio tra le diverse fasi. Data la natura sospesa dei composti organici alimentati, la cinetica dell'intero processo risulta limitata, soprattutto per i fanghi secondari, dalla fase idrolitica iniziale (Bonomo, Trattamenti delle acque reflue, 2008). Ne consegue una limitazione nella quantità di solidi volatili alimentabile nell'unità di tempo per unità di volume del digestore (carico di SSV, $\text{kgSSV m}^{-3} \text{d}^{-1}$), in modo da consentirne la contestuale solubilizzazione, evitandone il progressivo accumulo nel reattore.

È necessario che per ogni condizione di marcia la quantità di acidi volatili che si producono non superi la capacità di degradazione della popolazione metanigena

presente nel sistema. In caso contrario, l'accumulo di acidi volatili comporta un progressivo abbassamento del pH e un ulteriore squilibrio per l'inibizione che ne deriva per la popolazione metanigena.

Oltre alla fase di digestione stessa, un processo di stabilizzazione anaerobica prevede di norma:

- un pre-ispessimento e un post-ispessimento (contestuale alla digestione o separato) per diminuire il contenuto di umidità del fango e quindi la portata (connessa alla volumetria dei manufatti e al fabbisogno energetico per il riscaldamento);
- un gasometro per l'accumulo del gas e per laminare le discontinuità di produzione (da mantenere in pressione tramite l'introduzione di inerti per evitare scoppi o fuoriuscite di biogas all'esterno);
- una torcia per bruciare il biogas qualora ci siano malfunzionamenti o inconvenienti (il metano è gas clima-alterante con GWP pari a 25 stimato su un orizzonte temporale di 100 anni).

I tempi di digestione tecnica sono dell'ordine di alcuni mesi per il campo psicrofilo, 20-25 giorni per il campo mesofilo e intorno a 10 giorni per il campo termofilo (Bonomo, Trattamenti delle acque reflue, 2008). La digestione psicrofila trova scarse applicazioni per la lentezza del processo e la conseguente grande volumetria dei reattori; i digestori termofili sono scarsamente diffusi principalmente per il meno favorevole bilancio energetico; la maggior parte dei digestori lavora quindi nel campo mesofilo (20-40°C).

Il corretto esercizio di tutti i sistemi di digestione mesofila e termofila richiede attenzione per i seguenti aspetti:

- mantenimento nel tempo di adeguati livelli di efficienza dei sistemi di miscelazione e riscaldamento;
- buona efficienza delle fasi di pretrattamento della linea acque (staccatura e disabbatura), per limitare l'apporto di solidi non volatili di alto peso specifico: il livello di miscelazione dei digestori non ne consente infatti il mantenimento in sospensione e questo porta ad un progressivo accumulo all'interno dei reattori, con conseguente riduzione del volume utile.

2.5.1 Digestione Mesofila Monostadio, Monofase, a Medio Carico

In questa modalità sono in genere utilizzate vasche cilindriche, con fondo costituito da una tramoggia conica, con idonei sistemi di miscelazione e riscaldamento. L'età del fango è di circa 20 giorni; per fanghi primari o misti il carico di dimensionamento è compreso nell'intervallo $1,2-2 \text{ kgSSV m}^{-3} \text{ d}^{-1}$ in funzione della temperatura e della natura dei fanghi. I volumi pro capite risultano dell'ordine di 20 L AE^{-1} per fanghi primari e 40 L AE^{-1} per fanghi misti (Bonomo, Trattamenti delle acque reflue, 2008).

In questo genere di impianti l'ispessimento è previsto di norma in maniera simultanea, con arresto dei sistemi di miscelazione e separazione e scarico del surnatante. Il livello di ispessimento del digestato e la quantità del surnatante è inferiore a quella conseguibile con un digestore psicrofilo (stessa conformazione ma assenza di organi di miscelazione e riscaldamento), in quanto la sedimentazione viene disturbata da fenomeni convettivi connessi alla produzione e risalita di gas che continua anche in fase di ispessimento. Per ovviare a questo fatto si può operare ad una temperatura intorno ai $27-28 \text{ }^\circ\text{C}$, inferiore quindi alla temperatura ottimale del campo mesofilo ($34-35^\circ\text{C}$).

In alternativa è possibile separare la fase di ispessimento introducendo un digestore secondario, dimensionato per HRT di qualche giorno, in cui non sia previsto né riscaldamento né miscelazione così da ottenere un'efficace qualità del surnatante. Esso assolve inoltre alla funzione di polmonazione nei confronti dei trattamenti successivi e può rappresentare un volume di riserva in cui completare la digestione (Bonomo, Trattamenti delle acque reflue, 2008). Questa conformazione è identica ai digestori descritti nel paragrafo Capitolo 0, con la differenza che nel caso qui descritto non si ha ricircolo dei fanghi ispessiti e quindi SRT (tempo di ritenzione cellulare) e HRT (tempo di ritenzione idraulico) coincidono.

2.5.2 Digestione Mesofila Bistadio, Monofase, ad Alto Carico con Ricircolo Fanghi

Tale conformazione sfrutta un processo a biomassa sospesa con ricircolo cellulare, utilizzato anche per il trattamento biologico a fanghi attivi. Il digestore primario viene alimentato ad alto carico ed è mantenuto in continua miscelazione e nelle condizioni ottimali di temperatura per il campo mesofilo ($33-37^\circ\text{C}$). Il digestore secondario è

coibentato e funge da ispessitore; sono quindi assenti miscelazione e riscaldamento. In questo modo il fango può ben ispessire, consentendo la separazione di un surnatante di qualità relativamente buona (Bonomo, Trattamenti delle acque reflue, 2008).

Una apposita linea di ricircolo permette l'alimentazione del fango ispessito nell'unità primaria, in modo da mantenervi elevate concentrazioni di solidi sospesi e da favorire l'insediamento della popolazione metanigena. È così possibile incrementare lo SRT pur riducendo lo HRT fino a valori dell'ordine di 7-10 giorni; ne consegue un notevole aumento del carico volumetrico applicabile, con valori di 2,5-3 kg SV m⁻³ d⁻¹ per l'unità primaria (Bonomo, Trattamenti delle acque reflue, 2008).

2.5.3 Digestione Termofila

In condizioni termofile (55-57°C), la cinetica delle reazioni anaerobiche può essere notevolmente accelerata, arrivano quasi a raddoppiare rispetto al campo mesofilo, con conseguente riduzione dei tempi di residenza idraulica (8-12 d) e aumento dei carichi volumetrici che possono anche superare i 4 kg SV m⁻³ d⁻¹ (Bonomo, Trattamenti delle acque reflue, 2008). Gli aspetti positivi della digestione termofila sono:

- riduzione dei volumi e dei relativi costi delle opere civili
- l'accresciuto livello di rimozione della sostanza organica, con incremento di 2-5% rispetto ai corrispondenti valori per la digestione mesofila
- miglioramento delle caratteristiche igieniche dei fanghi per effetto di pastorizzazione dovuto all'alta temperatura.

Per contro si hanno:

- bilancio energetico complessivamente favorevole rispetto alla mesofilia per i consumi connessi al riscaldamento;
- maggior contaminazione organica disciolta del surnatante, dunque maggior carico re-inviato in linea acque;
- aumento di cattivi odori dovuti alla maggior presenza di acidi volatili;
- condizioni di esercizio più impegnative, sia per la sensibilità del processo a variazioni di temperatura, sia per la più attenta manutenzione.

2.5.4 Digestione Bistadio, a Fasi Separate, ad Alto Carico

L'introduzione della digestione a fasi separate risponde all'esigenza di massimizzare il rendimento delle fasi di idrolisi e acidificazione e quello della metanogenesi, sulla base delle diverse condizioni operative ottimali per i diversi ceppi batterici coinvolti. Le due fasi possono essere condotte alla stessa temperatura o a temperature diverse: il controllo ottimale della temperatura permette di accelerare in modo differenziato la fase fermentativa o quella metenogenica a seconda delle necessità (oltre che di favorire la pastorizzazione e quindi l'igienizzazione del fango)

In generale il processo risulta così articolato:

- Fase fermentativa termofila, condotta intorno a 55°C, condotta a pH debolmente acido, ottimale per l'idrolisi e l'acidogenesi. Il tempo di permanenza si aggira intorno a 1-2 d, in modo tale da non consentire lo sviluppo di ceppi metanigeni. I carichi volumetrici superano i 10 kg SV m⁻³ d⁻¹. I fanghi in uscita dalla fase termofila sono raffreddati tramite scambiatore di calore con cui sono riscaldati i fanghi in ingresso alla medesima fase.
- Fase metenogenica mesofila, condotta a circa 35°C, con HRT intorno ai 10 d. La presenza del primo reattore per l'acidogenesi consente di ridurre la variabilità del carico alimentato alla successiva fase di metanogenesi, favorendo la stabilità del processo (Bonomo, Trattamenti delle acque reflue, 2008).

I vantaggi di questa conformazione rispetto alla digestione mesofila tradizionale sono:

- Ottimizzazione cinetica: la separazione delle fasi consente di mantenere condizioni ottimali per ciascuna di esse; inoltre il processo risulta nel complesso più stabile.
- Qualità del fango digerito: la riduzione percentuale della sostanza organica supera di oltre 10% quella conseguibile con un processo mesofilo convenzionale (con punte del 60%). Per di più i fanghi sono igienizzati.
- Qualità del fango in digestione: il riscaldamento alle temperature termofile abbassa la viscosità dei fanghi che mantengono una maggiore fluidità anche in condizioni mesofile, facilitando l'alimentazione e la miscelazione dei reattori.
- Qualità del gas: il gas prodotto nella fase secondaria presenta un maggior contenuto di metano e quindi un maggior contenuto energetico. Viene anche

ridotta la formazione di idrogeno solforato, poiché la riduzione dei composti dello zolfo avviene principalmente nello stadio primario.

- Controllo degli odori: gli acidi grassi volatili che sono prodotti nella fase termofila vengono degradati nella successiva fase mesofila.

Capitolo 3 MODALITÀ CORRENTI DI IMPIEGO E CONVERSIONE ENERGETICA DEL BIOGAS ALL'INTERNO DEGLI IMPIANTI DI DEPURAZIONE E COGENERAZIONE

INRODUZIONE

La conoscenza del biogas risale agli assiri (X secolo A.C.), che ne riconobbero l'origine dalla decomposizione dei vegetali. In epoca moderna (1667) fu Shirley il primo ad occuparsi di quello che lui stesso definì "gas delle paludi". Nel 1776 fu Volta a mettere in evidenza la fermentazione metanica come trasformazione energetica della biomassa, ripreso a sua volta nel 1808 da sir Humohrey Davy e nel 1880 da Louis Pasteur che osservarono la produzione di metano in seguito alla digestione anaerobica di deiezioni animali.

Un esempio "futurista" è il caso della città di Exter in Inghilterra. Qui nel 1895 si sperimentò l'uso del biogas come fonte di energia elettrica per illuminare alcune strade della città.

Tuttavia, nonostante circa due secoli di interessi e sperimentazioni, l'uso del biogas non trovò una vera applicazione fino al secondo conflitto mondiale e all'immediato dopoguerra. Fu infatti durante gli anni'40 che, in seguito alla scarsità di energia, si ricominciò a sfruttare il biogas come combustibile per usi domestici.

Con la ripresa economica degli anni '50 e '60 e anche grazie allo sviluppo delle tecnologia basate sui fonti fossili per la produzione di calore ed elettricità, l'utilizzo del biogas a fini energetici passò nuovamente in secondo piano e venne confinato alle comunità rurali e nei paesi più poveri.

È con la crisi energetica degli anni '70 e con l'affacciarsi delle problematiche ambientali che il gas da discarica e il biogas da stabilizzazione dei fanghi di depurazione di reflui zootecnici torna ad essere considerato come possibile forma di recupero energetico.

In Italia la pratica di impiego del biogas non è nuova all'interno di discariche e di allevamenti agricoli e zootecnici. Inizialmente la spinta ad utilizzare il biogas è arrivata dalla necessità di dover limitare gli impatti ambientali dovuti ai liquami zootecnici e percolati, andando a ricavare l'energia termica necessaria ad autosostenere il processo

anaerobico e bruciando gli eccessi in torcia. Solo successivamente con il provvedimento CIP n. 6 del 29 aprile 1992, riguardante i “Prezzi dell’energia elettrica relativi a cessione, vettoriamento e produzione per conto dell’ENEL, parametri relativi allo scambio e condizioni tecniche generali per l’assimilabilità a fonte rinnovabile”, che stabiliva un regime tariffario particolarmente favorevole nel caso di autoproduttori che cedevano all’ENEL l’intera potenza elettrica ottenuta si comincia a vedere il biogas come fonte alternativa di energia elettrica e di guadagni, possibilità resa realizzabile dall’adattamento delle tecnologie come motori a combustione interna e turbogas e dall’ introduzione della cogenerazione per aumentare ancora di più il rendimento di recupero energetico.

In Italia (secondo la Direttiva Europea 1999/31/EC del 26 Aprile 1999 [1-2], recepita in Italia con il Decreto Legislativo n. 36 del 13 Gennaio 2003) vige l’ obbligo di catturare il gas da discarica e di minimizzarne le emissioni in atmosfera, utilizzandolo dove possibile a fini energetici e quando non possibile provvedendone alla combustione in torcia.

La direttiva 1999/31/EC ha dato impulso alla realizzazione di impianti di captazione e di combustione che ha permesso lo studio e la diffusione di nuove tecnologie di utilizzo del biogas da discarica che possono essere applicate anche ai sistemi di digestione anaerobica che in generale presentano condizioni meno critiche e più stabili nel tempo rispetto alle discariche.

Altre normative a livello nazionale sono:

- Decreto Legislativo n. 387 del 29/12/2003: attuazione della direttiva 2001/77/CE relativa alla promozione dell’energia elettrica da fonti energetiche rinnovabili nel mercato interno dell’elettricità.
- Decreto Legislativo n. 152 del 03/04/2006: Testo Unico Ambientale, parte IV, norme in materia di gestione dei rifiuti.
- Legge n. 244 del 24/12/2007: la finanziaria introduce novità relative all’incentivazione della produzione di energia elettrica da fonti rinnovabili
- Decreto Legislativo n. 28 del 03/03/2011: attuazione della direttiva 2009/28/CE sulla promozione dell’uso dell’energia da fonti rinnovabili.

In questo capitolo verranno descritte le principali tecnologie di valorizzazione energetica del biogas (motori cogenerativi e microturbine), la teoria della termodinamica su cui tali dispositivi si basano e le principali problematiche relative all'utilizzo di biogas in tali dispositivi, soffermandosi in particolare sui motori. In coda al capitolo è riservato un paragrafo alla cogenerazione, che svolge un ruolo fondamentale nell'aumentare le rese di recupero energetico del biogas.

3.1 UTILIZZO A FINI ENERGETICI DEL BIOGAS

Il biogas contiene una percentuale di metano variabile tra il 35% e il 70%, oltre a una serie di composti inorganici e organici (come visto nel Capitolo 2), la cui presenza dipende dalla composizione del substrato. Per poter essere sfruttato ai fini del recupero energetico occorre quindi che il biogas venga pretrattato (come si vedrà in modo più dettagliato nel paragrafo Capitolo 0) in maniera adeguata per rimuovere la fase liquida e la fase solida che vengono trascinate dal biogas, in modo tale da farne aumentare il potere calorifico e da ridurre la presenza di componenti dannose ai sistemi di produzione di energia.

I sistemi energetici più comunemente utilizzati per sfruttare il potenziale energetico del biogas sono:

- Motori alternativi a ciclo Otto
- Turbine a gas
- Microturbine a gas

In tutti questi sistemi il processo che determina il rilascio del calore al ciclo termodinamico è l'ossidazione del combustibile, la differenza sta nel fatto che il biogas può essere bruciato internamente o esternamente al ciclo.

Un capitolo a parte (Capitolo 4) è stato riservato per le *Fuel Cell*, in particolare per le SOFC (*Solid Oxide Fuel Cell*), le quali rappresentano un'alternativa possibile ai sistemi tradizionali, la cui applicabilità dal punto di vista teorico rappresenta l'oggetto di questo studio.

3.2 MOTORI ALTERNATIVI A CICLO OTTO

I motori alternativi a ciclo Otto si prestano alla produzione di energia elettrica in un campo di potenze piuttosto ampio, con le più piccole unità da poche decine di kWe a motori capaci di qualche MWe di potenza elettrica; essi possono quindi essere impiegati anche in impianti di piccola dimensione e offrono facilità d'installazione e bassi costi di manutenzione.

Nei motori endotermici (m.e.t.) l'energia termica è prodotta mediante combustione di carburanti liquidi o gassosi all'interno del motore e l'innesco della combustione avviene grazie ad una scintilla.

Il Ciclo Otto è costituito da due adiabatiche e isocore:

- una compressione adiabatica, effettuata dal punto 1 al punto 2;
- una combustione isocora dal punto 2 al punto 3 (corrispondente al PMS);
- l'accensione tramite scintilla e combustione;
- un'espansione adiabatica dal punto 3 al punto 4;
- una raffreddamento isocoro dal punto 4 al punto 1 e scarico;

tuttavia, fisicamente inizia con l'aspirazione (l'isobara di espansione iniziale) durante la quale viene immessa la miscela nella camera di combustione e termina con l'isobara di scarico.

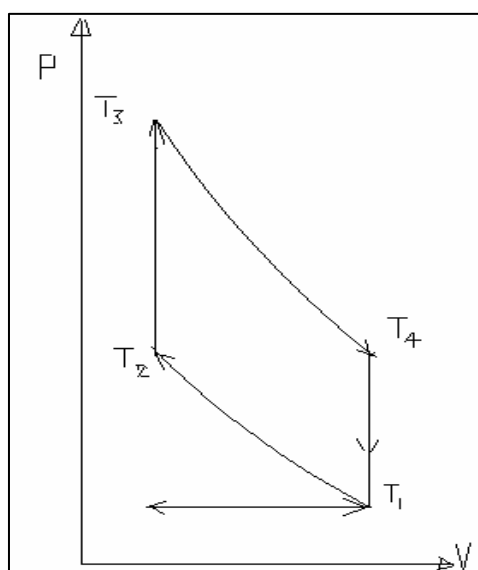


Figura 3-1 Diagramma p-v del ciclo Otto

Detto Q_a il “calore assorbito” dal fluido durante la combustione (il processo di combustione è equiparato ad una sorgente termica) e Q_c la somma dei calori ceduti all'esterno durante tutto lo svolgersi del ciclo, il rendimento η è dato dall'espressione

$$\eta = \frac{Q_a - Q_c}{Q_a} = \frac{c_v(T_3 - T_2) - c_v(T_4 - T_1)}{c_v(T_3 - T_2)} = 1 - \frac{(T_4 - T_1)}{(T_3 - T_2)} \quad (10)$$

Indicando con T_1 la temperatura all'inizio della fase di compressione, con T_2 quella alla fine della fase di compressione, con T_3 la massima temperatura raggiunta e con T_4 la temperatura alla fine della fase di espansione.

Considerando che nelle trasformazioni adiabatiche (1-2) e (3-4) si ha che: $\frac{T_4}{T_3} = \left(\frac{p_4}{p_3}\right)^{\frac{k-1}{k}}$

e $\frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{p_1}{p_2}\right)^{\frac{k-1}{k}}$; ed indicando con k il rapporto tra il calore specifico a pressione costante c_p e quello a volume costante c_v , se si pone: $\beta = \frac{p_2}{p_1} = \frac{p_3}{p_4}$ e $\varphi = \frac{k-1}{k}$, si ottiene $\beta^\varphi = \frac{T_2}{T_1} = \frac{T_3}{T_4}$ e quindi $\frac{T_4}{T_1} = \frac{T_3}{T_2}$.

Con semplici passaggi si ricava che il rendimento risulta espresso da:

$$\eta = 1 - \frac{T_1}{T_2} = 1 - \beta^{-\varphi} \quad (11)$$

β indica il rapporto di compressione, cioè il rapporto tra il volume massimo compreso tra la base superiore del pistone e la testata, e il volume della camera di combustione, cioè tra il V_{max} a disposizione del fluido e quello minimo; di solito è compreso tra 6 e 10 nei motori che funzionano secondo il ciclo Otto. Il rapporto k è caratteristico del fluido gassoso (dipende essenzialmente dal fatto che sia monoatomico, biatomico, triatomico o poliatomico). Poiché la composizione di biogas e metano sono molto simili e differiscono per lo più dalla maggiore presenza di CO_2 nel biogas, il rapporto k può considerarsi lo stesso per entrambi, anche perché sia metano che anidride carbonica sono entrambi gas biatomici.

Tra i produttori di motori endotermici a ciclo Otto il Gruppo AB si è specializzato nello sfruttamento energetico del biogas sviluppando tre linee: la Linea ECOMAX Biogas è alimentata da gas prodotto da scarti agricoli, agroindustriali, reflui zootecnici o acque reflue; ha una potenzialità dai 300 ai 1500 kW. La linea ECOMAX Linea Rossa sfrutta il biogas proveniente dalle stesse fonti della linea precedente ma si differenzia per una

taglia minore (dai 60 ai 360 kW). Con la Linea ECOMAX *Landfill*, invece, AB propone le soluzioni tecnologiche per trasformare lo stoccaggio controllato dei rifiuti in discarica in una fonte di energia. Di sotto si riportano le schede tecniche delle tre linee.

Tabella 3-1 Scheda tecnica motori Ecomax Linea Rossa

ECOMAX LINEA ROSSA										
	P. elettrica	P. mecc. albero	P. introdotta	Cons. Comb.	P. termica recuperata			η el.	η term.	η tot.
					Motor e	Fum i	tot			
modello	kW	kW	kW	Nm3/h	kW	kW	kW	%	%	%
ECOMAX 0,6	63	68	179	40	52	26	78	35,2	43,6	78,8
ECOMAX 1	100	110	274	61	68	44,5	112,5	36,5	41,1	77,6
ECOMAX 1,3	123	130	343	76	124	8,5	132,5	35,9	38,6	74,5
ECOMAX 1,5	150	161	401	89	86	75	161	37,4	48,8	86,2
ECOMAX 2	190	200	493	110	115	93	208	38,5	42,2	80,7
ECOMAX 2,5	250	265	657	146	173	108	281	38,1	42,8	80,9
ECOMAX 3,6	360	380	946	210	245	169	414	38,1	43,8	81,9

Tabella 3-2 Scheda tecnica motori Ecomax Linea Bio

ECOMAX LINEA BIO										
	P. elettrica	P. mecc. albero	P. introdotta	Cons. Comb.	P. termica recuperata			η el.	η term.	η tot.
					Motor e	Fum i	tot			
modello	kW	kW	kW	Nm3/h	kW	kW	kW	%	%	%
ECOMAX 3	300	312	782	174	143	160	303	38,4	38,7	77,1
ECOMAX 5	526	544	1302	289	308	216	524	40,4	40,2	80,6
ECOMAX 6	600	621	1509	335	359	253	612	39,8	40,6	80,4
ECOMAX 7	703	725	1735	386	411	298	709	40,5	40,9	81,4
ECOMAX 8	834	864	2091	465	467	415	882	39,9	42,2	82,1
ECOMAX 9	888	916	2116	470	518	321	839	42	39,7	81,7
ECOMAX 10	1063	1095	2606	579	603	442	1045	40,8	40,1	80,9
ECOMAX 12	1190	1222	2820	627	690	428	1118	42,2	39,6	81,8
ECOMAX 15	1484	1527	3526	784	862	535	1397	42,1	39,6	81,7

Tabella 3-3 Scheda tecnica motori Ecomax Linea Landfill

ECOMAX LINEA LANDFILL										
	P. elettrica	P. mecc. albero	P. introdotta	Cons. Comb.	P. termica recuperata			η el.	η term.	η tot.
					Motor e	Fum i	tot			

modello	kW	kW	kW	Nm3/h	kW	kW	kW	%	%	%
ECOMAX 3	330	-	851	-	162	174	336	38,8	39,5	78,3
ECOMAX 5	527	-	1268	-	317	212	527	41,6	41,6	83,1
ECOMAX 6	637	-	1565	-	377	286	663	40,7	42,4	83,1
ECOMAX 7	703	-	1690	-	421	283	704	41,6	41,7	83,3
ECOMAX 8	851	-	2076	-	502	380	882	41,0	42,5	83,5
ECOMAX 9	889	-	2105	-	533	322	855	42,2	40,6	82,9
ECOMAX 10	1067	-	2608	-	654	458	1112	40,9	42,6	83,6
ECOMAX 12	1189	-	2806	-	709	430	1139	42,4	40,6	83,0
ECOMAX 14	1487	-	3508	-	887	537	1424	42,4	40,6	83,0

Un' altro produttore è il Gruppo CPL CONCORDIA che si occupa di cogenerazione da gas naturale e da biogas attraverso la linea BIOPOWER che offre motori dalla di 100 kW a oltre 2400 kW. Di sotto si riporta la scheda tecnica.

Tabella 3-4 Scheda tecnica motori CPL CONCORDIA Linea Biopower

CPL CONCORDIA LINEA BIOPOWER										
modello	P. elettrica kW	P. mecc. albero kW	P. introdotta kW	Cons. Comb. Nm3/h	P. termica recuperata			η el. %	η term. %	η tot. %
					Motor e kW	Fum i kW	tot kW			
B-P 100	100	-	274	57,1	-	-	132	36,5	48,2	84,7
B-P 200	190	-	493	93,8	-	-	261	38,5	52,9	91,4
B-P 250	250	-	657	137,0	-	-	343	38,1	52,2	90,3
B-P 299	299	-	777	146,6	-	-	401	38,5	51,6	90,1
B-P 599	637	-	1589	353,0	-	-	672	40,1	42,3	82,4
B-P 703	703	-	1735	386,0	-	-	738	40,5	42,5	83,0
B-P 884	844	-	2050	403	-	-	926	41,2	45,2	86,4
B-P 999	999	-	2462	547	-	-	1049	40,6	42,6	83,2
B-P 1460	1415	-	3417	733	-	-	1543	41,4	45,2	86,6
B-P 1946	2007	-	4604	977	-	-	1932	43,6	42,0	85,6
B-P 2433	2433	-	5669	1221	-	-	2419	42,9	42,7	85,6

3.3 TURBINE A GAS

I motori a turbina a gas, indicati comunemente come turbine a gas o turbogas, furono sviluppati nella loro forma moderna a cavallo degli anni '50 del 1900 soprattutto nel campo della propulsione aeronautica. A partire dalla seconda metà del 1900 l'utilizzo

degli impianti a gas si diffuse in altre applicazioni, quali ad esempio la propulsione navale, la trazione ferroviaria e la produzione di energia elettrica.

Nella sua versione più semplice, un impianto di turbina a gas è composto da un compressore, una camera di combustione e da una turbina.

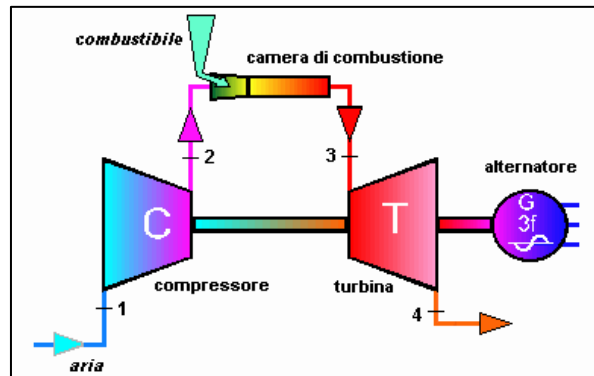


Figura 3-2 Riproduzione schematica di un motore a turbogas per la produzione di energia elettrica.

Come si osserva in Figura 3-2, l'aria è prelevata dal compressore e, dopo essere stata compressa, è inviata alla camera di combustione dove il combustibile è iniettato in modo continuo mediante un sistema di iniettori alimentati da una pompa. Dopo la combustione, che avviene nella quasi totalità dei casi a pressione costante e in cui si ha un aumento di temperatura e volume specifico, i gas combusti vengono inviati in turbina dove espandendosi producono lavoro.

Si osserva che nei motori a gas il lavoro assorbito dal compressore è comparabile a quello prodotto dalla turbina e quindi l'effetto utile, uguale alla differenza fra i due lavori, è fortemente influenzato dai rendimenti delle macchine e dalle condizioni operative del sistema per cui, con basse temperature di ingresso in turbina e bassi rendimenti delle macchine, si avrà lavoro utile eccessivamente basso o quasi nullo.

Come già detto, nei motori a gas a ciclo aperto i prodotti di combustione entrano in turbina a elevata temperatura e per tale ragione i combustibili utilizzati devono essere privi di impurità e i prodotti di combustione dovranno essere il più possibile esenti da residui carboniosi e da sostanze corrosive, come ad esempio anidride solforosa o solforica, che potrebbero danneggiare le parti meccaniche in rotazione.

Contro questi svantaggi, il motore a turbina a gas offre grandi vantaggi quali il favorevole rapporto potenza/peso (data la compattezza del sistema), facilità di avviamento e rapida regolazione, mancanza di sistemi di raffreddamento obbligatori, relativa semplicità e rapidità di installazione. Queste caratteristiche, insieme alla modularità e allo sviluppo tecnologico che ha permesso di aumentare sia la temperatura di immissione dei gas in turbina sia i rendimenti delle macchine, hanno fatto sì che la turbina a gas trovasse un campo di impiego sempre più ampio e divenisse un valido sistema di produzione di energia elettrica (nonostante potenze inferiori e rendimenti globali più bassi rispetto a sistemi a turbina a vapore).

Le turbine a gas sfruttano, come ciclo termodinamico, il ciclo Bryton (Figura 3-3) composto dalle seguenti trasformazioni ideali di un gas:

- una compressione adiabatica, effettuata dal punto 1 al punto 2 nel compressore;
- un riscaldamento a pressione costante (dal punto 2 al punto 3);
- un'espansione adiabatica, effettuata dal punto 3 al punto 4 nella turbina;
- una cessione di calore a pressione costante (dal punto 4 al punto 1).

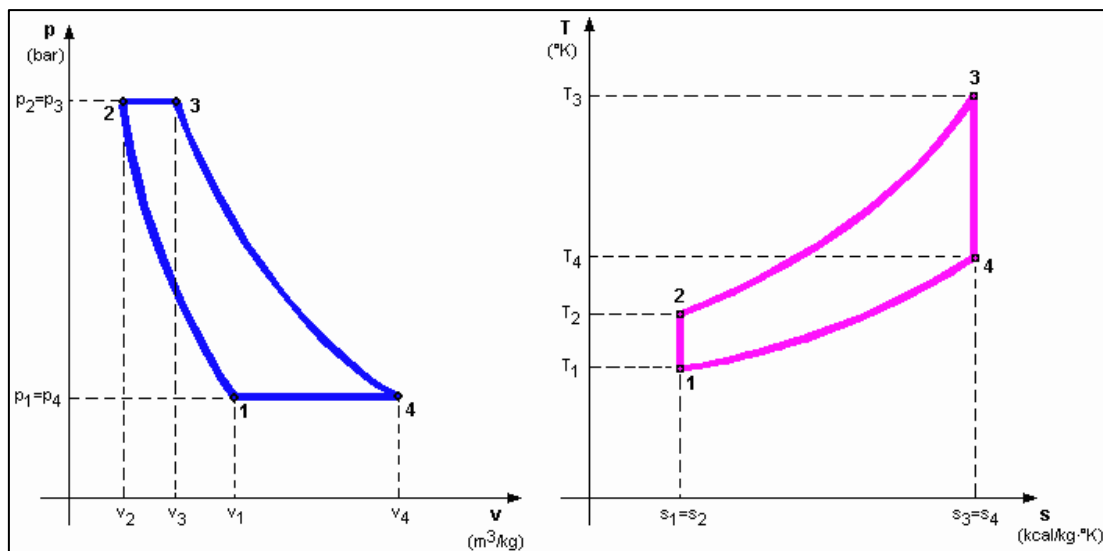


Figura 3-3 Ciclo Bryton chiuso, ideale sui piani p-v e T-s

Denominati:

- Q_a il calore assorbito tra il punto 2 e il punto 3
- Q_c il calore ceduto tra il punto 4 e il punto 1

- L_C il lavoro di compressione tra il punto 1 e il punto 2
- L_T il lavoro di espansione in turbina tra il punto 3 e il punto 4
- L_N il lavoro utile, ossia la differenza $L_T - L_C = Q_a - Q_c$.

Il rendimento del ciclo ideale è, come nel caso del ciclo Otto, il seguente:

$$\eta = 1 - \frac{T_1}{T_2} = 1 - \beta^{-\varphi} \quad (12)$$

Nelle macchine reali (Figura 3-2 a inizio paragrafo) si adotta un ciclo aperto, in cui nella prima parte del ciclo il fluido di lavoro è l'aria aspirata dal compressore a pressione e a temperatura ambiente; nella seconda parte invece il fluido di lavoro è costituito dai prodotti della combustione. La cessione di calore all'ambiente esterno avviene semplicemente disperdendo nell'atmosfera i gas combusti scaricati dalla turbina; la possibilità di recuperare questo calore sta alla base della cogenerazione.

Nel funzionamento reale bisogna poi tener conto che le trasformazioni nel compressore e in turbina non sono più ideali e che vi sono perdite di pressione all'aspirazione, nei combustori, nei condotti di adduzione alla turbina, allo scarico. Questo comporterà, a parità di temperature estreme, un lavoro reale di compressione superiore a quello ideale (vedi la **Errore. L'origine riferimento non è stata trovata.**) e viceversa un lavoro reale di espansione inferiore a quello ideale (vedi la **Errore. L'origine riferimento non è stata trovata.**), e dunque, si avrà un lavoro utile inferiore rispetto a quello ideale.

Il rendimento reale del ciclo sarà dato da:

$$\eta_R = \frac{L_{T,R} - L_{C,R}}{Q_{1,R}} = \frac{Q_{1,R} - Q_{2,R}}{Q_{1,R}} \quad (13)$$

In cui $L_{C,R}$ e $L_{T,R}$ sono i lavori reali del compressore e della turbina e $Q_{a,R}$ il calore reale introdotto

3.4 MICROTURBINE A GAS

Le microturbine a gas sono equivalenti alle turbine a gas dal punto di vista termodinamico, ma rispetto a queste ultime hanno una taglia molto ridotta (dai 30 ai

1000 kW) e un ciclo termodinamico caratterizzato da parametri caratteristici piuttosto bassi se confrontati con quelli di impianti di grossa taglia, come si vede in Figura 3-4.

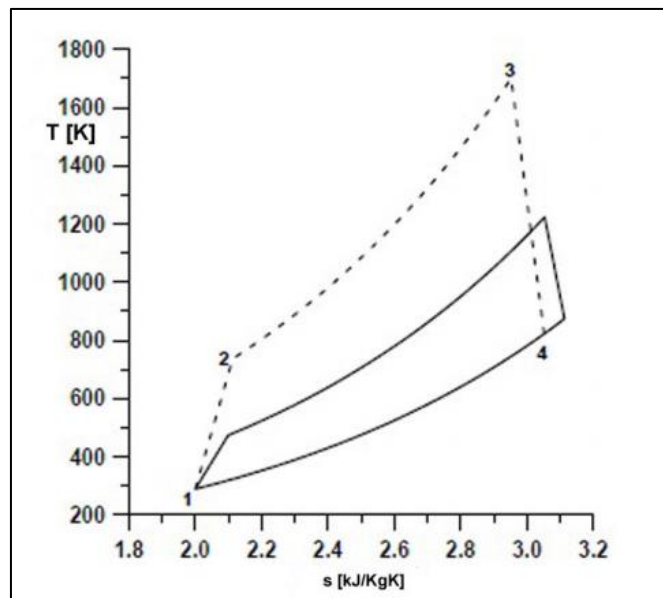


Figura 3-4 Ciclo termodinamico di una microturbina a gas confrontato con il ciclo di una turbina a gas di grosse dimensioni (linea tratteggiata).

Questo genere di turbine negli ultimi anni si è affermato nel campo della micro-generazione distribuita in virtù di una serie di caratteristiche di particolare interesse:

- Basse temperature di combustione (<800 °C) con conseguenti basse emissioni di NO_x
- Bassi rapporti di compressione e quindi problemi di compressione del gas combustibile
- Rigenerazione termica per il raggiungimento di rendimenti elevati
- Costruzione molto semplificata e assenza (nel caso delle turbine Capstone) di liquidi lubrificanti e di raffreddamento
- Dimensioni e peso contenuti
- Modularità e scalabilità del sistema
- Assenza di vibrazioni e basse emissioni sonore.

Un altro aspetto positivo è la possibilità di lavorare con intervalli di manutenzione molto lunghi (quindi i costi di manutenzione sono notevolmente contenuti), che raggiungono anche le 8000 ore per la manutenzione preventiva, grazie all'assenza di

parti soggette ad usura e quindi minore influenza di depositi silicei, alla mancanza di trattamenti di rimozione degli inquinanti dopo la combustione, alla mancanza di tecniche di pre-combustione, e maggiore temperatura allo scarico con assenza di punti di possibile condensazione di sostanze acide.

Tutti questi punti di forza sono però compensati da un maggiore costo di impianto e da un minore rendimento energetico rispetto ai motori a combustione interna. Tuttavia la sconvenienza delle microturbine circa questi ultimi aspetti tende a ridursi dove le normative antiinquinamento richiedano l'installazione di tecnologie pre- e post-combustione nei motori di più elevata taglia.

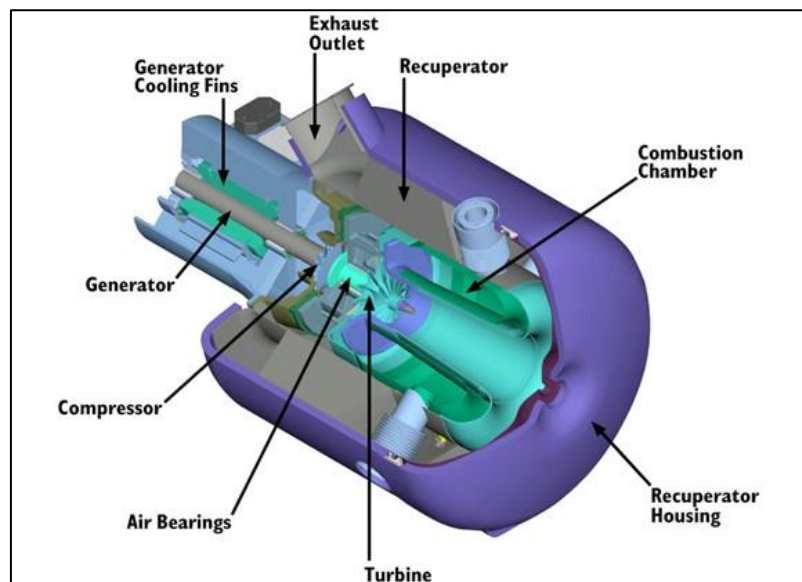


Figura 3-5- Schema di una microturbina Capstone da 30 kW

Data la piccola taglia di questi dispositivi, l'uso delle microturbine prevede che ne venga installate una certa quantità in parallelo, con il vantaggio di effettuare gli interventi di manutenzione lasciando sempre alcune delle turbine in produzione e di poter modulare la produzione di energia in base alle richieste o necessità.

Lo svantaggio principale di questa tecnologia è l'esigenza di comprimere il biogas ad alcuni bar per l'introduzione nella camera di combustione. Il compressore del gas rappresenta quindi l'elemento critico e richiede un'adeguato dimensionamento del pretrattamento primario del biogas per garantire totale assenza di particolato e di fase liquida.

Leader mondiale nella tecnologia a turbina è la Capstone Turbine Corporation, che sviluppa sistemi per la cogenerazione (sia a gas naturale che a biogas) oltre che per discariche e digestori anaerobici anche in numerosi altri ambiti: da *hotel and wellness* al *food and beverage*, dal settore tessile a quello cartario e a quello ospedaliero/farmaceutico e agli uffici. Di sotto si riporta la scheda tecnica dei prodotti Capstone che sfruttano come combustibile il biogas.

Tabella 3-5 Scheda tecnica microturbine Capstone

	P. elettrica	P. introdotta	Cons. Comb.	P. termica recuperata	η el.	η term.	η tot.
modello	kW	kW	Sm ³ /h	kW	%	%	%
CR30	30	115,4	34,3	63	26	54,6	80,6
CR65	65	224,1	66,8	115	29	51,3	80,3
CR200	200	606,1	180,7	286	33	47,2	80,2
CR600	600	1818,2	542	860	33	47,3	80,3
CR800	800	2424,2	722,7	1146	33	47,3	80,3
CR1000	1000	3030,3	903,4	1438	33	47,5	80,5

3.5 PROBLEMATICHE RELATIVE ALL'UTILIZZO DEL BIOGAS

Motori alternativi a ciclo Otto, turbine e microturbine a gas sono motori a combustione interna, ovvero i gas combusti partecipano direttamente al ciclo termodinamico. È pertanto necessario che il biogas e i gas combusti non siano chimicamente e fisicamente aggressivi nei confronti delle componenti del sistema, ovvero non comportino fenomeni di corrosione, erosione, sporcamento e intasamento.

Come noto il biogas è una miscela di composti di cui i principali sono metano (variabile tra 35% e 70%), anidride carbonica e con un numero gruppo di composti (descritti nel paragrafo Capitolo 0) che si trovano nei reflui digeriti e vengono trasportati dal biogas, il cui contributo complessivo non supera il 2%. Questi composti presenti in tracce entrano nella reazione di combustione del biogas producendo nuovi composti, come acidi e particolato, che hanno effetti dannosi sia per gli organi meccanici dei motori e dei sistemi di combustione, che per l'ambiente.

Si mostrano ora gli effetti nocivi di alcuni di questi composti su motori alternativi a ciclo Otto, turbine e microturbine a gas.

Motori alternativi a ciclo Otto

Composti solforati

I composti solforati sono corrosivi in presenza di umidità. Poiché il biogas da digestione anaerobica viene estratto in condizioni prossime alla saturazione, l'umidità relativa è molto elevata così come la possibilità che si formino ossidi di zolfo durante la combustione.

Gli ossidi di zolfo e l'acido solfidrico (H_2S) combinandosi con il vapore acqueo formano acido solforoso (H_2SO_3) e solforico (H_2SO_4) che risultano aggressivi nei confronti delle materie plastiche (le fasce elastiche dei pistoni) e metalliche (le camicie dei cilindri) per la formazione di condense acide. La situazione risulta aggravata dalle tecniche di ricircolazione dei gas combustibili usate per la riduzione delle emissioni di NO_x . Le condense acide influiscono negativamente anche sulla composizione degli olii lubrificanti, che richiedono ricambio con più frequenza.

I processi di combustione provocano l'ossidazione del 99% del H_2S , dunque allo scarico dei motori la presenza di idrogeno solforato è pressoché nulla.

Composti alogenati

Le alte temperature raggiunte provocano la trasformazione dei composti alogenati in acido cloridrico (HCl) e fluoridrico (HF) che, in quanto acidi, in presenza di umidità sono particolarmente aggressivi nei confronti delle componenti dei motori.

Inoltre, nelle zone della combustione dove la temperatura è inferiore, c'è la possibilità di formazione di diossine (PCDD) e furani (PCDF), che portano a modifiche chimiche dell'olio lubrificante, con le stesse conseguenze viste nel caso dei composti solforati.

Per evitare l'insorgere di condense acide si può ricorrere ad additivi alcalini per gli oli lubrificanti; tuttavia questa operazione genera il problema secondario di depositi di ceneri, in quanto questi additivi non devono essere combustibili e quindi producono residui solidi.

Ammoniaca

L'ammoniaca è tra i più presenti tra i componenti in traccia del biogas da digestione anaerobica. L'ossidazione dell'ammoniaca ha come effetto dominante la formazione di protossido di azoto (N_2O) che in condizioni umide conduce ad acido nitroso (HNO_2).

Nei gas di scarico la presenza di ammoniaca non è rilevante in quanto essa ossida totalmente durante la combustione.

Silossani

I silossani si trovano in prodotti quali deodoranti e shampoo; essi sono composti tipici dei fanghi di depurazione delle acque e quindi del biogas da digestione anaerobica. I silossani fanno parte di una famiglia di composti chimici conosciuti come organosilicati e contengono silicio, carbonio, idrogeno, e ossigeno. Quando i silossani vengono combusti formano Biossido di Silicio (SiO_2), composto principale della comune sabbia. Il Biossido di Silicio si accumula all'interno del cilindro, sulle superfici calde dei pistoni, sulle valvole e nei condotti di aspirazione, causando sporcamento ed incrostazioni. Tali depositi silicei sono abrasivi nei confronti delle parti in movimento e possono addirittura accumularsi nell'olio lubrificante, con successivi problemi di lubrificazione. Qualora i depositi si facessero troppo spessi, l'unica soluzione consisterebbe nel rimuoverli con lo smontaggio del motore e la pulizia manuale.

I silossani, tendendo a trasformarsi completamente durante l'ossidazione del combustibile, non sono di solito rilevabili nei gas di scarico; è tuttavia possibile rivelarne i depositi e la conseguente usura delle parti meccaniche da una maggiore presenza di ossidi di zolfo nei gas di scarico: essi infatti sono causati dalla combustione di quantità maggiori di olio lubrificante fuoriuscito.

A scopo illustrativo si riportano i dati di tolleranza di alcuni costruttori relativamente ai sopracitati composti dannosi. I dati sono riferiti agli anni: 2000 (Jenbacher), 1999 (Deutz), 1997 (Caterpillar), 2000 (Waukesha).

Tabella 6 Tolleranza dei motori alternativi rispetto ai composti in tracce del biogas. Dati di alcune marche di costruttori

Composto	Jenbacher	Deutz	Caterpillar	Waukesha
Zolfo totale	Con catalizzatore: <2000 mg $\text{H}_2\text{S}/\text{Nm}^3$ CH_4 Senza catalizzatore: <1150 mg $\text{H}_2\text{S}/\text{Nm}^3$ CH_4	<2200 mg $\text{H}_2\text{S}/\text{Nm}^3$ CH_4	<2140 mg $\text{H}_2\text{S}/\text{Nm}^3$ CH_4	<715 mg $\text{H}_2\text{S}/\text{Nm}^3$ CH_4
H_2S	-	<15% vol.	-	-
Ammoniaca	<55 mg/ Nm^3 CH_4	-	<105 mg/ Nm^3 CH_4	-
Cloro totale	Vedi Cloro+Fluoro	<100 mg/ Nm^3 CH_4	Vedi Cloro+Fluoro	Vedi Cloro+Fluoro

Fluoro totale	Vedi Cloro+Fluoro	<50 mg/Nm ³ CH ₄	Vedi Cloro+Fluoro	Vedi Cloro+Fluoro
Cloro + Fluoro	Con catalizzatore: 0 mg/Nm ³ CH ₄ Senza catalizzatore: <100 mg/Nm ³ CH ₄	<100 mg/Nm ³ CH ₄	<713 mg/Nm ³ CH ₄ (tutti gli alogeni espressi come Cl)	<300 mg/Nm ³ CH ₄ (tutti gli alogeni espressi come Cl)
Silicio	Con catalizzatore: 0 mg/Nm ³ CH ₄ Senza catalizzatore: <20 mg/Nm ³ CH ₄	<10 mg/Nm ³ CH ₄	<20 mg/Nm ³ CH ₄	<50 mg/Nm ³ CH ₄ (solo se presente camera di pre- combustione)
Polveri	<50 mg/Nm ³ CH ₄ (particelle <3 μm)	<10 mg/Nm ³ CH ₄ (particelle 3-10 μm)	<30 mg/Nm ³ CH ₄ (particelle <1 μm)	0 mg/Nm ³ CH ₄ (particelle >0.3μm)
Oli/Oli esausti	<5 mg/Nm ³ CH ₄	<400 mg/Nm ³ CH ₄	<45 mg/Nm ³ CH ₄	< 2% vol
Umidità relativa	< 80%	< 60-80%	< 80%	Zero H ₂ O liquida

Turbine e microturbine a gas

I danneggiamenti subiti da turbine e microturbine possono considerarsi medesimi in quanto i due sistemi lavorano in analoghe condizioni operative. Il punto debole di questi sistemi sono tutti gli organi metallici in rapido movimento, in particolare le palette, suscettibili ad attacchi acidi e fenomeni di abrasione.

I principali elementi ritenuti dannosi sono:

Particolato solido

Costituito da residui carboniosi della combustione, da atomi di carbonio e da metalli, svolge il duplice ruolo di agente sporcante e di abrasivo nei confronti delle parti in rapido movimento. Il limite di tolleranza per le turbine è di 10 mg/Nm³ per le particelle con dimensione > 3 μm.

Vanadio

Il vanadio liquefa durante la combustione, per poi solidificarsi sulle palettature, provocando gravissimi fenomeni di corrosione. La percentuale tollerata nei combustibili è di poche parti per milione.

Acido cloridrico

Esso si forma in sede di combustione a partire da sali di metalli alcalini. L'acido cloridrico (HCl) è fortemente corrosivo soprattutto per il cromo che ricopre le palettature.

Composti solforati

Come mostrato in precedenza, l'acido solfidrico (H₂S) in presenza di umidità genera gli acidi solforoso e solforico, che possono portare a condense acide e sono quindi altamente aggressivi nei confronti dei materiali plastici e metallici.

Idrocarburi

Idrocarburi si trovano spesso adsorbiti su particolato solido, essi danno problemi di intasamento ai sistemi di adduzione del combustibile.

3.6 TECNOLOGIE DI TRATTAMENTO PER LA VALORIZZAZIONE ENERGETICA DEL BIOGAS

I sistemi di depurazione del biogas si dividono in sistemi primari e sistemi secondari, a seconda delle specie obiettivo del trattamento. In entrambi i casi vanno condotti prima della combustione in modo tale da fornire al biogas un migliore potere calorifico e da garantire l'efficienza e la sicurezza dei sistemi di combustione.

I sistemi primari sono rivolti alla rimozione meccanica delle fasi liquida e solida che vengono trascinate dal biogas verso i sistemi di conversione dell'energia. I sistemi secondari consistono invece in trattamenti chimico-fisici per la rimozione delle varie classi di composti indesiderati.

3.6.1 Sistemi primari

I sistemi primari consistono nella rimozione della fase liquida e della fase solida trascinate dal biogas.

La rimozione della fase liquida avviene sfruttando il principio d'inerzia: si forza il gas a passare attraverso sedimentatori delle gocce di liquido oppure attraverso cicloni o schermi che facilitano la coalescenza delle goccioline d'acqua.

L'eliminazione spinta dell'umidità residua può essere praticata con sistemi frigoriferi in modo da favorire la condensazione del vapore acqueo residuo; si può anche fare ricorso a sostanze adsorbenti o sfruttare l'assorbimento con soluzioni chimiche. Il condensato va smaltito successivamente come rifiuto speciale.

Le particelle solide, qualora presenti in maniera rilevante sono rimosse prevalentemente attraverso cicloni e i filtri a maniche. Nel caso di biogas da fanghi di depurazione delle acque la presenza della fase solida nel gas è poco probabile per cui di norma la sua rimozione non è prevista.

3.6.2 Sistemi secondari

I sistemi secondari sono applicati in serie perché ognuno di essi tratta uno solo o solo una classe di composti.

L'acido solfidrico può essere rimosso con sistemi sia a secco che a umido. Nei primi esso viene assorbito da una colonna di cippato di legno impregnato con ossidi di ferro; il letto di cippato può essere rigenerato con iniezione di aria. In alternativa si può operare con filtri a carbone attivo ma, dato l'alto costo, vengono di solito inseriti solo a valle del processo depurativo come strumento di raffinazione del gas combusto. La rimozione a umido è realizzata con solventi caustici con produzione secondaria di zolfo elementare.

La rimozione dei silossani si fonda su tecniche criogeniche: poiché i silossani tendono a combinarsi col vapore acqueo, la rimozione di quest'ultimo provoca anche la rimozione dei silossani. Un'alternativa consiste nei filtri con carbone attivo che però hanno lo svantaggio di non poter essere rigenerati.

I composti alogenati sono separati tramite delle membrane selettive che hanno il duplice vantaggio di agire anche sull'anidride carbonica, ottenendo quindi un gas più puro e con maggiore potere calorifico.

3.7 COGENERAZIONE

Per "cogenerazione" (spesso identificata dalla sigla inglese CHP, acronimo di *combined heating and power*) si intende la produzione combinata di elettricità e di calore da un unico impianto. Di norma, l'energia elettrica e l'energia termica utilizzate quotidianamente per utenze civili o industriali sono prodotte in maniera separata: l'elettricità proviene in buona parte dalle grandi centrali termoelettriche, mentre le caldaie convenzionali sono deputate alla produzione di calore. Il valore aggiunto di un sistema cogenerativo consiste nella possibilità di produrre elettricità e allo stesso

tempo recuperare quel calore che di solito rimane inutilizzato e viene disperso in atmosfera.

Il motore cogenerativo infatti, nel corso del suo funzionamento genera calore, esso viene completamente recuperato e convertito a sua volta in energia termica attraverso gli scambiatori di calore. Si ottiene in questo modo un triplice risparmio:

- 1) risparmio energetico, in quanto si utilizza minore energia primaria per ottenere elettricità e calore;
- 2) risparmio economico, in quanto l'energia primaria risparmiata ha un costo;
- 3) risparmio ambientale, perché evitando ulteriore utilizzo di combustibile si evitano le relative emissioni. Utilizzando i rendimenti sotto ipotizzati si potrà infatti dire che un impianto di cogenerazione alimentato a metano permette per ogni KWh prodotto, una riduzione della CO₂ immessa in atmosfera pari a 450 grammi, se confrontato con la produzione separata di energia elettrica (centrale termoelettrica) ed energia termica (caldaia convenzionale).

I sistemi di cogenerazione si classificano sostanzialmente in due categorie fondamentali :

- Motori alternativi a ciclo Otto e Motori alternativi a ciclo Diesel: si recupera calore dal circuito di raffreddamento del motore e dell'olio a bassa temperatura (da 50 a 90 °C) e dai gas di scarico ad alta temperatura (400 – 500 °C)
- Turbine a gas: i gas di scarico in gran volume e ad alta temperatura producono il calore richiesto in una caldaia a recupero, oppure vengono direttamente utilizzati per il processo che ne necessita.

L'energia proveniente dal combustibile dei motori viene convertita come segue:

- 30-40% potenza meccanica
- 20-40% dissipata nell'acqua del motore
- 30-40% dissipata nei fumi
- 5-7% irradiata verso l'ambiente

questi dati dipendono dal tipo di motore e dal produttore dello stesso e possono variare da modello a modello.

Il calore dissipato dall'acqua motore può essere completamente recuperato, mentre solo il 50-70% dell'energia dissipata nei fumi è economicamente recuperabile; un maggiore recupero energetico non è raggiungibile, in quanto una temperatura dei fumi in uscita troppo bassa, comporterebbe problemi di corrosione sugli scambiatori, richiedendo materiali sofisticati che innalzerebbero troppo il costo di produzione dei sistemi di recupero del calore. Alla luce di quanto detto, il recupero complessivo di energia risulta almeno 75-80%, superando con facilità l'80%.

Il progetto più adatto per le installazioni di recupero energetico, dipende da molte considerazioni, del valore sia tecnico che economico. Occorre tuttavia tenere sempre presente che la funzione primaria di qualsiasi progetto è di raffreddare il motore, anche quando la richiesta di calore è bassa, ma è richiesta comunque potenza.

Di solito l'energia viene recuperata producendo acqua calda o acqua surriscaldata, e talvolta producendo vapore.

Le apparecchiature più indicate per il recupero energetico dai motori endotermici sono:

- scambiatori di calore a piastre per il recupero dell'acqua nel motore
- scambiatori di calore speciali a fascio tubiero per il recupero dell'energia dai fumi di scarico.

Se si confronta l'efficienza - rispetto alla produzione separata dell'energia elettrica nelle centrali termoelettriche e del calore in caldaia - si scopre che la cogenerazione ha un consumo di combustibile inferiore del 30-40%. Questo significa risparmio economico e riduzione delle emissioni in atmosfera. I moduli di cogenerazione con motori endotermici abbinano altissime prestazioni (rendimento elettrico fino al 42%) ed affidabilità (96% di efficienza per una vita utile di 120.000 ore) ai più bassi costi d'investimento e d'esercizio.

La configurazione più comune di un cogeneratore (mostrata in Figura 3-6) prevede l'integrazione tra un motore, collegato a un generatore elettrico, e un sistema di

recupero del calore. In altri termini, un cogeneratore può essere visto come un gruppo elettrogeno che, invece di produrre soltanto energia elettrica, recupera anche il calore generato, innalzando così il rendimento complessivo.

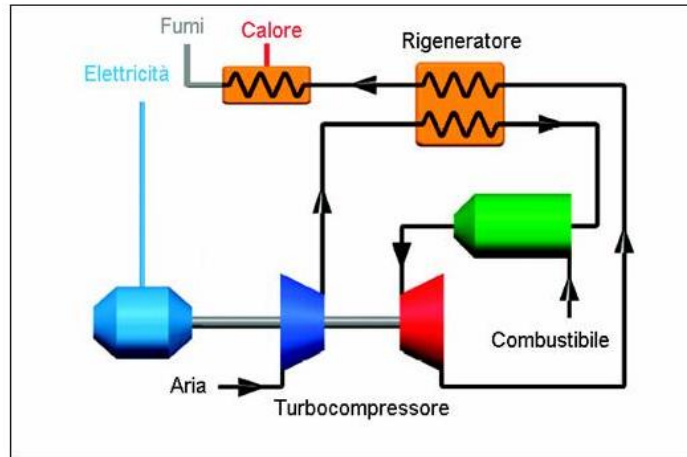


Figura 3-6 Schema semplificato di sistema turbogas con cogenerazione

In un impianto convenzionale per la produzione di energia elettrica, l'energia chimica del combustibile, trasformata in energia termica tramite combustione, viene utilizzata in un ciclo di potenza che la trasforma in elettricità. Il calore di scarto del ciclo viene disperso nell'ambiente ottenendo così rendimenti di primo principio del 40-50%. Con un impianto di cogenerazione, invece, il calore di scarto non viene disperso, ma recuperato per essere poi utilizzato in vario modo. In questo modo la cogenerazione raggiunge un'efficienza totale superiore anche al 85%: va infatti considerato che al rendimento elettrico si aggiunge il rendimento termico di recupero del calore. Ad esempio: per ricavare la stessa quantità di calore ed elettricità a partire da due impianti separati (vedi Figura 3-7), come di solito avviene, invece di 100 unità di combustibile ne occorrono 148 (53 unità + 95 unità), con sole 17 unità di energia persa a fronte delle 65. La cogenerazione, quindi, assicura in questo caso un risparmio di combustibile pari al 33% rispetto alla produzione separata di energia termica ed elettrica. Si può vedere come le perdite, in caso di produzione separata, siano imputabili soprattutto agli impianti tradizionali di produzione di energia elettrica, in cui mediamente quasi 2/3 dell'energia contenuta nel combustibile in entrata, viene persa sotto forma di calore contenuto nei gas uscenti dal camino.

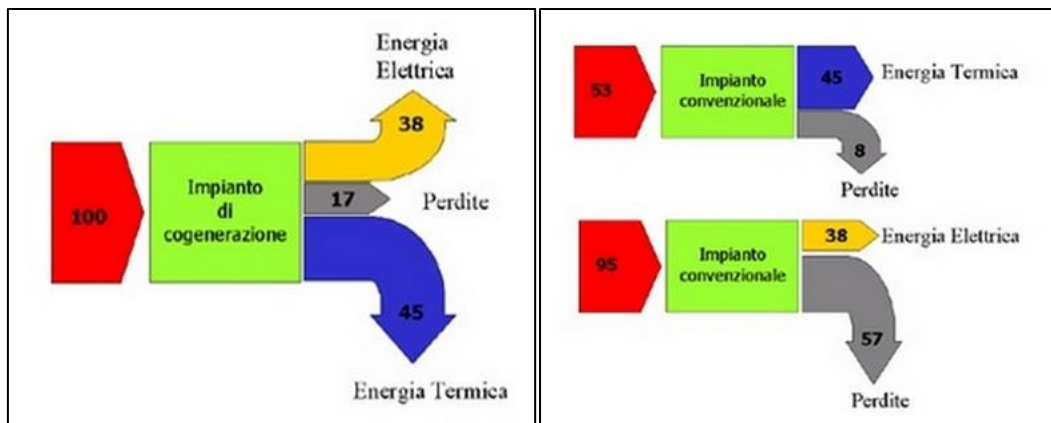


Figura 3-7 Diagramma di Sankey per la produzione di elettricità e calore per via cogenerativa o tradizionale

In una centrale di cogenerazione il calore di scarico delle macchine ha livelli termici elevati e viene recuperato essenzialmente da due fonti: dai fumi di combustione esausti ad alta temperatura e dal fluido refrigerante del motore. Di conseguenza il calore recuperato può essere utilizzato in diversi modi:

- produzione di acqua calda per usi civili o industriali,
- produzione di vapore per teleriscaldamento o per processi industriali,
- utilizzo diretto dei fumi depurati per essiccamento o riscaldamento.

Le perdite di calore, l'energia necessaria per il pompaggio dell'acqua o del vapore nelle reti di trasporto pongono però dei limiti alla distribuzione del calore su grande scala; infatti se effettuata su un'area troppo vasta i vantaggi energetici ottenuti con la produzione combinata si perdono nella distribuzione alle utenze. Le utenze termiche devono perciò concentrarsi in aree limitrofe all'impianto di produzione nonostante il sistema di trasmissione del calore sia efficiente e ben progettato.

Si parla allora di generazione distribuita, che consiste nell'installazione localizzata, vicino agli utilizzatori, di unità di generazione elettrica, le cui taglie di potenza variano, generalmente, da qualche kilowatt (micro-cogenerazione) a qualche megawatt. Tali unità di generazione possono essere interconnesse al sistema di trasmissione o di distribuzione.

Attraverso la generazione distribuita, l'energia elettrica viene quindi prodotta direttamente sul sito di utilizzo e con l'utilizzo di tecnologie e di macchine molto diverse tra loro: microturbine, *fuel cells*, motori a combustione interna, ecc.

Un sistema per la generazione distribuita data la sua grande versatilità, può essere quindi utilizzato per soddisfare i bisogni del piccolo consumatore (utenze domestiche), ma anche quelli dei grossi complessi industriali, e offre dei vantaggi non marginali rispetto alla classica generazione elettrica:

- produzione limitata al solo quantitativo di elettricità necessario all'utenza locale,
- impatto ambientale distribuito e non concentrato attorno alla singola centrale,
- assenza di perdite di trasporto sulle reti di distribuzione.

3.8 ESEMPI DI COGENERAZIONE IN IMPIANTI TRATTAMENTO ACQUE REFLUE

- Nel comune di Carpi, il Gruppo Aimag Spa gestisce un depuratore da circa 100.000 abitanti equivalenti, che al suo interno una sezione di digestione anaerobica mesofila (svolta in un reattore di 3600 m³ in singolo stadio con HRT di 18 giorni) per il trattamento di oltre 200 m³/d di fanghi per un totale annuo di oltre 7 tonnellate di sostanza secca.

La produzione di biogas si attesta intorno a 60 m³/h (corrispondenti a 525.600 m³/y) con tenore medio di metano del 58,9%. Considerato un potere calorifico del biogas di 4860 Kcal/m³, l'energia disponibile risulta di circa 2,9 GWh/anno. Attualmente questa energia viene utilizzata solo per autoalimentare il processo. Il biogas in eccesso viene bruciato in torcia (secondo normativa).

Il progetto di ammodernamento del 2007 prevede di sfruttare il biogas attraverso un cogeneratore che produca energia elettrica (da destinare all'impianto di depurazione) e con il calore recuperato si vada ad alimentare il processo di digestione anaerobica (e la vicina palazzina uffici).

Attraverso delle simulazioni sulla taglia del cogeneratore per massimizzare il margine operativo lordo viene scelto un cogeneratore da 192 KW funzionante 16 h/giorno; per le ore restanti il biogas viene accumulato nel gasometro. Con un rendimento elettrico del 32% e un rendimento termico del 55%, il progetto prevede la produzione di 950.000 KWhe/y e ; 1.600.000 KWht/y, consentendo quindi di recuperare l'87% del valore energetico del biogas prodotto.

- L'impianto di Bresso/Niguarda (progettato per una potenzialità di 340000 abitanti equivalenti), gestito dal Gruppo Cap ospita una sezione anaerobica per trattamento di fanghi misti costituita da due digestori primari di 6000 m³ ciascuno, da un digestore secondario di 2000 m³ e da una gasometro di 800m³; la produzione di fanghi misti digeriti si attesta intorno ai 350 t/d.

La produzione di biogas varia tra 2000 e 2500 Nm³/d, con un tenore di metano di circa 64%.

Il destino del biogas prodotto segue tre vie, come mostrato in Figura 3-8: la caldaia a recupero da 1050 kW, due moduli di cogenerazione rispettivamente da 220 e 320 kW e infine la torcia per bruciare l'eccesso di biogas o da attivare in caso di emergenza.

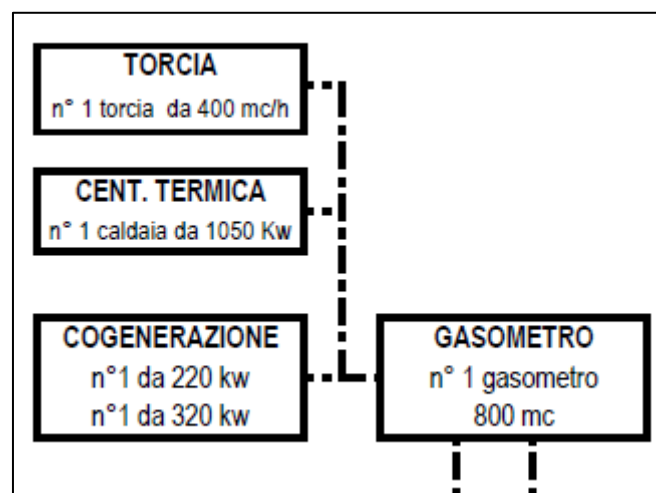


Figura 3-8 Schema della sezione di valorizzazione energetica e cogenerazione da biogas nell'impianto di Bresso/Niguarda

L'energia elettrica totale prodotta dal biogas varia tra 1.000.000 e 1.400.000 kWhe/y, mentre il calore recuperato è di circa 3.000.000 kWht/y.

Capitolo 4 CELLE A COMBUSTIBILE: DESCRIZIONE, PRINCIPI DI FUNZIONAMENTO, VANTAGGI E SVANTAGGI, RESE ENERGETICHE, ESPERIENZE DI APPLICAZIONE ALL'INTERNO DEGLI IMPIANTI DI DEPURAZIONE

4.1 CARATTERISTICHE

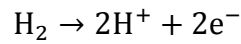
Le celle a combustibile sono sistemi elettrochimici capaci di convertire l'energia chimica di un combustibile (in genere idrogeno) direttamente in energia elettrica, senza l'intervento intermedio di un ciclo termico, ottenendo pertanto rendimenti di conversione più elevati rispetto a quelli delle macchine termiche convenzionali.

La nascita delle celle a combustibile risale al 1839, anno in cui l'inglese William Grove riportò i risultati di un esperimento nel corso del quale era riuscito a generare energia elettrica in una cella contenente acido solforico, dove erano stati immersi due elettrodi, costituiti da sottili fogli di platino, sui quali arrivavano rispettivamente idrogeno ed ossigeno.

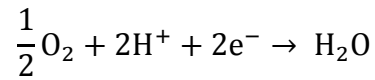
Una cella a combustibile funziona in modo analogo ad una batteria, in quanto produce energia elettrica attraverso un processo elettrochimico; tuttavia, a differenza di quest'ultima, consuma sostanze provenienti dall'esterno ed è quindi in grado di funzionare senza interruzioni, finché al sistema viene fornito un combustibile (idrogeno) e l'ossidante (ossigeno o aria).

La cella è composta da due elettrodi in materiale poroso, separati da un elettrolita. Gli elettrodi fungono da siti catalitici per le reazioni di cella che consumano fondamentalmente idrogeno ed ossigeno, con produzione di acqua e passaggio di corrente elettrica nel circuito esterno. L'elettrolita ha la funzione di condurre gli ioni prodotti da una reazione e consumati dall'altra, chiudendo il circuito elettrico all'interno della cella.

Lo schema di funzionamento di una cella a combustibile (**Errore. L'origine riferimento non è stata trovata.**) prevede che il combustibile gassoso, generalmente Idrogeno, venga alimentato all'anodo (elettrodo negativo) dove avviene la semi-reazione di ossidazione:



L'ossidante, aria o O_2 , è alimentato al catodo (elettrodo positivo) dove avviene la semi-reazione di riduzione:



La reazione complessiva è quindi:

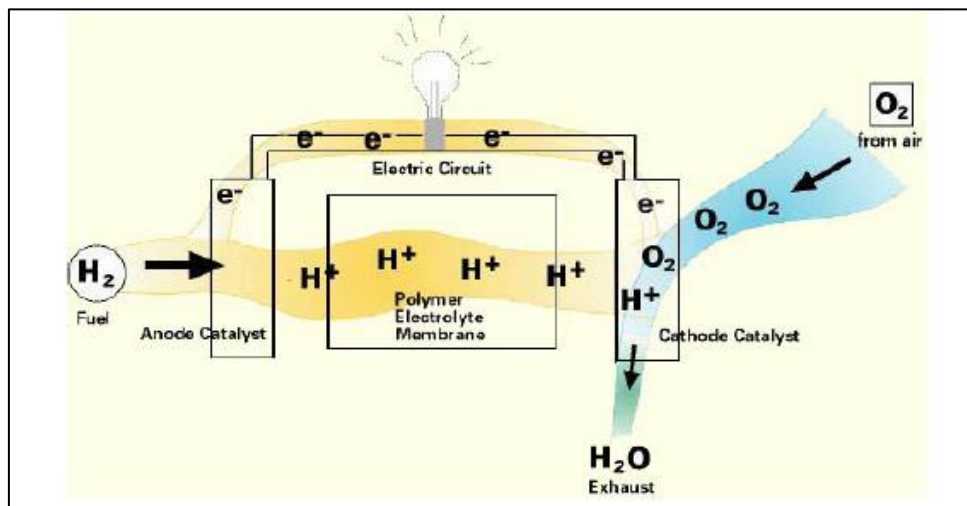
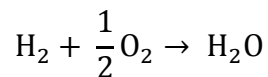


Figura 4-1 Schema di funzionamento di una cella combustibile

La trasformazione elettrochimica è accompagnata da produzione di calore, che è necessario estrarre per mantenere costante la temperatura di funzionamento della cella. Una singola cella produce normalmente una tensione di circa 0,7 V e correnti comprese tra 300 e 800 mA/cm², quindi per ottenere la potenza ed il voltaggio desiderato più celle sono disposte in serie, a mezzo di piatti bipolari, a formare il cosiddetto "stack" (Ronchetti & Iacobazzi, Grande progetto idrogeno e celle a combustibile, 2002). Gli stack a loro volta sono assemblati in moduli, per ottenere generatori della potenza richiesta.

Esistono diverse tecnologie di cella, con diverse caratteristiche e diverso grado di sviluppo. Normalmente le celle vengono classificate sulla base dell'elettrolita utilizzato

(celle alcaline, ad elettrolita polimerico, ad acido fosforico, a carbonati fusi, ad ossidi solidi) o alla temperatura di funzionamento (celle a bassa e alta temperatura).

Le F.C. possono essere distinte secondo più criteri, quali:

- 1) Tipo e stato dell'elettrolita, che condiziona fortemente:
 - il campo di temperatura operativo
 - gli ioni e la direzione attraverso cui diffondono attraverso la cella;
 - la natura dei materiali costruttivi;
 - la composizione dei gas reagenti;
 - le modalità di smaltimento dei prodotti di reazione
 - le caratteristiche di resistenza meccanica e di utilizzo
 - la vita della cella

- 2) Temperatura di esercizio: esistono celle a bassa/media temperatura, e celle ad alta temperatura. Le prime sono affette da minori problemi tecnologici, richiedono materiali strutturali meno pregiati, necessitano di catalizzatori e hanno rendimenti fino al 40% (Ronchetti & Iacobazzi, Grande progetto idrogeno e celle a combustibile, 2002). Le celle ad alta temperatura invece sono caratterizzate da maggiore complessità tecnologica, ma anche da una maggiore flessibilità rispetto al combustibile e da rendimenti più elevati, inoltre presentano la possibilità di essere integrate in cicli combinati, permettendo di ottimizzare lo sfruttamento dell'energia contenuta nel combustibile. Lo sfruttamento di cicli combinati gas-vapore porta il rendimento elettrico complessivo intorno al 60-65%, con possibilità di raggiungere rendimenti totali maggiori del 80% in caso di recupero termico.

- 3) Combustibile e comburente utilizzati;

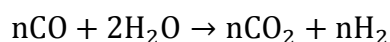
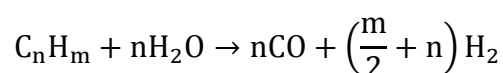
- 4) *Reforming* esterno o interno;

- 5) Struttura della cella.

Gli impianti con celle a combustibile (Figura 4-2) sono costituiti da 3 sezioni principali:

- Un'eventuale sezione di trattamento del combustibile (gas naturale, metanolo, gas di sintesi prodotti dalla gassificazione del carbone, biogas), che converte lo stesso in un gas di sintesi contenente idrogeno, purificato secondo le necessità imposte dal tipo di cella (Noro, 2003).

La produzione di idrogeno avviene con sistemi che utilizzano processi di *steam reforming*, ossidazione parziale, o *autothermal reforming*. Il processo normalmente impiegato quando si parte da idrocarburi leggeri è quello di *reforming* catalitico di idrocarburi con vapore, seguito da conversione dell'ossido di carbonio (*water gas shift*):



Nel processo occorre adottare condizioni di reazione che prevengano la formazione di composti indesiderati (es. formazione di carbone) che comprometterebbero l'efficienza del processo stesso. Questa sezione non è necessaria se si utilizza direttamente idrogeno, se s'impiegano celle ad alta temperatura (MCFC e SOFC) in cui il *reforming* del combustibile avviene all'interno della cella stessa o nel caso di celle a metanolo diretto (DMFC) (Noro, 2003).

- una sezione elettrochimica, costituita dalle celle che producono energia elettrica per via elettrochimica attraverso una reazione tra l'idrogeno alimentato all'anodo e l'ossigeno alimentato al catodo; la trasformazione elettrochimica è accompagnata da produzione di calore.
- un sistema di condizionamento della potenza elettrica, costituito da un inverter e un trasformatore per convertire la corrente continua generata dalla cella in corrente alternata alla tensione e alla frequenza desiderate.

Completano l'impianto un sistema di regolazione e di recupero del calore, che può essere utilizzato sia all'interno dell'impianto (ad es. per il reattore di conversione del combustibile), che per utenze esterne di cogenerazione e un sistema di controllo che assicura il coordinamento delle diverse sezioni dell'impianto.

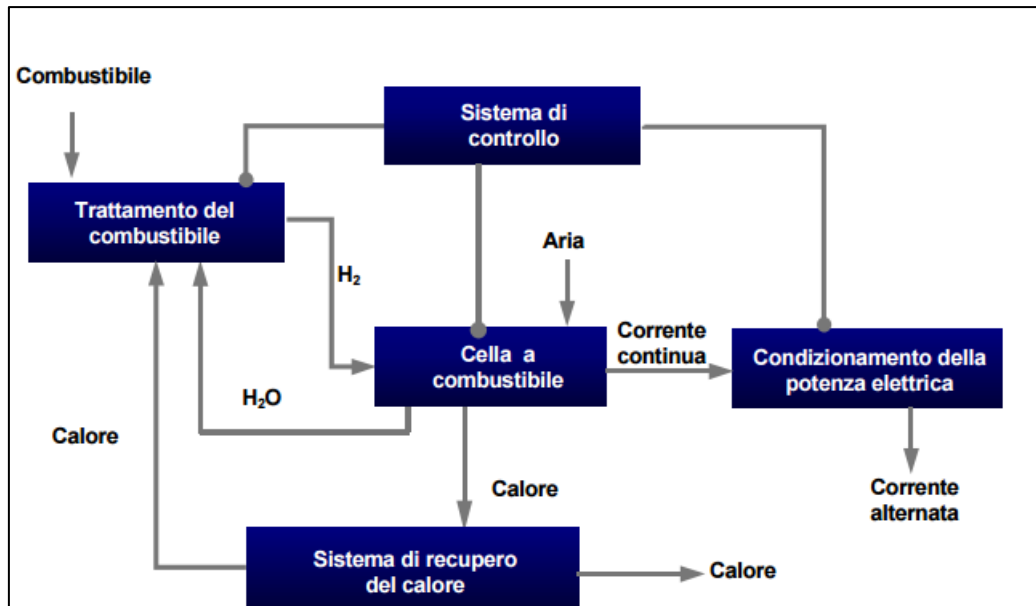


Figura 4-2 Schema a blocchi di un impianto con celle a combustibile

4.2 VANTAGGI

Le celle a combustibile rivestono un notevole interesse al fine della produzione di energia elettrica, in quanto presentano caratteristiche energetiche ed ambientali tali da renderne potenzialmente vantaggiosa l'adozione.

I vantaggi delle celle a combustibile sono:

- Rendimento elettrico elevato: poiché non coinvolge un ciclo termico (soggetto al teorema di Carnot $\eta_{id} = 1 - T_2/T_1$, con $T_1 > T_2$), una F.C. può realizzare rendimenti di conversione dell'energia chimica del combustibile più elevati di quelle delle macchine termiche convenzionali (Figura 4-3). Generalmente i rendimenti vanno dal 40-48% (riferito al potere calorico inferiore del combustibile) per gli impianti con celle a bassa temperatura, fino a raggiungere oltre il 60% per quelli con celle ad alta temperatura, per i quali è possibile l'inserimento in cicli combinati (Noro, 2003).

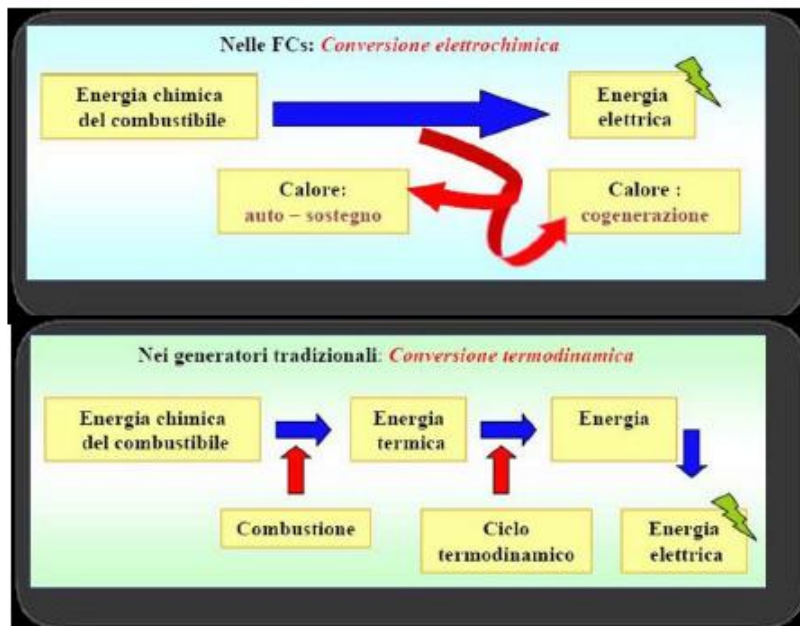


Figura 4-3 Tipologie di conversione dell'energia chimica di un combustibile

- Possibilità di cogenerazione: il calore cogenerato può essere disponibile a diversa temperatura, in forma di vapore o acqua calda, ed impiegato per usi sanitari, condizionamento di ambienti o usato per le necessità di digestione anaerobica.
- Ridottissimo impatto ambientale: Evitando processi di combustione nella conversione del combustibile in elettricità, la SOFC non produce ossidi d'azoto (NOx) o particolato. Composti di zolfo devono essere rimossi dal combustibile prima che entri in cella per assicurare un funzionamento affidabile della SOFC, sicché anche le emissioni di ossidi di zolfo (SOx) sono insignificanti. In questo modo, spostando il controllo delle emissioni a monte, dove il trattamento può essere eseguito centralmente ed efficacemente, è garantito che nessun composto nocivo venga emesso a valle della conversione finale del combustibile in elettricità.

Se il combustibile è stato ottenuto da fonti rinnovabili, quale il biogas, l'utilizzo delle SOFC risulta essere totalmente neutrale dal punto di vista delle emissioni di gas serra, e pulitissimo.

In Figura 4-4 si mostra un confronto tra le emissioni di impianti a celle combustibile e impianti tradizionali di varia tipologia.

- Efficienza energetica sensibilmente superiore a quella dei sistemi convenzionali. Da ciò deriva una significativa riduzione del consumo di combustibile e quindi della quantità di CO₂ emessa, a parità di energia elettrica e calore prodotti. Prendendo come esempio un impianto alimentato a gas da 200 kW (emissioni CO₂ pari a circa 190 kg/MWh) con rendimento del 30%, si stima che l'utilizzo delle celle a combustibile (rendimento del 40%) per produrre la stessa energia porta ad un risparmio, in termini di emissioni di CO₂, di circa 1.000 t/anno, considerando un utilizzo medio di 7000 ore/anno (Noro, 2003).

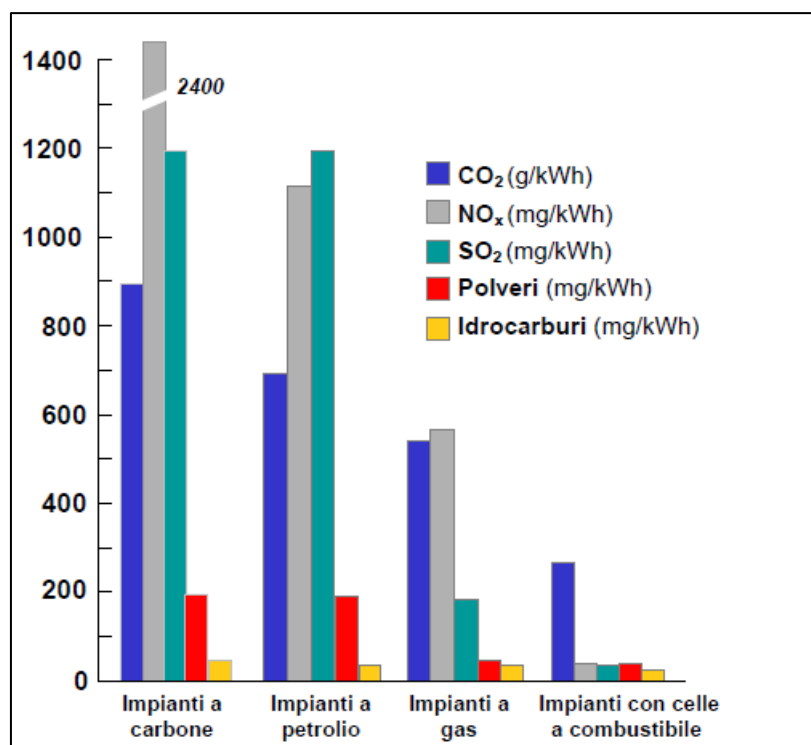


Figura 4-4 Confronto delle emissioni di impianti con celle a combustibile con impianti tradizionali

- Un ulteriore aspetto positivo dal punto di vista ambientale è la totale assenza di organi in movimento con un impatto sonoro quasi nullo: inferiore a 60 dB a 10 m di distanza (Ronchetti & Iacobazzi, Grande progetto idrogeno e celle a combustibile, 2002).

- Possibilità di utilizzo di un'ampia gamma di combustibili provenienti da svariate fonti:
 - H₂ da *steam reforming* del gas naturale, da gassificazione di biomasse e carbone o direttamente da idrolisi dell'acqua grazie all'elettricità prodotta da fonti alternative quali idroelettrico, fotovoltaico ed eolico;
 - Metanolo da processi GTL da gas naturale (Gas to Liquid) tramite la sintesi di *Fischer-Tropsch* o per gassificazione e pirolisi del carbone o di biomasse e successiva sintesi di *Fischer-Tropsch*;
 - Etanolo tramite fermentazione delle biomasse zuccherine e amidacee;
 - NGC e GPL per processi GTL da gas naturale
 - Benzina riformulata da benzina

- Modularità: permette di accrescere la potenza installata via via che cresce la domanda di energia elettrica, con notevoli risparmi sul piano economico e con tempi di costruzione che possono risultare notevolmente ridotti;

- Efficienza indipendente dal carico e dalle dimensioni di impianto: il rendimento delle celle è poco sensibile alle variazioni del carico elettrico, diversamente da quanto avviene con gli impianti convenzionali. In pratica una cella può operare tra il 30 e il 100% di carico, senza perdite consistenti di efficienza (Ronchetti & Iacobazzi, Grande progetto idrogeno e celle a combustibile, 2002). Il rendimento è inoltre indipendente dalla potenza installata entro un ampio intervallo di potenza, mentre negli impianti tradizionali il rendimento diminuisce al decrescere della taglia dell'impianto (Ronchetti & Iacobazzi, Grande progetto idrogeno e celle a combustibile, 2002).

4.3 PRINCIPALI TIPI DI CELLE

Celle alcaline (AFC, *Alkaline Fuel Cell*), che usano un elettrolita costituito da idrossido di potassio ed operano a temperature intorno a 120 °C. Hanno raggiunto un buon grado di maturità tecnologica soprattutto per usi speciali (applicazioni militari e spaziali); le loro caratteristiche (richiedono gas di alimentazione estremamente puri)

ne hanno limitato fortemente la diffusione, tanto che oggi non vi sono programmi di sviluppo in corso (Ronchetti & Iacobazzi, Grande progetto idrogeno e celle a combustibile, 2002).

Celle ad elettrolita polimerico (PEFC, *Polymer Electrolyte Fuel Cell*), che usano come elettrolita una membrana polimerica ad elevata conducibilità protonica e funzionano a temperature comprese tra 70 e 100 °C; sono sviluppate soprattutto per la trazione e la generazione/ cogenerazione di piccola taglia (1-250 kW) (Ronchetti & Iacobazzi, Grande progetto idrogeno e celle a combustibile, 2002).

Celle ad acido fosforico (PAFC, *Phosphoric Acid Fuel Cell*), che operano a temperature prossime ai 200 °C con un elettrolita costituito da una soluzione concentrata di acido fosforico; rappresentano la tecnologia più matura per gli usi stazionari, con commercializzazione già avviata per le applicazioni di cogenerazione nei settori residenziale e terziario (100-200 kW) (Ronchetti & Iacobazzi, Grande progetto idrogeno e celle a combustibile, 2002).

Celle a carbonati fusi (MCFC, *Molten Carbonate Fuel Cell*), che usano come elettrolita una soluzione di carbonati alcalini fusa alla temperatura di funzionamento della cella (650 °C) e contenuta in una matrice ceramica porosa; sono promettenti soprattutto per la generazione di energia elettrica e la cogenerazione da qualche centinaio di kW ad alcune decine di MW (Ronchetti & Iacobazzi, Grande progetto idrogeno e celle a combustibile, 2002).

Celle ad ossidi solidi (SOFC, *Solid Oxide Fuel Cell*), che funzionano a temperatura elevata (circa 900-1000 °C) per assicurare una conducibilità sufficiente all'elettrolita, costituito da materiale ceramico (ossido di zirconio drogato con ossido di ittrio); come le celle a carbonati, sono promettenti soprattutto per la generazione di energia elettrica e la cogenerazione in un intervallo molto ampio (da qualche kW per applicazioni residenziali ad alcune decine di MW per la produzione di energia elettrica), aspetto positivo per la flessibilità operativa che ne deriva (Ronchetti & Iacobazzi, Grande progetto idrogeno e celle a combustibile, 2002).

Celle a metanolo diretto (DMFC, *Direct Methanol Fuel Cell*), che operano a temperature tra 70 e 120 °C e come le PEFC utilizzano come elettrolita una membrana polimerica. Sono ancora nello stadio di ricerca di laboratorio (Ronchetti & Iacobazzi, Grande progetto idrogeno e celle a combustibile, 2002).

4.4 TERMODINAMICA DELLA CELLA

In condizioni di equilibrio l'energia massima disponibile in una cella, operante a temperatura e pressione costanti, è data dalla variazione di energia libera di Gibbs connessa alla reazione



Ed è espressa dalla relazione:

$$\Delta G [\text{kJ/mol}] = -nFE_{\text{rev}} = -217.86 \text{ kJ/mol} \quad (14)$$

Dove n è il numero di elettroni che partecipano alla reazione (2 elettroni), F è la costante di Faraday (96485 C/mol) e E_{rev} è il potenziale reversibile della cella.

In queste condizioni la quantità di calore prodotta è pari a:

$$Q_{\text{rev}} [\text{J}] = T\Delta S = \Delta H - \Delta G \quad (15)$$

In cui ΔH è la variazione di entalpia connessa con la reazione globale di ossidazione del combustibile (-285.83 kJ/mol).

In condizioni standard la tensione massima termodinamicamente ottenibile da una cella a idrogeno e ossigeno che produce acqua in forma liquida è

$$E_{\text{rev}}[\text{V}] = -\frac{\Delta G}{nF} = 1.229 \text{ V} \quad (16)$$

La differenza di potenziale tra gli elettrodi è massima (E_{rev}) quando non si ha passaggio di corrente nel circuito esterno, nel momento in cui questa comincia a circolare si ha un allontanamento dall'equilibrio per insorgere di fenomeni di polarizzazione (sovratensioni) (Larminie & Dicks, 2003). Si ha quindi una diminuzione dell'energia elettrica fornita (Figura 4-5), rispetto a quella teorica, con corrispondente aumento del calore prodotto.

I fenomeni di polarizzazione sono quattro:

- 1) **La polarizzazione di attivazione** è connessa alla velocità delle reazioni elettrodiche. Nel caso di reazioni elettrochimiche η_{att} è dell'ordine 50-100 mV (Larminie & Dicks, 2003), e viene espressa dall'equazione di Tafel:

$$\eta_{att}[\text{mV}] = \frac{RT}{\alpha nF} \ln \frac{i}{i_0} = a + b \log i \quad (17)$$

$$a [\text{mV}] = -\frac{2.3RT}{\alpha nF} \log i_0 ; \quad b [\text{mV}] = \frac{2.3RT}{\alpha nF} \quad (18)$$

In cui α è coefficiente di trasferimento di carica (adimensionale), i_0 [A] è la densità di corrente di scambio, R la costante dei gas [J/k/mol].

La polarizzazione di attivazione è collegata allo stadio lento della reazione, contribuiscono a questo tipo di polarizzazione processi che implicano adsorbimento di reagenti, trasferimento di elettroni attraverso il doppio strato, desorbimento di prodotti e la natura della superficie elettronica (Noro, 2003).

- 2) **La polarizzazione ohmica** è causata dalla resistenza al flusso di ioni nell'elettrolita e al flusso di elettroni attraverso i materiali di elettrodo:

$$\eta_{ohm}[\text{mV}] = i R \quad (19)$$

in cui R [Ω] è la resistenza totale di cella. La perdita più significativa è quella che si verifica nell'elettrolita e può venire ridotta diminuendo la distanza tra gli elettrodi e utilizzando elettroliti ad elevata conducibilità ionica (Larminie & Dicks, 2003).

- 3) **La polarizzazione di concentrazione** è dovuta a fenomeni di trasporto di massa che ostacolano le reazioni agli elettrodi (diffusione dei gas attraverso l'elettrodo, soluzione e dissoluzione dei reagenti e dei prodotti in e fuori l'elettrolita) (Larminie & Dicks, 2003). La velocità di trasporto di massa in molti casi può essere descritta dalla legge di Fick:

$$i \left[\frac{A}{m^2} \right] = \frac{nFD}{\delta} (c_b - c_s) \quad (20)$$

In cui:

D [m^2/s] = coefficiente di diffusione delle specie reagenti

c_b [mol/L] = concentrazione delle specie reagenti nel bulk

c_s [mol/L] = concentrazione sulla superficie dell'elettrodo

δ [m] = spessore dello strato di diffusione.

Quando l'elettrodo è governato solo da fenomeni di diffusione si raggiunge una corrente limite i_L che è definita come:

$$i_L = \frac{nFDc_b}{\delta} \quad (21)$$

Nel caso in cui si assume trascurabile la η_{att} , la polarizzazione di concentrazione è espressa dalla:

$$\eta_{conc} = \frac{RT}{nF} \ln\left(1 - \frac{i}{i_L}\right) \quad (22)$$

- 4) **La polarizzazione di cella:** Le polarizzazioni agiscono sempre nel senso di elevare il potenziale dell'elettrodo al quale decorre la reazione di ossidazione (anodo) e di abbassare il potenziale dell'elettrodo al quale decorre la reazione di riduzione (catodo). Abbiamo:

Anodo $V_a[V] = E_a + |\eta_a|$

Catodo $V_c[V] = E_c - |\eta_c|$

Il potenziale di cella quando circola corrente può esprimersi come:

$$V_{\text{cella}} = E_{\text{rev}} - \eta_a - \eta_c - iR \quad (23)$$

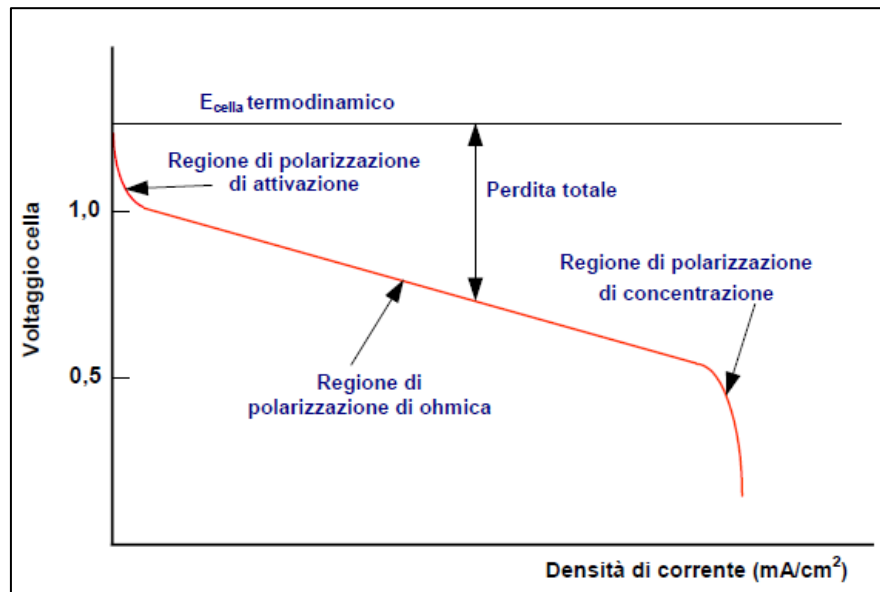


Figura 4-5 Curva caratteristica tensione/densità di corrente

4.5 RENDIMENTO DI CELLA

Rendimento termodinamico

Il rendimento energetico di una cella è definito come:

$$\epsilon_T = \frac{\text{lavoro utile}}{H} = \frac{\Delta G}{\Delta H} \quad (24)$$

e può essere espresso come il rapporto tra il massimo lavoro elettrico ottenibile e l'energia totale disponibile.

Il valore di questo rapporto dipende dalla natura delle reazioni che avvengono in cella e dalla temperatura e pressioni a cui si opera.

In condizioni standard (25 °C e 1 atm) il rendimento di una cella ideale che opera con idrogeno e ossigeno puri è pari al 83% o al 94,5%, a seconda se l'acqua prodotta si consideri allo stato liquido o gassoso (Noro, 2003).

Rendimento di tensione

Nel caso in cui la cella eroghi corrente elettrica, la tensione di cella (V) è, minore della tensione che si avrebbe a circuito aperto (E_{rev}) (Larminie & Dicks, 2003). Si definisce rendimento di tensione il rapporto tra tensione sotto carico e tensione teorica:

$$\epsilon_V = V/E_{rev} \quad (25)$$

Rendimento di corrente (Utilizzazione del combustibile)

La corrente elettrica prodotta da una reazione può essere definita dalla legge di Faraday:

$$I_F[A] = I_{max} = n F \frac{df}{dt} \quad (26)$$

In cui df/dt è la velocità con cui si consumano le specie reagenti (numero di moli di reagente consumate al secondo).

La corrente effettivamente erogata dalla cella è minore della I_{max} ed è collegata alla quantità di combustibile realmente consumato:

$$I = n F \left(\frac{df}{dt}\right)_{cons} \quad (27)$$

Si definisce rendimento di corrente il rapporto $\epsilon_I = \frac{I}{I_{max}} = U$, normalmente riportato come utilizzazione del combustibile.

4.6 EFFETTO DEI DIVERSI PARAMETRI OPERATIVI SULLE PRESTAZIONI DI CELLA

Le prestazioni di una cella a combustibile sono influenzate da parametri operativi quali temperatura, pressione, composizione dei gas, nonché da fattori come la presenza di impurezze, che modificano il potenziale reversibile di cella e le polarizzazioni.

Temperatura e pressione

L'effetto della temperatura e della pressione sul potenziale reversibile E_{rev} di una cella a combustibile può essere analizzato sulla base delle variazioni di energia libera di Gibbs con la temperatura e la pressione:

$$\left(\frac{\delta E}{\delta T}\right)_P = \frac{\Delta S}{nF} \quad \left(\frac{\delta E}{\delta P}\right)_T = -\frac{\Delta V}{nF} \quad (28)$$

Dal momento che la variazione di entropia nella reazione dell'idrogeno con ossigeno ΔS [J/k/mol] è negativa, il potenziale di cella diminuisce con il crescere della temperatura (Figura 4-6). Per la stessa reazione, anche la variazione di volume ΔV è negativa e quindi il potenziale reversibile aumenta con l'aumentare della pressione (Ronchetti & Iacobazzi, Grande progetto idrogeno e celle a combustibile, 2002).

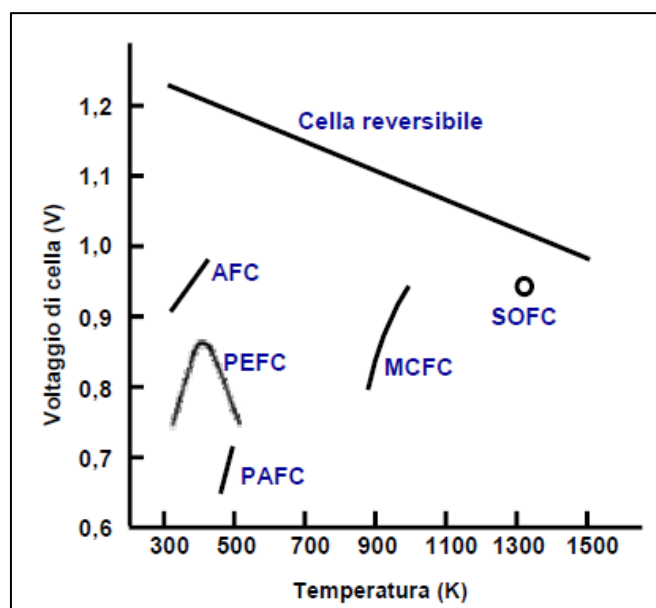


Figura 4-6 Effetto della temperatura sul voltaggio della cella

In pratica un aumento di temperatura:

- riduce la polarizzazione ohmica, in quanto aumenta la conducibilità ionica dell'elettrolita;
- migliora i fenomeni di trasporto, riducendo la polarizzazione di concentrazione;
- migliora la cinetica di reazione, riducendo la polarizzazione di attivazione;

- migliora in genere la tolleranza alle impurezze presenti nel gas di alimentazione.

Inoltre più è alta la temperatura, più efficiente è il recupero energetico del calore prodotto dalla cella.

La temperatura massima nei vari tipi di cella è assegnata di volta in volta sulla base della stabilità dei materiali utilizzati.

Problemi pratici limitano la temperatura massima di esercizio di una cella, poiché i fenomeni di corrosione, i problemi di sinterizzazione e cristallizzazione dei catalizzatori, la degradazione dell'elettrolita sono tutti accelerati da un aumento di temperatura (Noro, 2003).

Un aumento della pressione di esercizio della cella ha effetti positivi sulle prestazioni, in quanto produce più alte pressioni parziali dei reagenti in prossimità degli elettrodi, migliora i fenomeni di trasporto e la solubilità dei gas nell'elettrolita, tutti fenomeni che attenuano la polarizzazione di cella, ed inoltre contribuisce a ridurre le perdite di elettrolita (se liquido) che sono particolarmente evidenti nelle celle ad alta temperatura.

Pressioni più alte creano però maggiori problemi ai materiali di cella e richiedono un più stringente controllo delle pressioni differenziali.

Composizione dei gas e utilizzazione dei reagenti

La corrente prodotta da una cella è direttamente legata alle moli di combustibile e di ossidante disponibili per la reazione.

L'efficienza di una cella è influenzata dal grado di utilizzo dei reagenti. Si definisce utilizzazione (U) la frazione totale di reagente introdotto in cella che reagisce elettrochimicamente. Per esempio nel caso dell'idrogeno, il grado di utilizzo risulta:

$$U_{H_2} = \frac{H_{2,i} - H_{2,u}}{H_{2,i}} = \frac{H_{2,consumato}}{H_{2,i}} \quad (29)$$

in cui $H_{2,i}$ e $H_{2,u}$ indicano rispettivamente le concentrazioni di idrogeno in ingresso e in uscita dalla cella.

L'idrogeno può essere consumato oltre che nel processo di elettrossidazione, anche in reazioni chimiche dirette con l'ossigeno o per perdite del sistema. In questo caso si ha un incremento dell'utilizzazione dell'idrogeno, senza tuttavia contribuire alla produzione di energia in cella.

Effetto delle impurezze

Impurezze presenti nei gas di alimentazione riducono le prestazioni di cella in quanto inibiscono e disattivano i siti attivi o ostruiscono le porosità del catalizzatore; quantità e specie tollerabili variano con il tipo di cella, come mostrato in Figura 4-7. I principali inquinanti sono CO₂, CO, COS (solfo di carbonile), H₂S, HCl, NH₃.

Generalmente la tolleranza verso le impurezze cresce con la temperatura di esercizio, data l'assenza di catalizzatore o la presenza di catalizzatori meno raffinati e quindi meno sensibili (Ronchetti & Iacobazzi, Grande progetto idrogeno e celle a combustibile, 2002).

TIPOLOGIA DI CELLA	LIMITI DI TOLLERABILITÀ
AFC	0% CO ₂ , 0% H ₂ S
PEFC	CO < 10 ppm
PAFC	CO < 1% _v H ₂ S + COS < 50 ppm
MCFC	H ₂ S, COS < 1 ppm HCl < 1 ppm, NH ₃ < 1% _v
SOFC	H ₂ S < 1 ppm, HCl < 1 ppm NH ₃ < 1000 ppm

Figura 4-7 Limiti di tollerabilità alle impurezze dei vari tipi di cella

4.7 AREE DI APPLICAZIONE

Le celle a combustibile presentano proprietà tali da renderne molto interessante l'impiego nel

campo della produzione di energia elettrica, in quanto rispondono perfettamente agli obiettivi

che si perseguono nel settore elettrico, e cioè:

- miglioramento dell'efficienza di conversione delle fonti primarie;

- flessibilità nell'uso dei combustibili;
- riduzione delle emissioni di inquinanti nell'atmosfera.

APPLICAZIONI STAZIONARIE

La diffusione dei sistemi con celle a combustibile richiede che vengano superate le barriere che ancora limitano lo sviluppo delle varie tecnologie, e che vengano messi a punto prodotti in grado di competere, per affidabilità, durata e costi con gli altri sistemi di generazione di potenza disponibili sul mercato, come turbine a gas e a vapore (semplici o a ciclo combinato) che negli ultimi anni hanno fatto registrare notevoli miglioramenti dal punto di vista dell'efficienza, ma non hanno tuttavia ancora dimostrato quel livello di accettabilità ambientale che è proprio delle celle a combustibile.

Le celle a combustibile risultano particolarmente adatte alla generazione di potenza distribuita; lo sviluppo del loro mercato dipende pertanto fortemente dall'evoluzione in atto con la liberalizzazione del sistema elettrico e, più in generale, del sistema energetico, e dai tempi e modi con cui la stessa verrà attuata. In tutto il mondo la tendenza è quella di abbassare la taglia media degli impianti di generazione. Negli Stati Uniti si è scesi da una taglia media di 600 MW ai 100 MW del 1992, sino ai 21 MW del 1998 (Ronchetti & Iacobazzi, Grande progetto idrogeno e celle a combustibile, 2002). In Italia, grazie soprattutto agli apporti degli autoproduttori industriali e civili, la taglia media è già scesa nel 1999 al di sotto dei 50 MW (Noro, 2003). E' quindi prevedibile uno spazio crescente per tecnologie di generazione di piccola-media taglia a limitato impatto ambientale, ed elevata efficienza come le celle a combustibile.

Il principale ostacolo alla penetrazione nel mercato degli impianti con celle a combustibile è rappresentato dal costo di produzione elevato. Gli attuali volumi di produzione non sono infatti tali da permettere economie di scala. Per arrivare ad una condizione di concorrenza con

le tecnologie tradizionali, sono necessarie riduzioni di costo con fattori che vanno da 3 a 10 volte. L'ipotesi di penetrazione fatta richiede che i costi degli impianti raggiungano valori compresi tra 1000 e 1500 Euro/kW (con valori maggiori per le piccole taglie) nella fase iniziale della introduzione nel mercato, passando poi a regime a valori di 600-750 Euro/kW (Ronchetti & Iacobazzi, Grande progetto idrogeno e celle a

combustibile, 2002). L'inserimento nel mercato di una tecnologia innovativa come quella delle celle a combustibile richiede poi che si creino gradualmente le condizioni perché la stessa possa competere alla pari con le tecnologie convenzionali, superando le barriere di carattere "ambientale" (conoscenza della tecnologia, normative specifiche, clausole di manutenzione, ecc.) che possono penalizzarla nella fase iniziale della commercializzazione.

L'introduzione delle celle a combustibile richiede anche che gli utenti prendano confidenza con la tecnologia, superando le preoccupazioni connesse con la novità della stessa in termini di sicurezza (ad es. presenza di idrogeno), modalità e costi di gestione, affidabilità, manutenzione, ecc., e si sentano garantiti circa la continuità e qualità del servizio reso dall'impianto.

A tal fine rivestono un'importanza fondamentale i programmi dimostrativi, condotti in stretta collaborazione con gli utenti, sia nella fase di sviluppo sia in quella precommerciale, al fine di fornire agli stessi le informazioni necessarie sugli aspetti di convenienza economica, sicurezza, impatto ambientale, affidabilità e flessibilità d'uso di questi sistemi.

TRASPORTO

Le emissioni dovute alla mobilità di persone su strada nonostante tutto rimane una delle principali sorgenti d'inquinamento dell'aria nei centri urbani.

Nell'ottica di una mobilità sostenibile, occorre quindi adottare specifiche strategie d'intervento, che consentano di:

- ridurre le emissioni di CO₂, anche attraverso una riduzione dei consumi energetici del settore, per ridurre il rischio di cambiamenti climatici;
- contenere, nelle aree urbane, i livelli di concentrazione di inquinanti atmosferici, con particolare riferimento a componenti, attualmente oggetto di maggiore attenzione come benzene o polveri fini;
- ridurre i livelli di inquinamento acustico.

L'impiego di sistemi di propulsione veicolare con celle a combustibile rappresenta una delle alternative più promettenti per il medio-lungo termine: la loro potenzialità in

termini di bassi consumi ed emissioni nulle, o quasi, ne promuove la candidatura come elemento fondamentale della propulsione veicolare per il trasporto del prossimo futuro.

Le celle a combustibile possono consentire di realizzare veicoli che uniscono ai vantaggi di silenziosità ed assenza di inquinamento tipici dei veicoli elettrici a batteria, caratteristiche d'uso simili a quelle dei veicoli convenzionali in termini di autonomia e tempi di rifornimento.

Grazie all'elevata efficienza della cella, i rendimenti previsti per veicoli con celle a combustibile sono sensibilmente superiori a quelli dei motori a combustione interna. Si raggiungono, a seconda

del combustibile utilizzato, valori compresi tra il 27 ed il 41%, contro rendimenti medi del 16-18% e del 20-24% misurati rispettivamente per i veicoli a benzina e diesel, nel ciclo urbano (Ronchetti & Iacobazzi, Grande progetto idrogeno e celle a combustibile, 2002).

Qualora alimentate ad idrogeno ed aria, le celle a combustibile presentano efficienze ineguagliabili da altri sistemi di generazione, per di più costanti con il variare del carico, ed una dinamica rapidissima, paragonabile a quella di un accumulatore tradizionale. Tali efficienze si riducono parzialmente qualora andiamo a considerare l'intero ciclo del combustibile, dalla fase di riduzione alla sua distribuzione.

Da notare che efficienze maggiori si traducono, a parità di energia prodotta, in una riduzione della quantità di anidride carbonica emessa, anche con idrogeno prodotto a partire da combustibili

fossili. Le emissioni di sostanze inquinanti nel punto di utilizzo di un veicolo con celle a combustibile sono praticamente nulle con idrogeno e si mantengono estremamente basse con altri combustibili riformati a bordo (fino al 90% in meno rispetto ai motori termici).

I veicoli alimentati con celle a combustibile presentano inoltre una bassa rumorosità, poiché la sola sorgente di rumore è quella costituita dall'unità di compressione dell'aria utilizzata per l'alimentazione dello stack.

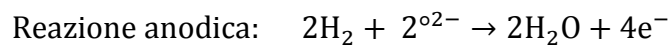
4.8 CELLE AD OSSIDI SOLIDI

Le celle ad ossidi solidi (SOFC, *Solid Oxide Fuel Cell*) operano a temperatura elevata (circa 900- 1000 °C), per assicurare una sufficiente conducibilità all'elettrolita ceramico (Noro, 2003).

Ne esistono diverse configurazioni, che si differenziano per forma della cella, dimensioni e spessore dei componenti e geometria dei canali di flusso per i gas reagenti. Accanto alla cella classica a configurazione tubolare, sviluppata dalla Siemens Westinghouse, abbiamo celle di tipo planare e monolitiche.

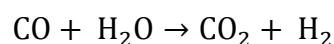
I materiali costituenti i componenti di cella, così come i requisiti richiesti a questi ultimi, sono per lo più indipendenti dalla configurazione adottata: l'elettrolita è un materiale ceramico (ossido di zirconio stabilizzato con ossido di ittrio), l'anodo è un cermet di ossido di nichel e ossido di zirconio ed il catodo un manganito di lantanio drogato con stronzio. La struttura degli elettrodi deve essere adeguatamente porosa (20-40%) per agevolare il trasporto e la diffusione dei gas. Le specifiche di una cella SOFC Siemens Westinghouse sono riportate in Figura 4-8.

Le reazioni che avvengono in una cella a ossidi solidi sono:



Come per le celle a carbonati, l'elevata temperatura di esercizio della cella consente l'alimentazione diretta di metano o di idrocarburi leggeri, con conversione degli stessi all'anodo della cella o in una zona adiacente (Noro, 2003).

Le reazioni all'anodo coinvolgono sia l'idrogeno, che il monossido di carbonio presente nel combustibile. Quest'ultimo reagisce sia con gli ioni ossigeno per produrre anidride carbonica, sia con l'acqua (reazione di *water gas shift*), formando idrogeno:



MATERIALI DEI COMPONENTI DI CELLA	
Anodo	Cermet Ni-ZrO ₂ ; spessore ≈ 150 μm porosità 20-40 %. Processo di fabbricazione: Slurry-coat, EVD
Catodo	La(Sr)MnO ₃ ; spessore ≈ 2 mm porosità 30-40 %. Processo di fabbricazione: Estrusione/sinterizzazione
Elettrolita	ZrO ₂ (Y ₂ O ₃); spessore ≈ 30-40 μm Processo di fabbricazione: EVD
Interconnessione	La(Mg)CrO ₃ ; spessore ≈ 100 μm Processo di fabbricazione: plasma spray

Figura 4-8 Specifiche SOFC Siemens Westinghouse

I principali vantaggi rispetto alle altre tipologie di celle sono:

- semplicità concettuale data la presenza di sole due fasi (solida e gas) che riduce inoltre la corrosione e facilita la gestione dell'elettrolita.
- L'alta temperatura riduce le perdite di polarizzazione e rende non necessari elettro-catalizzatori di metallo nobile. Rende possibile inoltre il *reforming* interno del metano o di altri idrocarburi pesanti, nonché l'uso del carbone gasificato; non è necessario lo *shift-reforming* del CO in CO₂ in quanto esso a tali temperatura non è un agente avvelenante ma un combustibile.
- Il calore di scarto è di alta qualità, permettendo l'inserimento in cascata di un ciclo combinato gas-vapore per raggiungere rendimenti elettrici del 60% e in prospettiva superiori al 70% (Larminie & Dicks, 2003).
- Le tolleranze alle impurità sono molto elevate: la CO₂ non ha alcun effetto degradante sulle prestazioni, i composti dello zolfo sono tollerati a concentrazioni più che doppie rispetto alle MCFC (Larminie & Dicks, 2003).

La maggior parte delle applicazioni sinora installate, consiste in unità CHP di piccola taglia (1-5 kW) ad uso residenziale realizzate dalle aziende Aumentrics, Fuel Cell Technologies, Sanyo, Sulzer e disponibili commercialmente da qualche anno, la restante parte in impianti di media taglia (200-250 kW) installati principalmente dalla Siemens e da Mitsubishi. Le celle SOFC sono inoltre le uniche a possedere il potenziale

per poter essere competitive sia nella produzione distribuita di energia elettrica in impianti dell'ordine dei 15-20 MW che nel settore della trazione (Noro, 2003).

I sistemi di sfruttamento di SOFC si dividono in sistemi semplici e sistemi ibridi con accoppiamento di una microturbina a gas.

I sistemi semplici prevedono oltre alla cella a combustibile vera e propria, un primo sistema di recupero del calore preriscaldando l'aria in ingresso e un successivo recupero ulteriore di calore da sfruttare per usi domestici o industriali in processi che richiedano apporto di calore.

Accanto ai sistemi semplici sono stati sviluppati sistemi SOFC integrati con una microturbina a gas. L'esausto in uscita dallo stack SOFC, ad alta temperatura (circa 800 °C) e quindi ad alto contenuto entalpico, viene espanso in turbina, la quale genera energia elettrica aggiuntiva e contemporaneamente trascina il compressore che comprime l'aria in ingresso allo stack, alla pressione di circa 3 atm, necessaria per il funzionamento del modulo elettrochimico. Prima di entrare nel generatore elettrochimico, aria e gas naturale vengono preriscaldati sfruttando i gas di scarico (ancora caldi) della turbina che a valle della sezione di preriscaldamento conservano una temperatura di 200 °C sufficiente per eventuale produzione di acqua calda. La pratica consente un incremento delle prestazioni del modulo SOFC nella produzione elettrica, per quanto invece il recupero termico risulti lievemente compromesso.

Riassumendo, l'alta temperatura di funzionamento permette di recuperare l'energia termica mediante cicli a vapore o gas, ed ottenere rendimenti molto spinti. Nel caso di un sistema semplice il rendimento elettrico è dell'ordine del 50% e quello termico del 30%, nel caso di un sistema ibrido con accoppiamento di una microturbina il rendimento elettrico può salire al 60% ma quello termico cala a circa 20%. In entrambi i casi l'efficienza totale è almeno 80% ma può superare anche l'85% (Hassmann, 2001).

Si può affermare che l'alta temperatura, pur essendo all'origine di molti dei vantaggi sopra elencati, costituisce anche l'unico svantaggio. I problemi derivano soprattutto dai limiti strutturali e di durata della cella, connessi alla stabilità chimica dei materiali, alla conduttività conseguibile e alla compatibilità termomeccanica tra le varie parti in relazione ai diversi coefficienti di dilatazione termica.

La ricerca, oltre allo sviluppo ulteriore delle celle planari e monolitiche si concentra lungo due direzioni:

- Sviluppo di materiali con buone prestazioni elettriche e meccaniche e miglioramenti nella progettazione della cella che permettano l'uso di componenti già esistenti alla temperatura di 1000 °C (Larminie & Dicks, 2003).
- Sviluppo di materiali alternativi per lavorare a temperature inferiori, fra 600 e 800 °C, diminuendo i problemi di stress meccanici dovuti a inferiori coefficienti di dilatazione termica dei materiali costituenti la cella (Larminie & Dicks, 2003).

L'elettrolita solido permette di realizzare le celle con maggiore flessibilità nelle forme geometriche: tubolari, planari e monolitiche.

4.8.1 CONFIGURAZIONI DI CELLA

Esistono tre tipologie di configurazioni di celle a combustibile: celle tubolari, celle planari e celle monolitiche.

Celle tubolari

E' la configurazione maggiormente sviluppata (*Siemens Westinghouse*), il cui schema si riporta in Figura 4-9. Il catodo, che funge anche da supporto, è formato per estrusione, l'elettrolita e le interconnessioni fra le celle sono depositate tramite *Electrochemical Vapor Deposition* e *plasma spraying*, entrambi processi estremamente complessi e costosi, infine viene depositato lo strato costituente l'anodo (Noro, 2003).

Il gas ossidante è introdotto attraverso un tubo centrale di iniezione, il combustibile viene fatto passare all'esterno di tale tubo in maniera equi-corrente.

I flussi esausti vengono raccolti in un plenum comune dove i gas rimasti vengono fatti reagire per fornire il calore per il preriscaldamento dell'aria in ingresso.

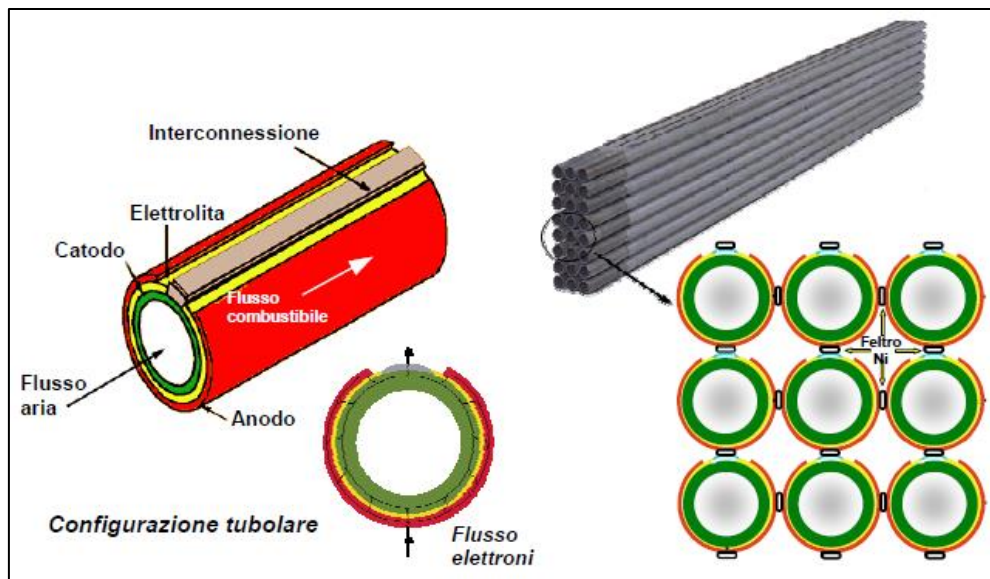


Figura 4-9 Schema configurazione tubolare SOFC

Celle planari

E' la struttura tipica delle PAFC e delle MCFC, permette un collegamento elettrico in serie delle varie celle più semplice rispetto alle tubolari, nonché una resistenza elettrica minore e quindi migliori performance, dato che il percorso della corrente avviene perpendicolarmente alla superficie su cui giacciono gli elettrodi, diversamente da quanto avviene nelle celle tubolari, in cui il percorso è parallelo.

Gli strati di interconnessione bipolari sono di solito di materiale ceramico o metallico e sono corrugati in modo da creare dei percorsi preferenziali per i gas; la loro funzione è anche quella di separatori dei gas, di collettori elettrici e di tenuta contro i trafilamenti.

Le celle con configurazione planare sono potenzialmente molto promettenti, sia perché consentono di ottenere densità di potenza elevate (la trasmissione della corrente è più razionale che nelle altre configurazioni), sia perché sono ottenibili utilizzando diverse tecnologie di fabbricazione, alcune delle quali facilmente trasferibili su scala industriale.

A fronte dei vantaggi citati, la configurazione planare (Figura 4-10) presenta alcuni problemi riguardanti le perdite di gas attraverso le guarnizioni e stress termici all'interfaccia fra i vari materiali, che possono comportare degradazioni meccaniche dei vari componenti. Altre difficoltà riguardano la produzione di componenti,

soprattutto dell'elettrolita che deve essere realizzato in fogli sufficientemente grandi e sottili e al tempo stesso densi e resistenti (Noro, 2003).

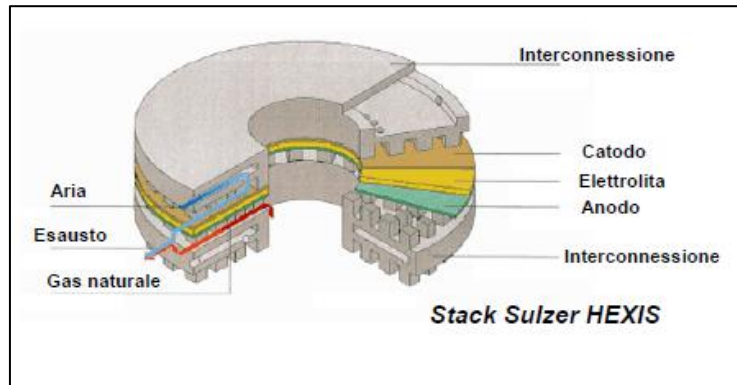


Figura 4-10 Schema configurazione planare SOFC

Celle monolitiche

Si tratta di una configurazione sviluppata dalla *Argonne National Laboratory (USA)*. La struttura degli strati attivi è corrugata in forme simili a nido d'ape (Figura 4-11): ciò comporta una maggiore resistenza meccanica e, rispetto alle celle tubolari, maggiori densità di potenza e minori costi di fabbricazione. Sono state sviluppate due configurazioni: quella a flussi paralleli e quella a flussi incrociati.

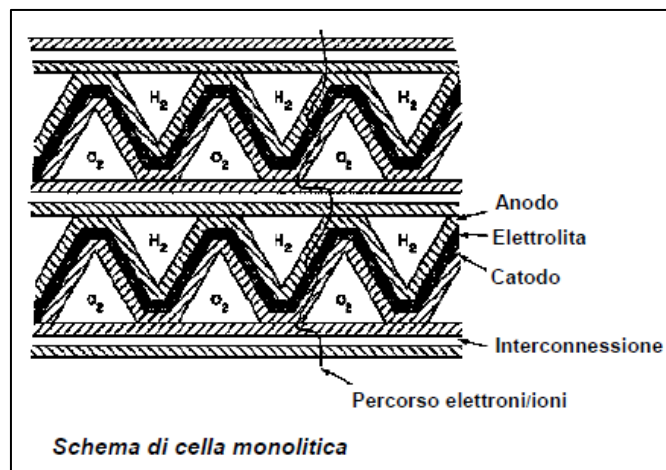


Figura 4-11 Schema configurazione monolitica SOFC

4.9 ESPERIENZE ALL'INTERNO DI IMPIANTI DI DEPURAZIONE

Il progetto europeo DEMOSOFC, coordinato dal Dipartimento di Energia del Politecnico di Torino, prevede la realizzazione e l'installazione di un impianto a *fuel cell* a scala industriale alimentato a biogas in grado di produrre energia elettrica e termica, che sfrutta la tecnologia delle celle a combustibile ad ossidi solidi (SOFC).

L'impianto DEMOSOFC di Collegno (To) (Figura 4-12), gestito da SMAT, è composto da:

- Unità di processamento del biogas: composta da sezione di raffreddamento, rimozione contaminanti e compressione. Il biogas da trattamento acque reflue infatti, seppur più pulito di altri biocombustibili, contiene in tracce composti dello zolfo e silossani (vedi Capitolo 3), che risultano dannosi per le SOFC e vanno opportunamente abbattuti con un adsorbimento su carbone attivo. Anche l'acqua va rimossa tramite condensazione, in modo da garantire l'ottimale funzionamento del sistema.
- Modulo SOFC: composto da tre moduli, ciascuno da 58 kW, per un totale di 174 kW con rendimento elettrico del 53% (www.demosofc.eu). L'energia prodotta copre il 30% del fabbisogno di potenza dell'intero impianto.
- Unità di recupero del calore: il recupero di calore dai gas esausti in uscita dalla SOFC genera una potenza termica di 90 kW con rendimento termico del 30-35% (www.lastampa.it).

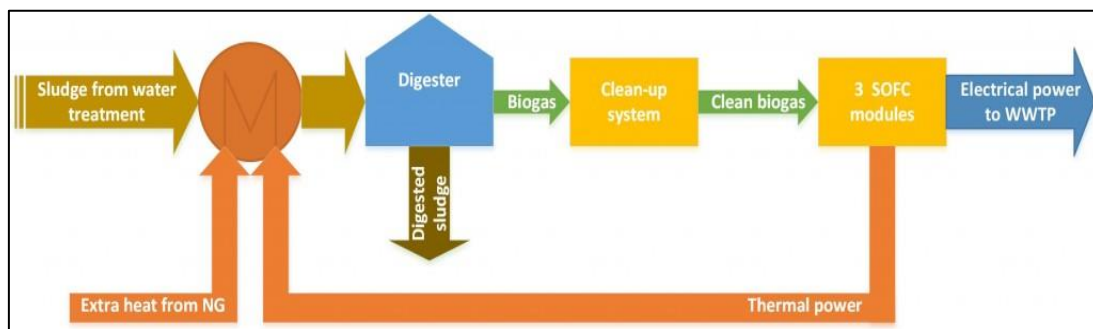


Figura 4-12 Schema della sezione di valorizzazione del biogas nell'impianto DEMOSOFC di Collegno (To)

DEMOSOFC si pone l'obiettivo di portare la tecnologia sviluppata da SOFCOM (progetto del Politecnico di Torino partito nel 2011 e conclusosi nel 2015 patrocinato dalla Commissione Europea) alla scala industriale, fornendo un sistema pronto per la

commercializzazione. Al momento i componenti utilizzati nel processo vengono prodotti principalmente da aziende tedesche, inglesi, italiane, americane e giapponesi, quindi appare evidente il forte interesse industriale su questo nuovo mercato che, grazie anche all'Agenzia europea FCH JU, pone in prima linea la collaborazione tra l'Accademia e l'Industria.

A livello di utilizzo finale, questa specifica applicazione tecnologica trova la sua collocazione principale negli impianti per il trattamento delle acque reflue. Attualmente sono già in funzione degli impianti simili soprattutto in California. Tali impianti però utilizzano gas naturale (principalmente metano) e non biogas considerato fino ad oggi come scarto di questi impianti.

Proprio questo elemento innovativo, unitamente all'aspetto ecologico, rende il progetto DEMOSOFC strategico per l'Europa i cui risultati attesi potranno essere replicabili e facilitare così lo sviluppo ed il consolidamento del settore industriale e scientifico afferente.

Capitolo 5 ANALISI DI SCENARIO

5.1 POTENZIALITÀ CONSIDERATE

Ai fini della valutazione tecnico-economica in esame, si è scelto di considerare tre potenzialità di impianto, che rispecchino la realtà degli impianti di depurazione già esistenti. Tali potenzialità, suddivise idealmente in piccola, media e grande scala, corrispondono a circa 100 mila AE, 400 mila AE e 1 milione AE. Tale definizione è da intendersi rispetto ad impianti dotati di digestione anaerobica.

5.2 MODALITÀ DI VALUTAZIONE DEL METANO PRODOTTO

Per il calcolo del biogas prodotto si esegue una procedura che, a partire da popolazione ipotizzata e da apporti specifici dei principali parametri di interesse (SSV, SST e COD), permetterà attraverso l'analisi delle varie unità funzionali coinvolte nella formazione di fanghi e nel trattamento di questi ultimi, al calcolo della produzione di biogas.

Ipotesi iniziali

Vanno definite in via preliminare la potenzialità di impianto Pop [AE], la dotazione idrica $d.i.$ [l/AE/d], il coefficiente di perdita in rete per utenze civili α_{civ} e gli apporti specifici [g/AE/d]. Si riportano in Tabella 5-1 i valori ipotizzati.

Tabella 5-1 Valori di letteratura dei parametri per la definizione di portata media giornaliera, carichi e concentrazioni in ingresso all'impianto

Parametro		U.M.
α_{civ}	0.8	
Dot. idrica	300	l/AE/d
a_{BOD5}	60	g/AE/d
a_{COD}	110	g/AE/d
a_{SS}	90	g/AE/d
$a_{SS\ SED}$	60	g/AE/d

dove α_{civ} è il coefficiente di perdita in rete per utenze civili e a_{BOD5} , a_{COD} , a_{SS} , e $a_{SS\ SED}$ sono gli apporti specifici di BOD₅, COD, Solidi Sospesi e Solidi Sospesi sedimentabili.

Calcolo della portata media giornaliera, carichi e concentrazioni in ingresso all'impianto

A partire dalla potenzialità di impianto in termini di abitanti equivalenti ipotizzata, dalla dotazione idrica e dal coefficiente di perdita in rete per utenze civili (ricavati dalla letteratura), si procede a calcolare la portata media giornaliera (Q_{24}):

$$Q_{24} = dot.i. \cdot \alpha_{civ} \cdot Pop \quad (30)$$

Si trovano successivamente i carichi [kg/d] e le concentrazioni in ingresso [mg/l]:

$$Carico_{in} = P \cdot a_i \quad (31)$$

$$concentrazione = \frac{Carico}{Q_{24}} \quad (32)$$

Sedimentazione

La sedimentazione ha l'obiettivo di rimuovere i solidi sospesi sedimentabili a valle dei pretrattamenti, riducendo il carico e quindi i consumi delle successive sezioni di trattamento biologico.

Il fango estratto dalla sedimentazione primaria viene definito fango primario, e, in virtù della sua alta putrescibilità, se alimentato (dopo essere adeguatamente ispessito) ad un digestore anaerobico può fornire significativo contributo alla produzione di biogas.

Tutto il materiale che non viene estratto come fango primario prosegue nella filiera di impianto ed entra nella sezione di trattamento biologico.

Tabella 5-2 Intervalli tipici del rendimento di rimozione nella sedimentazione primaria e valore adottato nei calcoli (Bonomo, Trattamenti delle acque reflue, 2008)

	rendimento di rimozione (η)	
	range	valore scelto
BOD 5	25-30	25%
COD	30-35	33%
SS	50-60	55%
SS SED	80-90	90%

In base agli intervalli tipici di rimozione riportati in Tabella 5-2 estratti da letteratura (Bonomo, Trattamenti delle acque reflue, 2008), si è assunto il rendimento sul carico (kg/d) riportato nell'ultima colonna. Si procede poi al calcolo dei carichi rimossi e dei carichi che proseguono alla sezione biologica [kg/d]:

$$\text{Carico rimosso} = \text{Carico}_{in} \cdot \eta \quad (33)$$

$$\text{Carico al biologico} = \text{Carico}_{in} \cdot (1 - \eta) \quad (34)$$

dove η è il rendimento di rimozione delle varie specie in sedimentazione primaria.

Da notare che il *Carico rimosso* [kg/d] di SS SED costituisce la produzione di fango primario dell'impianto.

Processo biologico a fanghi attivi

Il processo biologico a fanghi attivi è predisposto per la degradazione della sostanza organica biodegradabile che funge da substrato per il metabolismo (anabolismo + catabolismo) dei batteri aerobi. Le componenti complesse della materia organica complessa vengono in questo modo trasformate in composti di minori dimensioni e meno pericolosi.

Ai fini della valutazione di biogas prodotto, il dimensionamento della fase biologica ed il calcolo della produzione di fango di supero vengono effettuati in accordo a (Metcalf & Eddy, 2004). Si considera il COD biodegradabile influente alla fase biologica come somma di quello solubile e di quello particolato; si adottano, per la crescita batterica e la velocità di rimozione del substrato organico, valori di massima velocità di crescita (μ_{max}), costante di semi-saturazione del substrato (k_s), e coefficiente di resa cellulare (Y) riferibili al COD biodegradabile solubile, nell'ipotesi che tutto il COD biodegradabile particolato sia completamente solubilizzato.

Considerando un SRT (età del fango) di dimensionamento maggiore di 4 giorni, si possono fare le seguenti ipotesi semplificative:

- fenomeno di idrolisi trascurabile, per cui non viene trattato;
- il COD biodegradabile è equiparabile al COD biodegradabile solubile;

- non vi è COD biodegradabile particolato né nell'effluente né all'interno dei fiocchi di fango attivo, in quanto è stato completamente idrolizzato.

Il dimensionamento avviene seguendo i seguenti step:

- **Frazioni COD influente**

Si comincia dal calcolo del BOD in ingresso al biologico: BOD_{ultimo} , cioè l'ossigeno consumato biologicamente dopo un tempo di circa 20-30 giorni, ricavabile in funzione del BOD_t al generico tempo t precedente (tipicamente si fa riferimento al valore noto di BOD_5 in uscita dalla sedimentazione primaria):

$$BOD_{ultimo} = \frac{BOD_t}{1 - 10^{-kt}} \quad (35)$$

Con $t = 5$ d e la costante $k = 0.1$ d⁻¹ o 0.2 d⁻¹ per reflui grezzi o dopo sedimentazione primaria.

Il COD solubile biodegradabile si ricava a partire dal BOD_{ultimo} considerando il coefficiente di resa cellulare per i batteri eterotrofi $Y_H = 0.45$ g_{SSV}/g_{COD} (crescita lorda di biomassa/COD consumato), $f_d = 0.15$ e un rapporto $COD_{(cellule H)}/SSV_{(cellule H)} = 1.42$:

$$COD_{sol,bio} = BOD_{ultimo} \cdot \frac{1}{1 - 1.42 \cdot f_d \cdot Y_H} \quad (36)$$

L'intervallo tipico di concentrazione di COD solubile non biodegradabile è compreso tra 10 mgCOD/l e 50 mgCOD/l; assunto un valore indicativo di 30 mgCOD/l, si ricava il COD particolato non biodegradabile e, tramite rapporto $COD_{part.,non bio}/SSV_{non bio} = 1.5$, si trova la concentrazione di solidi sospesi volatili (SSV) non biodegradabili nell'influente alla sezione biologica (che per semplicità verrà definita X_I):

$$COD_{part, non bio} = COD - COD_{sol,bio} - COD_{sol, non bio} \quad (37)$$

$$X_I = \frac{COD_{part, non bio}}{1.5}$$

Per una migliore comprensione si riporta in Tabella 5-3 un riassunto delle frazioni di COD e di SS presenti nella vasca biologica a fanghi attivi:

Tabella 5-3 Frazioni di COD e Solidi Sospesi presenti all'interno della vasca biologica

BOD_{ultimo}	BOD in ingresso alla fase biologica	208,3	[mg BOD ₅ /l]
$COD_{sol,bio}$	COD solubile biodegradabile	230,4	[mg COD/l]
$COD_{sol, non bio}$	COD solubile non biodegradabile	30	[mg COD/l]
$COD_{part, non bio}$	COD particolato non biodegradabile	46,7	[mg COD/l]
X_I	SSV non biodegradabili pervenuti in vasca biologica con l'influyente	31,1	[mg SSV/l]

- **Definizione SRT e calcolo del COD solubile biodegradabile in uscita**

A partire da un SRT di 5 giorni, la concentrazione di COD solubile biodegradabile in uscita (S), corrispondente a quella presente all'interno del reattore nell'ipotesi di completa miscelazione, è:

$$S = \frac{K_S(1 + SRT \cdot K_{d,T})}{SRT(\mu_{max,T} - K_{d,T}) - 1} \quad (39)$$

dove K_S è la costante di semi-saturazione del substrato organico (S), pari a 8 mg/l.

Bisogna poi considerare che sia la massima velocità di crescita μ_{max} che la velocità di scomparsa $K_{d,T}$ batteriche sono fortemente dipendenti dalla temperatura e poiché si è deciso di scegliere il valore della temperatura invernale per ragioni di sicurezza, occorre correggere i due parametri. Imposta quindi $T = 12^\circ\text{C}$ e noti i valori di $\mu_{max,20}$, $K_{d,20}$ e dei coefficienti correttivi ($\theta_1=1,04$ e $\theta_2=1,07$), si procede alla correzione dei parametri (risultati riportati in Tabella 5-4)

$$K_{d,T} = K_{d,20} \cdot \theta_1^{(T-20)} \quad (40)$$

$$\mu_{max,T} = \mu_{max,20} \cdot \theta_2^{(T-20)} \quad (41)$$

Tabella 5-4 Valori delle costanti cinetiche nelle condizioni invernali ed estive

	T= 20 °C	T= 12 °C
K_d [d ⁻¹]	0.12	0.09
μ_{max} [d ⁻¹]	6	3.5

- **Quantità di solidi in vasca**

I solidi nel mixed liquor ($V \cdot SST_{ML}$ [kg SST]) sono dati, considerando un rapporto SSV/SST pari a 70%, dalla somma dei solidi sospesi volatili (SSV) e non volatili secondo la formula:

$$(V \cdot SST_{ML}) = (V \cdot SSV_{ML}) + (SST_{in} - SSV_{in})Q_{24} \cdot SRT \quad (42)$$

dove con SST e SSV si intendono le concentrazioni degli stessi.

I solidi sospesi volatili nel mixed liquor ($V \cdot SSV_{ML}$ [kg SSV]) sono dovuti a tre contributi:

- 1) $V \cdot X_{H,ML}$: cellule batteriche attive (espresse in [kg SSV]):

$$(V \cdot X_H) = \frac{Y_H \cdot (S_0 - S) Q_{24} \cdot SRT}{1 + K_d \cdot SRT} \quad (43)$$

con Y_H coefficiente di resa cellulare pari a 0.45 gSSV/gCOD.

- 2) $V \cdot X_{P,ML}$: residuo particolato non biodegradabile del decadimento cellulare (espresso in [kg SSV]):

$$(V \cdot X_P) = f_d \cdot K_d \cdot (V \cdot X_H) \cdot SRT \quad (44)$$

con $f_d = 0.15$.

- 3) $V \cdot X_{I,ML}$: solidi sospesi volatili non biodegradabili già pervenuti in vasca con l'influente (espressi in [kg SSV]):

$$(V \cdot X_{I,ML}) = Q_{24} \cdot X_I \cdot SRT \quad (45)$$

- **Fanghi secondari di supero**

A partire dalla quantità di SSV e SST in vasca si può dedurre la produzione giornaliera di fanghi totale su base secca, espressi in [kgSSV/d] e [kgSST/d]:

$$P_{SSV,ML} = \frac{(V \cdot SSV_{ML})}{SRT} \quad (46)$$

$$P_{SST,ML} = \frac{(V \cdot SST_{ML})}{SRT} \quad (47)$$

L'effettiva produzione di fanghi di supero è pari ai valori precedenti, dedotto il contributo dei solidi uscenti ($C_{SST,e}$ espressi in [kg SST/d]), che vengono calcolati sulla base della formula semplificata:

$$C_{SST,e} = (Q_{24} - Q_S) \cdot SST_e \quad (48)$$

Nel quale si è trascurato il valore di Q_S e si è assunto SST_e pari a 25 mg SST/l (variabile tra 25-30 mg SST/l).

La produzione secca di fango di supero è quindi:

$$C_{SST, \text{ supero}} = P_{SST,ML} - C_{SST,e} \quad (49)$$

Da cui è immediato il calcolo della portata di fango:

$$Q_S = \frac{C_{SST, \text{ supero}}}{X_R} \quad (50)$$

dove X_R rappresenta la concentrazione di SST nel fango di supero, variabile tra 8-10 g SST/l, assunta pari a 9 g SST/l.

Pre-ispessimento

L'ispessimento ha lo scopo di abbattere di qualche punto percentuale l'umidità del fango, ciò implica una riduzione sensibile della portata del fango (anche di quattro volte passando da un tenore di umidità del 99% a 96%), evitando sovraccarichi idraulici

nelle successive fasi di stabilizzazione (aerobica o anaerobica), di condizionamento e disidratazione.

Nel lavoro qui considerato si sceglie per una conformazione tipica di impianti che sfruttano la digestione anaerobica, optando quindi per un pre-ispessimento condotto a gravità.

I pre-ispessitori offrono i seguenti vantaggi:

- Maggiore facilitò e regolarità di esercizio dei sedimentatori primari;
- Contenimento delle superfici dei sedimentatori secondari, grazie ai valori meno restrittivi del flusso solido applicabile;
- Movimentazione di reflui concentrati limitati alla sola linea fanghi e per lunghezze brevi;
- Diminuzione del calore necessario per lo svolgimento di digestione anaerobica.

Quest'ultimo aspetto si rivela essere di particolare interesse per quanto riguarda questo studio, in quanto una maggiore quantità di acqua nei fanghi da trattare anaerobicamente impone un maggior calore da fornire per mantenere i fanghi alla temperatura di esercizio, e quindi maggior porzione di biogas adibita a tale scopo piuttosto che sfruttata per produzione di energia elettrica (con calore recuperato per cogenerazione annesso).

Il pre-ispessimento si può articolare nei seguenti step:

- **Definizione del tenore di umidità e il rapporto SSV/SST dei fanghi in ingresso** al pre-ispessimento e il tenore di umidità in uscita; a questo proposito bisogna operare distintamente: per fanghi primari si assume che a monte del pre-ispessimento abbiano un contenuto di acqua del 95% e che questo scenda al 93% nei fanghi primari ispessiti, il rapporto SSV/SST si assume pari a 70%. Per i fanghi secondari invece il tenore di umidità dei fanghi da ispessire si calcola come

$$\mu = 1 - \frac{X_R}{1000}$$

risultando pari a 99% per tutte le taglie di impianto.

Considerando per i fanghi secondari una perdita di umidità del 4% ottenuta tramite ispessimento dinamico, essi a valle del pre-ispessimento avranno tenore di umidità del 95%. Per il rapporto SSV/SST si procede calcolando il rapporto:

$$SSV/SST = \frac{P_{SSV,ML}}{P_{SST,ML}} \quad (52)$$

Che risulta del 68% per tutte le taglie.

Si riporta in Tabella 5-5 un riassunto di quanto detto circa umidità a monte e a valle del pre-ispessimento e del tenore di volatili per i fanghi primari e secondari.

Tabella 5-5 Tenore di umidità a monte e a valle del pre-ispessimento e percentuale di solidi sospesi volatili per fanghi primari e secondari (valido per tutte le taglie di impianto)

	Fanghi Primari	Fanghi Secondari
μ fanghi	95%	99%
SSV/SST	70%	68%
μ fanghi pre-ispessiti	93%	95%

- **Calcolo portate in peso e volume di fango umido**, previa valutazione del peso specifico del fango umido (da svolgersi per fanghi primari e secondari):

$$\gamma_{f.u.} = \left(\frac{\mu}{\gamma_w} + \frac{(1-\mu)v}{\gamma_{SSV}} + \frac{(1-\mu)(1-v)}{\gamma_{SST}} \right)^{-1} \quad (53)$$

Con $\gamma_{SSV} = 1.05 \text{ t/m}^3$ e $\gamma_{SST} = 2.5 \text{ t/m}^3$, dove γ_w , γ_{SSV} e γ_{SST} sono i pesi specifici dell'acqua, dei solidi sospesi volatili e dei solidi sospesi totali.

Da qui si ottiene la portata in massa di fango umido [t/d]:

$$M_{f.u.isp} = \frac{C_{SST}}{1-\mu} \quad (54)$$

E la portata in volume di fango umido [m^3/d]

$$Q_{f.u.isp} = \frac{M_{f.u.}}{Y_{f.u.}}$$

(55)

- **Calcolo delle portate in peso e volume di fango ispessito**, considerando un'efficienza di cattura del 100% a favore di sicurezza, in modo da garantire il massimo valore di portata di fango ispessito.

Quindi assumendo che il carico di SST resti invariato nel fango ispessito e ripetendo la procedura svolta nel punto precedente si calcolano le portate in peso e volume di fango ispessito.

Digestione anaerobica

La digestione anaerobica è quel processo di stabilizzazione dei fanghi che permette di ridurre il contenuto di sostanze putrescibili e contestualmente anche il volume, ai fini di un possibile riuso o più facile smaltimento dello stesso.

Il processo avviene idealmente in un unico reattore in cui avviene sia la fase anaerobica condotta in condizioni mesofile (temperatura di 34 °C) che la fase di ispessimento per la separazione della fase solida che proseguirà nella linea fanghi da quella liquida (surnatante) che verrà reinviata in testa alla linea acque in quanto carica di solidi sospesi. Il digestore è provvisto in cima di un gasometro, fondamentale per l'accumulo del biogas da mandare poi all'utilizzo e per l'effetto di laminazione nei confronti delle alterazioni nella produzione.

Il calcolo della produzione di metano richiede la definizione di tre parametri: il rapporto COD/SSV presente nei fanghi ispessiti, il rendimento di rimozione del COD in fase di digestione anaerobica η_{COD} e infine la produzione specifica di metano [$\text{Nm}^3 \text{CH}_4/\text{kg COD}$] riferita al COD biodegradato p_{CH_4} . Il rapporto COD/SSV e il rendimento di rimozione del COD assumono valori inferiori nel caso di fanghi secondari in quanto hanno preventivamente subito una fase aerobica a fanghi attivi, che per quanto richieda pochi giorni influisce sulla putrescibilità della materia organica. Di seguito in si riportano i valori assunti per i parametri citati (Tabella 5-6).

	Fanghi Primari	Fanghi Secondari
COD/SSV [kg COD/kg SSV]	1,6	1,42
η rimozione COD	50%	35%
p_{CH_4} [N m ³ CH ₄ /kg COD]	0.32	0.32
SSV/SST	0.7	0.68

Il valore di p_{CH_4} si ricava come visto nel paragrafo 2.5, considerando che la reazione stechiometrica di produzione di metano avvenga in condizioni standard.

Il calcolo della produzione di metano viene idealmente svolto come se le due matrici fossero separate, in modo da facilitare la scelta dei parametri e visualizzare i contributi separati dei fanghi primari e secondari.

A partire dal carico di SST dei fanghi ispessiti si calcola il corrispondente carico in SSV:

$$C_{SSV,isp} = C_{SST,isp} \cdot \left(\frac{SSV}{SST} \right)_{isp} \quad (56)$$

Il rapporto SSV/SST è supposto pari a 0.7 per i fanghi primari, mentre per i fanghi è pari a $P_{SSV,ML}/P_{SST,ML}=0.68$

Il carico di COD in ingresso alla fase anaerobica è quindi:

$$C_{COD,isp} = C_{SSV,isp} \cdot \frac{COD}{SSV} \quad (57)$$

da cui si ricava il carico rimosso di COD:

$$C_{COD\text{ rimosso}} = C_{COD,isp} \cdot \eta_{COD} \quad (58)$$

E infine la produzione di CH₄:

$$P_{CH_4} = C_{COD\text{ rimosso}} \cdot p_{CH_4} \quad (59)$$

Risultati

Seguendo la procedura sopra riportata e utilizzando i dati descritti si procede a riportare i risultati ottenuti.

Le quantità di fanghi primari e secondari (t Fanghi Umidi/d) prodotta ammonta, per ogni taglia di impianto, a quanto riportato in Tabella 5-7 :

Tabella 5-7 Produzione di fanghi primari e secondari per le varie taglie di impianto

	100 mila AE	400 mila AE	1 milione AE	
Fanghi Primari Prodotti	108	432	1.080	t FU/d
Fanghi Secondari Prodotti	356	1.422	3.555	t FU/d

Una volta ispessiti i fanghi al tenore di umidità del 93% per i primari e 95% per i secondari, la quantità di fanghi ispessiti è (Tabella 5-8):

Tabella 5-8 Produzione di fanghi primari e secondari ispessiti per le varie taglie di impianto

	100 mila AE	400 mila AE	1 milione AE	
Fanghi Primari Pre-Ispessiti	77	309	771	t FU/d
Fanghi Secondari Pre-Ispessiti	64	256	640	t FU/d

I fanghi ispessiti andranno in contro al processo anaerobico da cui si otterrà il fango digerito e il biogas il cui contenuto energetico va valorizzato.

Come detto nel capitolo 3, i calcoli per le produzione di metano sono stati svolti mantenendo idealmente separati i fanghi primari e secondari (in virtù del principio di sovrapposizione degli effetti). Nella realtà, il digestore anaerobico è unico e il fango complessivo ispessito ha le seguenti caratteristiche (riportate in Tabella 5-9):

Tabella 5-9 Caratteristiche del fango complessivo ispessito

FANGO COMPLESSIVO ISPESSITO				
	100 mila AE	400 mila AE	1 milione AE	Unità di misura
% SSV/SST	69,3%	69,3%	69,3%	
Perdita umidità durante l'ispessimento	4,2%	4,2%	4,2%	
μ pre-ispessito	93,9%	93,9%	93,9%	
M fanghi umidi tot	141	565	1.411	t FU/d

Continuando a considerare processi separati per fanghi primari e secondari, tramite i dati di Tabella 5-6 si ottiene la quantità di fango digerita in termini di COD (il COD rimosso è direttamente collegato alla produzione di CH₄), riportata in Tabella 5-10

Tabella 5-10 Quantità di COD rimosso in digestione anaerobica per fanghi primari e secondari e per le diverse taglie di impianto

COD rimosso	100 mila AE	400 mila AE	1 milione AE	Unità di misura
Fanghi Primari	3.024	12.096	30.240	kg COD/d
Fanghi Secondari	1.082	4.327	10.817	kg COD/d

A partire dal carico di COD rimosso e dal coefficiente di produzione specifico di metano (Tabella 5-6) si calcola la produzione di CH₄ per i fanghi primari, secondari e totale per le tre potenzialità di impianto considerate, il cui risultato è riportato in Tabella 5-11.

Tabella 5-11 Risultati valutazione metano prodotto per le potenzialità di impianto

	100 mila AE	400 mila AE	1 milione AE	Unità di misura
Produzione di CH ₄ da Fanghi Primari	968	3.871	9.677	Nm ³ /d
Produzione di CH ₄ da Fanghi Secondari	346	1.385	3.462	Nm ³ /d
Produzione di CH ₄ totale	1314	5256	13139	Nm ³ /d

5.3 FABBISOGNO DI CALORE PER LA DIGESTIONE ANAEROBICA

Come descritto nel Capitolo 3, la digestione anaerobica è un processo fortemente dipendente dalla temperatura di processo. In questo studio si è ipotizzato, per tutte le taglie di impianto, che il processo avvenga in condizioni mesofile. Alla luce di ciò è necessario che il liquame all'interno del digestore sia mantenuto alla temperatura ottimale di 34 °C ($T_{processo}$), in modo da garantire il corretto sviluppo della popolazione metanigena.

Risulta quindi necessario fornire calore tramite uno scambiatore di calore. Il modulo base consiste in una coppia di tubi concentrici: il fango scorre nel tubo interno, mentre l'acqua (in controcorrente) scorre nello spazio anulare compreso tra la tubazione esterna e la tubazione interna. Accoppiando in serie più moduli base si ottiene lo scambiatore di calore con la potenzialità complessiva richiesta.

Il fabbisogno di calore (G_{tot}) da fornire tramite lo scambiatore non deve limitarsi al calore necessario per il riscaldamento del fango in ingresso alla temperatura di esercizio (definito G_1), ma deve considerare anche una quota aggiuntiva (G_2) dovuta alle dispersioni termiche del digestore.

- G_1 vale:

$$G_1 = M_{f.u.} \cdot c_{fangho} \cdot (T_{in} - T_{processo}) \quad (60)$$

con $c_{fangho} = 4,18 \text{ kJ/kg/}^\circ\text{C}$, $M_{f.u.}$ la portata massica di fango (complessivo) in ingresso al digestore, $T_{in} = 12^\circ\text{C}$ (temperatura dei reflui in condizioni invernali, cautelative dal punto di vista dei calcoli) e $T_{processo} = 34^\circ\text{C}$.

Per il calcolo di G_2 , si considera che le pareti del digestore siano costituite da 4 strati, la cui composizione dipende dalla tipologia strutturale prescelta (Figura 5-1).

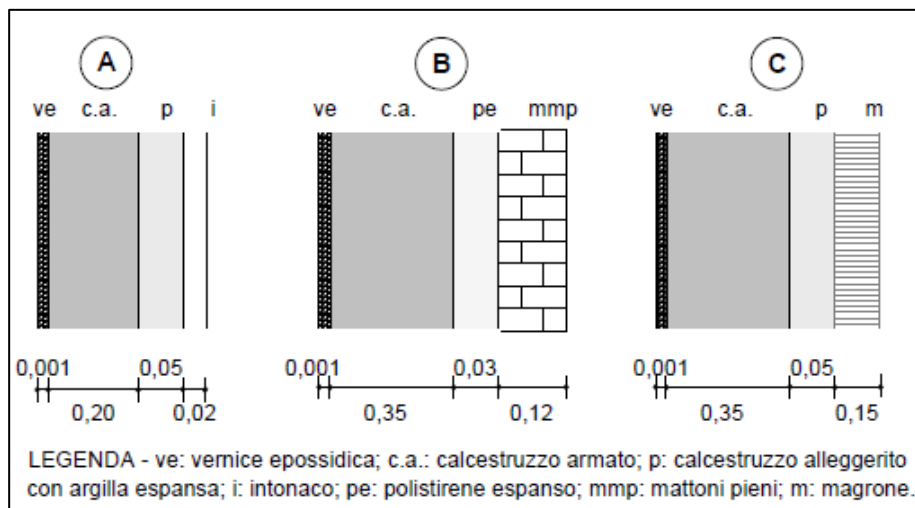


Figura 5-1 Tipologie costruttive per le pareti del digestore

Il motivo di tale variazione risiede nel fatto che il digestore, ipotizzato per semplicità di forma cilindrica, è ipotizzato essere interrato per una parte del proprio volume (circa il 20%, sezione C del digestore in Figura 5-2), mentre la restante parte affiora dal terreno (80% del totale, corrispondente alle zone A e B del digestore in Figura 5-2). Un'ulteriore differenziazione è dovuta al diverso fluido contenuto nel reattore (fango o biogas), ne consegue che la porzione di volume più elevata (circa il 10%, zona A del digestore in Figura 5-2), adibita a gasometro, sia strutturalmente più snella. Per concludere, il volume utile alla digestione anaerobica risulta dalla somma dei volumi della zona B (70% del

totale) e della zona C (20% del totale), raggiungendo complessivamente il 90% del volume totale del reattore .

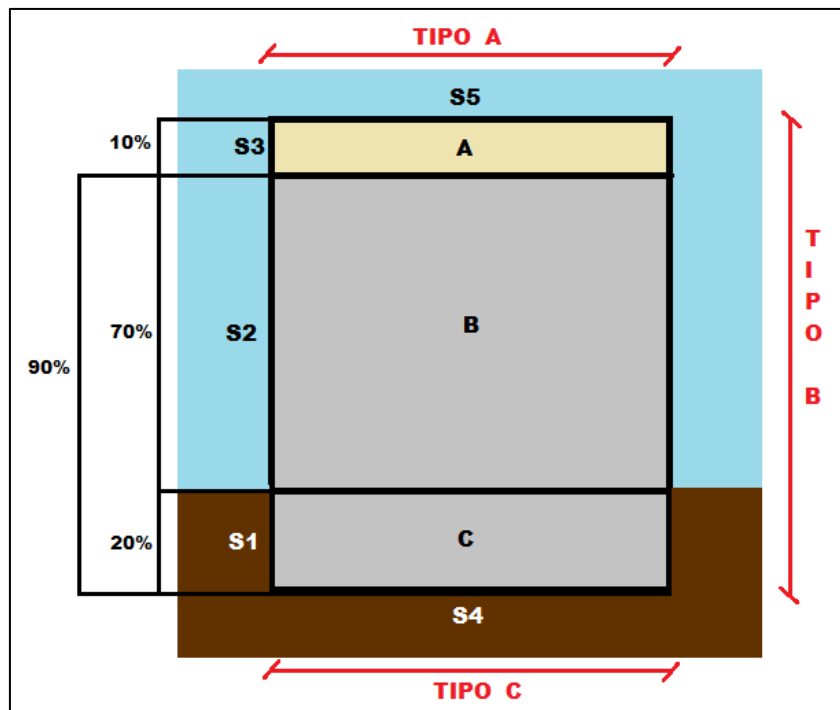


Figura 5-2 Schema semplificato del digestore anaerobico

- G_2 quindi si ricava come somma dei diversi contributi delle sezioni (i) del digestore:

$$G_2 = \sum_i K_i \cdot S_i \cdot (T_{processo} - T_{esterna,i}) \quad (61)$$

Dove S_i è la superficie della porzione di digestore considerata, $T_{esterna,i}$ è la temperatura della matrice esterna al digestore ($T_{terreno} = 2 \text{ °C}$, $T_{aria} = -5 \text{ °C}$), scelta nelle condizioni invernali in via cautelativa.

Il coefficiente di scambio termico K_i tiene conto di:

- Coefficienti di conduzione dei materiali ($k_{c,j}$) che costituiscono la parete;
- Spessori degli strati (d_j) che costituiscono la parete;
- Coefficienti di convezione dei fluidi che lambiscono internamente ed esternamente la parete ($h_{int,i}$ e $h_{est,i}$):

$$K_i = \frac{1}{\frac{1}{h_{int,i}} + \sum_j \frac{d_j}{k_{c,j}} + \frac{1}{h_{est,i}}}$$

(62)

I coefficienti di convezione $h_{int,i}$ e $h_{est,i}$ possono variare in base al fluido presente internamente (fango o biogas) o esternamente (terra o aria) alle pareti del digestore. Si riportano in Tabella 5-12 e in Tabella 5-13 i valori dei coefficienti di convezione e di conduzione.

Tabella 5-12 Coefficienti di convezione

	h_i ($\text{kJ m}^{-2} \text{h}^{-1} \text{°C}^{-1}$)
aria	85
biogas	105
fango	1.250
suolo umido	21

Tabella 5-13 Coefficienti di conduzione

	K_{ci} ($\text{kJ m}^{-1} \text{h}^{-1} \text{°C}^{-1}$)
calcestruzzo magro non armato	4,6
calcestruzzo alleggerito con argilla espansa	1,26
calcestruzzo armato	5,44
mattoni forati	1,17
mattoni pieni	3,14
acciaio (per passi d'uomo)	210
polistirolo espanso	0,14
lana di vetro	0,25
vernice epossidica	1,67
intonaco civile	3,14

Per il calcolo delle diverse superfici del digestore (S_i) bisogna prima calcolare il volume utile del reattore:

$$V_{utile} = \frac{C_{SSV,isp}}{\text{carico}_{vol}} = \frac{V_{utile}}{(1 - 0.1)} \quad (63)$$

dove carico_{vol} (carico volumetrico del reattore anaerobico) è assunto pari a 1.6 kg SSV/m³ (variabile nell'intervallo 1.32-2 kg SSV/m³).

Una volta calcolati i volumi delle tre sezioni del reattore anaerobico si ricava il volume totale:

$$\begin{cases} V_A = \frac{0.1}{(1 - 0.1)} \cdot V_{utile} \\ V_B = \frac{0.7}{(1 - 0.1)} \cdot V_{utile} \\ V_C = \frac{0.2}{(1 - 0.1)} \cdot V_{utile} \end{cases} \quad (64)$$

$$V_{tot} = V_A + V_B + V_C \quad (65)$$

Definito un rapporto H/d tra l'altezza del digestore e il diametro della base circolare pari a 1.7, si calcola il diametro d del digestore:

$$d = \sqrt[3]{4 \cdot \frac{V_{tot}}{\pi \cdot H/d}} \quad (66)$$

da cui è immediato il calcolo delle due basi circolari S_4 e S_5 , pari a $\pi \cdot d^2/4$.

Si procede infine a ricavare le superfici laterali delle tre sezioni (corrispondenti alle tipologie costruttive):

$$\begin{cases} S_1 = 0.2H \cdot \pi \cdot d \\ S_2 = 0.7H \cdot \pi \cdot d \\ S_3 = 0.1H \cdot \pi \cdot d \end{cases} \quad (67)$$

A scopo chiarificativo si riporta in Tabella 5-14 la tipologia costruttiva di ciascuna superficie del digestore considerata.

Tabella 5-14 Tipologia costruttiva delle diverse aree del digestore

Area	Tipologia costruttiva
S1	B
S2	B
S3	B
S4	C
S5	A

Una volta ricavate le superfici laterali tramite le equazioni $G_2 = \sum_i K_i \cdot S_i \cdot (T_{processo} - T_{esterna,i})$ (61(38), si calcola G_2 e infine il fabbisogno di calore :

$$G_{tot} = G_1 + G_2 \quad (68)$$

Risultati

Si provvede ora a riportare in Tabella 5-15 i risultati per le tre taglie di impianto considerate.

Tabella 5-15 Risultati del fabbisogno di calore per le taglie di impianto considerate

	100 mila AE	400 mila AE	1 milione AE	
Produzione totale Q	47.095.905	188.383.620	470.959.050	kJ/d
M fanghi umidi tot	141	565	1.411	t FU/d
Volume totale	4.136	16.546	41.365	m ³
Area S ₁	227	572	1.053	m ²
Area S ₂	794	2.002	3.687	m ²
Area S ₃	113	286	527	m ²
Area S ₄	167	421	775	m ²
Area S ₅	167	421	775	m ²
k _{i,S1}	2,73	2,73	2,73	kJ m-2 h-1 °C-2
k _{i,S2}	3,03	3,03	3,03	kJ m-2 h-1 °C-2
k _{i,S3}	2,95	2,95	2,95	kJ m-2 h-1 °C-2
k _{i,S4}	5,39	5,39	5,39	kJ m-2 h-1 °C-2
k _{i,S5}	9,55	9,55	9,55	kJ m-2 h-1 °C-2
G ₁	12.978.948	51.915.793	129.789.482	kJ/d
G ₂	5.225.312	13.166.961	24.253.750	kJ/d

Il fabbisogno totale di calore per la digestione anaerobica è, riportato in Tabella 5-16.

Tabella 5-16 Fabbisogno totale ed effettivo di calore

	100 mila AE	400 mila AE	1 milione AE	
G _{tot}	18.204.260	65.082.754	154.043.232	kJ/d
G _{effettivo}	20.226.956	72.314.171	171.159.146	kJ/d

Tenendo conto dell'efficienza dello scambiatore di calore, assunta pari a 90%, se ne ricavano i fabbisogni di energia termica effettivi (ultima riga di Tabella 5-16), da confrontare con l'energia termica resa disponibile dai sistemi di sfruttamento energetico previsti vedi Tabella 5-20.

5.4 MODALITA' DI VALUTAZIONE DELLE RESE ENERGETICHE

Ai fini della valutazione se sia conveniente dal punto di vista tecnologico ed economico l'utilizzo delle SOFC nella valorizzazione energetica del biogas, si è scelto di confrontarle, sulla base di valori ricavati da letteratura e da cataloghi di produzione, con le due tecnologie prevalentemente utilizzate: motori cogenerativi e microturbine.

5.4.1 Motori Cogenerativi

I dati di rendimento elettrico, rendimento termico e potenza installata relativi ai motori cogenerativi sono stati recuperati dai cataloghi dei costruttori, in particolare sono state scelte le linee ECOMAX del Gruppo AB, la linea SINCRO e la linea BIOPOWER del gruppo CPL Concordia, le cui schede tecniche sono già state riportate nel Capitolo 3.

I valori sono stati in seguito ordinati in ordine di potenza introdotta crescente, in modo da poter ricavare una correlazione lineare tra potenza introdotta e le potenze elettrica e termica recuperata (Figura 5-3).

Si son così ricavate le leggi di interpolazione lineare che han portato a questi risultati:

- Per la potenza elettrica: $Y = 0.435 \cdot X$
- Per la potenza termica recuperata: $Y = 0.442 \cdot X$

I coefficienti angolari delle linee di interpolazione costituiscono il rendimento medio elettrico e termico, e sono stati utilizzati nella procedura di calcolo di conversione dell'energia del biogas in energia elettrica e in energia termica di recupero.

Occorre precisare che nel grafico le linee di interpolazione della potenza elettrica e della potenza termica recuperata sembrano coincidere, data la vicinanza dei due coefficienti angolari.

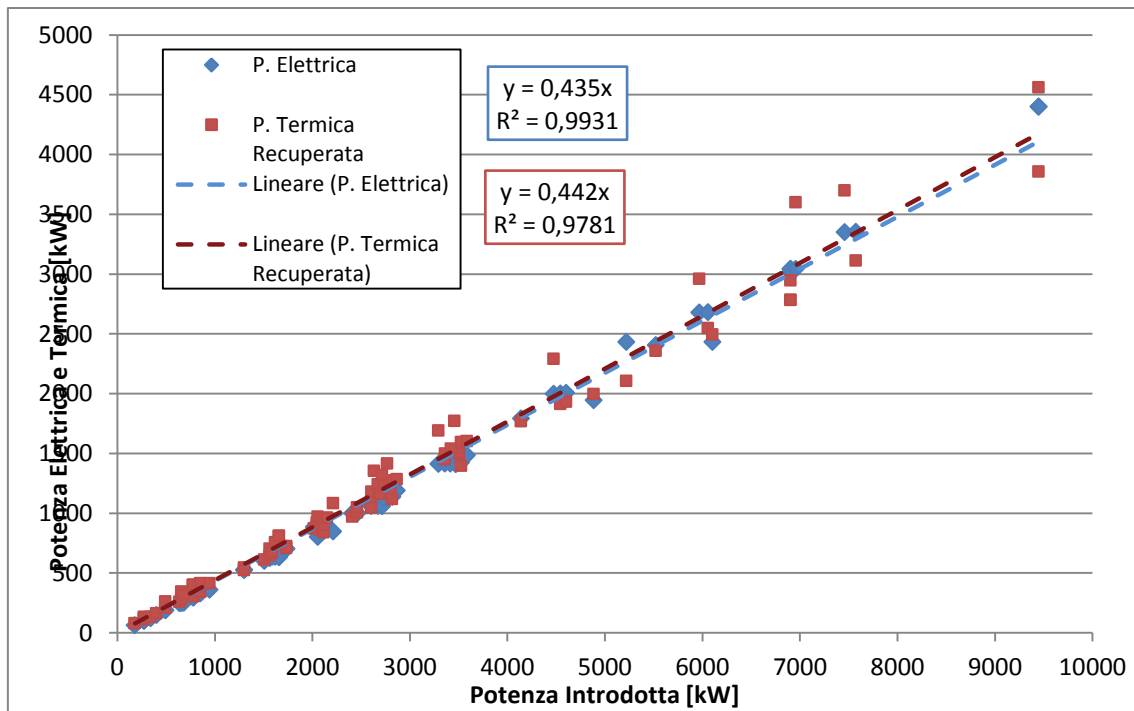


Figura 5-3 Interpolazione lineare della potenza termica recuperata e della potenza elettrica prodotta in funzione della potenza introdotta per i motori cogenerativi

5.4.2 Microturbine

L'approccio visto per i motori cogenerativi è stato riproposto per le microturbine a gas; in questo caso si è ricorso al catalogo della Capston, come già detto nel Capitolo 3, costruttore notevolmente riconosciuto nel settore.

La correlazione lineare di Figura 5-4 mostra i seguenti risultati:

- Per la potenza elettrica: $Y = 0,3298 \cdot X$
- Per la potenza termica recuperata: $Y = 0,4738 \cdot X$

La temperatura a cui viene resa disponibile l'energia termica è quella dei fumi esausti dopo la combustione e il successivo passaggio in microturbina, è quindi compatibile con le richieste di energia termica della digestione anaerobica.

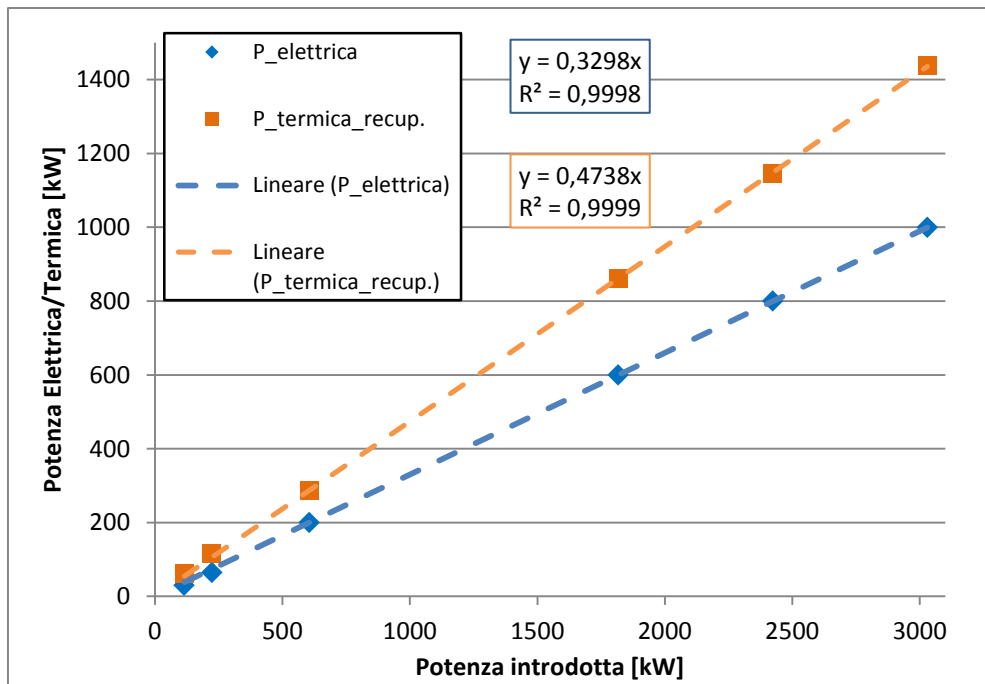


Figura 5-4 Interpolazione lineare per le microturbine della potenza termica recuperata e potenza elettrica prodotta in funzione della potenza introdotta

5.4.3 Fuel Cell (SOFC)

Per quanto riguarda le SOFC, che non sono ancora commercializzate in questo ambito applicativo, ci si è basati su rendimenti tratti dalla letteratura. Ne è emerso che, in riferimento a potenzialità e tipologie adatte al biogas, il rendimento elettrico medio di una SOFC per un sistema semplice (senza abbinamento ad microturbina) sia dell'ordine del 50%-60% (Florio et al., 2008 e Trendewicz & Braun, 2013), mentre quello termico sia circa 36% (Trendewicz & Braun, 2013).

5.4.4 Contenuto Energetico del Metano

A partire dalla produzione di metano ricavata nel paragrafo 5.1, considerando un potere calorifico inferiore del metano (PCI) pari a 35846 kJ/m³ (Bonomo, Trattamenti delle acque reflue, 2008), si ricava il contenuto energetico del metano (Q) secondo la formula:

$$Q = P_{CH_4,tot} * PCI \quad (69)$$

I risultati sono riportati in Tabella 5-17.

Tabella 5-17 Contenuto energetico del metano per le potenzialità di impianto considerate

Contenuto energetico CH ₄	100 mila AE	400 mila AE	1 milione AE	Unità di misura

Fanghi Primari	34.687.457	138.749.829	346.874.573	kJ/d
Fanghi Secondari	12.408.448	49.633.791	124.084.477	kJ/d
Totale	47.095.905	188.383.620	470.959.050	kJ/d

5.4.5 Energia Elettrica Prodotta ed Energia termica Recuperata

In virtù dei rendimenti medi ricavati poco sopra, e ai fini della valutazione economica da svolgere, si è proceduto a calcolare l'energia elettrica ottenibile con le diverse tecnologie studiate per ogni potenzialità di impianto considerata. I risultati sono riportati in Tabella 5-18.

Tabella 5-18 Potenza elettrica ricavata per ogni potenzialità di impianto, in funzione della tecnologia utilizzata

Potenza Elettrica Ricavata	100 mila AE	400 mila AE	1 milione AE	
Motori Cogenerativi	20.486.719	81.946.875	204.867.187	kJ/d
	237	948	2.371	kW
Microturbine	15.532.229	62.128.918	155.322.295	kJ/d
	180	719	1.798	kW
SOFC	23.547.952	94.191.810	235.479.525	kJ/d
	273	1.090	2.725	kW

È importante anche valutare l'entità del recupero termico dallo sfruttamento energetico del biogas per verificare se sia sufficiente a garantire l'auto-sostenimento della digestione anaerobica. Di seguito in Tabella 5-19 si riportano i valori di potenza termica recuperata.

Tabella 5-19 Recupero termico lordo per ogni potenzialità di impianto, in funzione della tecnologia utilizzata

Potenza Termica Recuperata	100 mila AE	400 mila AE	1 milione AE	
Motori Cogenerativi	20.816.390	83.265.560	208.163.900	kJ/d
	241	964	2.409	kW
Microturbine	22.314.040	89.256.159	223.140.398	kJ/d
	258	1.033	2.583	kW
SOFC	16.954.526	67.818.103	169.545.258	kJ/d
	196	785	1.962	kW

Il calore recuperato è da considerarsi "lordo", in quanto c'è da considerare il rendimento dello scambiatore di calore $\eta_{scambiatore} = 90\%$ che provvede a riscaldare il fango.

In caso di calore recuperato in eccesso, si potrà trarne ulteriore guadagno utilizzandolo per fini interni o esportandolo con reti di teleriscaldamento; in caso il calore recuperato non fosse invece sufficiente, si deve provvedere all'acquisto di metano da fonti esterne all'impianto, andando ad intaccare i guadagni economici dalla vendita di energia elettrica.

Di seguito (Tabella 5-20) si riporta la differenza tra l'energia termica disponibile e il fabbisogno energetico effettivo nelle condizioni invernali ed estive. Per il calcolo del calore necessario al riscaldamento del fango e delle perdite nelle condizioni estive, la procedura è la stessa vista nel paragrafo 5.3, con la differenza che la temperatura del fango è di 20 °C, la temperatura esterna è 25 °C e la temperatura del suolo circa 15 °C.

Tabella 5-20 Differenza tra potenza termica recuperata e il fabbisogno termico effettivo , per le taglie di impianto e per le alternative tecnologiche considerate

	100 mila AE		400 mila AE		1 milione AE		
	inverno	estate	inverno	estate	inverno	estate	
Motori Cogenerativi	589.434	9.828.946	10.951.389	41.995.476	37.004.754	107.990.379	kJ/d
	7	114	127	486	428	1.250	kW
Microturbine	2.087.084	11.326.595	16.941.988	47.986.075	51.981.251	122.966.877	kJ/d
	24	131	196	555	602	1.423	kW
SOFC	-3.272.430	5.967.081	-4.496.068	26.548.019	-1.613.888	69.371.737	kJ/d
	-38	69	-52	307	-19	803	kW

Si nota che nelle condizioni estive non si ha mai deficit termico, per cui l'impianto si autososterrebbe qualsiasi sia la taglia di impianto, qualsiasi alternativa tecnologica utilizzata.

Le condizioni invernali invece mostrano una carenza di energia termica recuperata e trasferita ai fanghi per le SOFC, caratterizzate infatti da rendimenti termici inferiori alle altre due tecnologie considerate. Nonostante il trend evidenziato nell'ultima riga di Tabella 5-20, in Tabella 5-21 si può notare come il deficit percentuale di energia termica vada riducendosi con la potenzialità d'impianto, in accordo al concetto di economia di scala che vuole i rendimenti aumentare con la taglia di impianto. Il deficit termico si traduce nella necessità di acquisto di combustibile per sostenere la digestione anaerobica e quindi in un costo di gestione che è stato però trascurato nell'ambito di questo studio in considerazione del fatto che l'analisi svolta si riferisce

alle condizioni invernali più critiche, che potrebbero essere reali solo per pochi giorni all'anno.

Tabella 5-21 Deficit percentuale di energia termica recuperata e trasferita ai fanghi rispetto al fabbisogno termico

	100 mila AE	400 mila AE	1 milione AE
SOFC	-16%	-6%	-1%

5.5 MODALITÀ DI VALUTAZIONE ED ANALISI DEI COSTI DI INVESTIMENTO E GESTIONE DEI RICAVI

L'analisi economica è la fase che conclude questo studio, poiché necessita dei dati calcolati o stimati nelle fasi precedenti. La verifica economica risulta decisiva ai fini della valutazione dell'effettiva convenienza delle SOFC quali nuovo metodo di valorizzazione energetica del biogas da trattamento dei fanghi di depurazione delle acque reflue.

Per verificare la fattibilità economica dell'iniziativa sono state considerate le seguenti voci di costo:

- Costi di investimento, relativi al digestore e alla tecnologia di produzione di elettricità considerata;
- Costi di gestione, relativi alla manutenzione del digestore e della tecnologia di produzione elettrica (nonché alla revisione di quest'ultima) e al salario del personale;
- Ricavi dalla vendita di energia elettrica prodotta (Ritiro Dedicato);
- Ricavi da incentivi sulla produzione di energia elettrica da fonte rinnovabile (Tariffa Incentivante ex Certificati Verdi).

Nei paragrafi a seguire verranno descritte nello specifico le voci di costo e ricavo sopra riportate e le modalità di calcolo del VAN quale indicatore di redditività.

5.5.1 Costi di Investimento

I costi di investimento sono relativi alle opere civili ed elettromeccaniche (pompe, miscelatori ecc.) connessi al digestore anaerobico, oltre che all'acquisto e installazione della tecnologia di produzione elettrica.

Digestore Anaerobico

Secondo (Piccinini, 2008) il prezzo di investimento di un digestore anaerobico varia tra 200 e 750 €/m³ di reattore, range nel quale i valori più bassi sono riferiti ai digestori ad umido, più economici di quelli a secco in termini di costo volumetrico specifico, che però a pari massa di solidi trattati, sono caratterizzati da minori volumi. Nel corso del presente studio, seguendo la prassi in uso negli impianti di depurazione, si ipotizza di lavorare con digestori anaerobici ad umido.

Motori Cogenerativi

Per quanto riguarda i motori cogenerativi, i costi variano con la taglia del motore secondo la curva riportata in Figura 5-5, nell'ambito di uno studio dell'ENEA (Bonfà et Al., 2010).

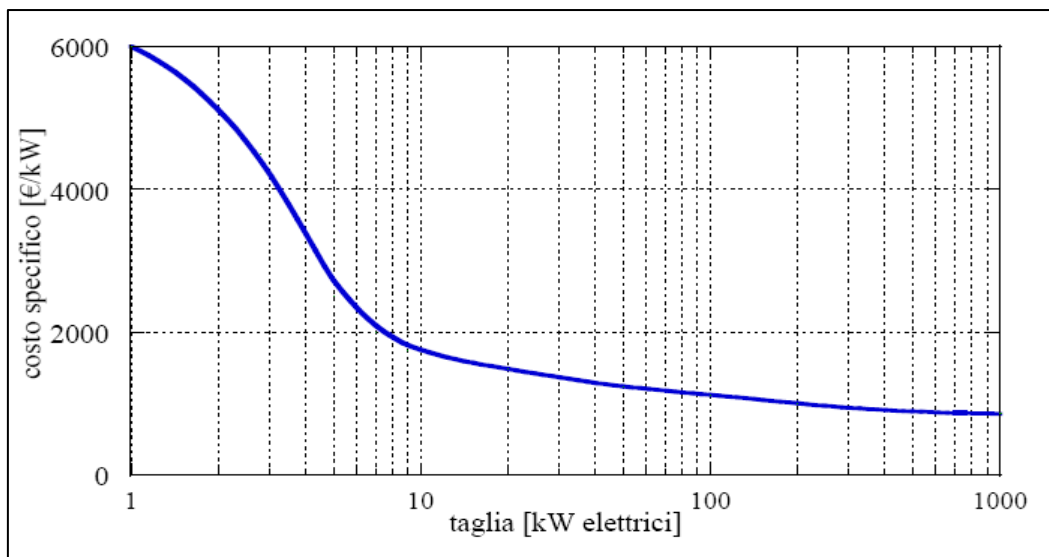


Figura 5-5 Variazione del costo specifico dei motori cogenerativi in funzione della taglia (Bonfà et Al., 2010)

Microturbine

Per i costi di investimento delle microturbine le fonti hanno mostrato variabilità nei dati:

- Il variare del costo capitale di investimento (senza recuperatore di calore) secondo il Dipartimento di Energetica, Termofluidodinamica applicata e Condizionamenti ambientali (D.E.TE.C.) dell'Università degli studi di Napoli Federico II (Calise et Al., 2005), è riportato in Tabella 5-22.

Tabella 5-22 Costo capitale di investimento microturbine senza recuperatore di calore secondo (Calise et Al., 2005)

Taglia	30	70	80	100	kW
Costo Capitale di Investimento	2057	1557	1553	1433	€/kW

Essendo le microturbine costruite anche per taglie di 200, 400, 600, 800 e 1000 kW, per poter completare la serie a partire dai dati disponibili si è calcolata una linea di tendenza che risultasse il più vicina possibile curva di Figura 5-5, col tipico andamento a coda dovuto dell'economia di scala. Il risultato è stato:

$$y = 5677,9 \cdot x^{-0,299} \quad (70)$$

dove y è il costo capitale di investimento senza recuperatore di calore (€/kW) e x la potenza della microturbina (kW).

- Secondo (Armanasco, 2008) il costo capitale di investimento senza recuperatore di calore per le microturbine di taglia compresa tra 30 e 200 kW varia nel range 1800-1200 €/kW, con i valori maggiori corrispondenti alle taglie inferiori. Come nel caso della fonte precedente si è provveduto a ricavare una linea di tendenza la cui formulazione è risultata

$$y = 3723,7 \cdot x^{-0,214} \quad (71)$$

dove y è il costo capitale di investimento senza recuperatore di calore (€/kW) e x la potenza della microturbina (kW).

- Secondo il CNA Energia (CNA) l'investimento per il solo package varia in un range di 800-1100 €/kW per microturbine di taglia compresa tra 30 e 400 kW; la linea di tendenza (Figura 5-6) risulta data dalla:

$$y = 1671,1 \cdot x^{-0,123} \quad (72)$$

dove y è il costo capitale di investimento (€/kW) e x la potenza della microturbina (kW).

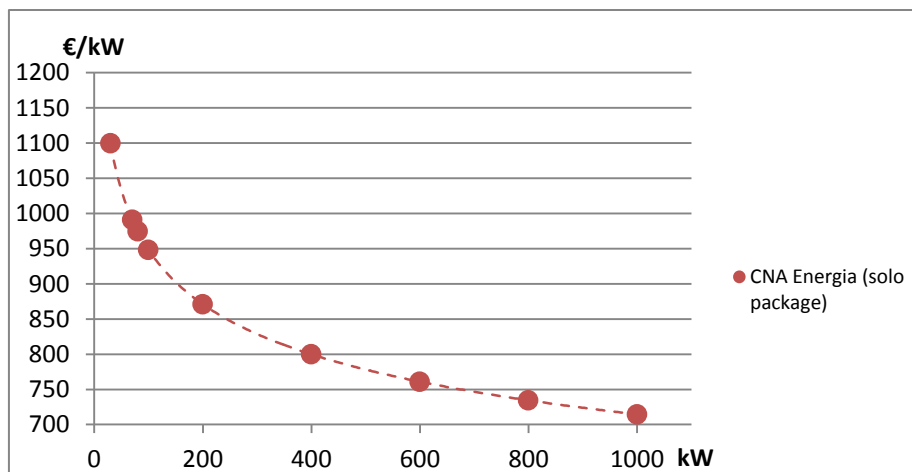


Figura 5-6 Curva ricostruita del costo capitale di investimento, per il solo package, delle microturbine secondo la fonte (CNA Energia)

- Secondo (Bua, 2008) e (Bartolo, 2010) il costo di investimento senza recuperatore ha una media di 1100 €/kW rispettivamente nel range di potenza 30-100 kW e 30-400 kW. Non essendoci dati a sufficienza, nel caso di queste due fonti non si è calcolata la line di tendenza.
- Il costo capitale di investimento con recuperatore di calore secondo il D.E.TE.C. è invece riportato in Tabella 5-23

Tabella 5-23 Costo capitale di investimento microturbine con recuperatore di calore secondo il D.E.TE.C., anno accademico 2012-2013

Taglia	30	70	80	100	kW
Costo Capitale di Investimento	2396	1756	1751	1608	€/kW

Come in precedenza si può ricavare una linea di tendenza:

$$y = 7293,7 \cdot x^{-0,329}$$

(73)

Con le curve di investimento ricostruite, è stato possibile quindi colmare i dati mancanti per tutte le taglie di microturbina.

A partire dai dati D.E.TE.C. ricostruiti si è ricavato il rapporto tra costi di investimento senza recuperatore e con recuperatore, il cui valore è riportato in Tabella 5-24:

Tabella 5-24 Rapporto tra costi di investimento senza e con recuperatore, per tutte le taglie di microturbine commercializzate

Taglia (kW)	30	70	80	100	200	400	600	800	1000
	0,858	0,887	0,887	0,891	0,913	0,932	0,944	0,952	0,958

Sfruttando tale rapporto si è potuto ricostruire anche per la fonte (Armanasco, 2008) il costo capitale di investimento con recuperatore.

Nelle seguenti Figura 5-7 e Figura 5-8 si riportano le curve di tendenza dei costi di investimento senza e con recuperatore.

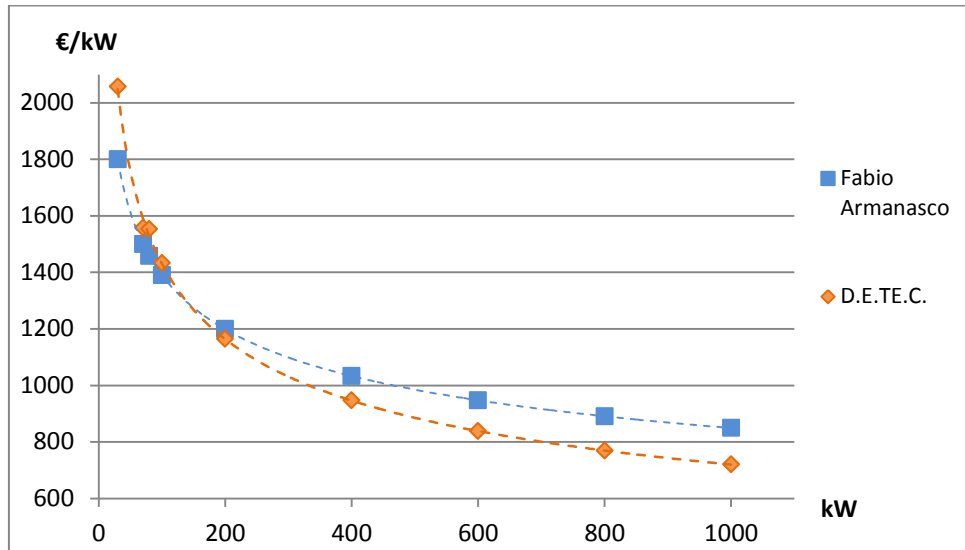


Figura 5-7 Curve ricostruite del costo capitale di investimento, senza recuperatore, delle microturbine secondo le fonti (Armanasco, 2008; D.E.TE.C., A.A. 2012-2013)

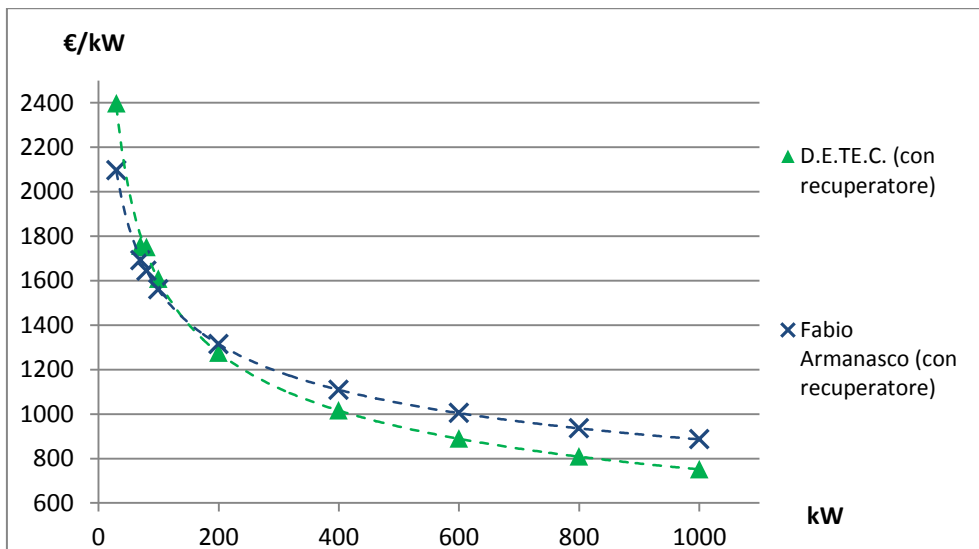


Figura 5-8 Curve ricostruite del costo capitale di investimento, con recuperatore, delle microturbine secondo le fonti (Armanasco, 2008; D.E.TE.C., A.A. 2012-2013)

Si noti che i costi delle microturbine con recuperatore di calore sono più alti rispetto alla conformazione che ne è priva; l'entità di questa differenza di costo va da circa 16.5% per le taglie inferiori, fino a circa 4,4% per le taglie maggiori, in accordo col principio di economia di scala. Ai fini di questo lavoro, e quindi per massimizzare il rendimento cogenerativo in seno agli impianti di depurazione acque reflue si è scelto di considerare le microturbine dotate di recuperatore di calore. A questo scopo, a partire dalle curve di Figura 5-8, si è calcolata una curva media di equazione:

$$y = 5914,6 \cdot x^{-0,286} \quad (74)$$

dove y è il costo di investimento e x la taglia del motore.

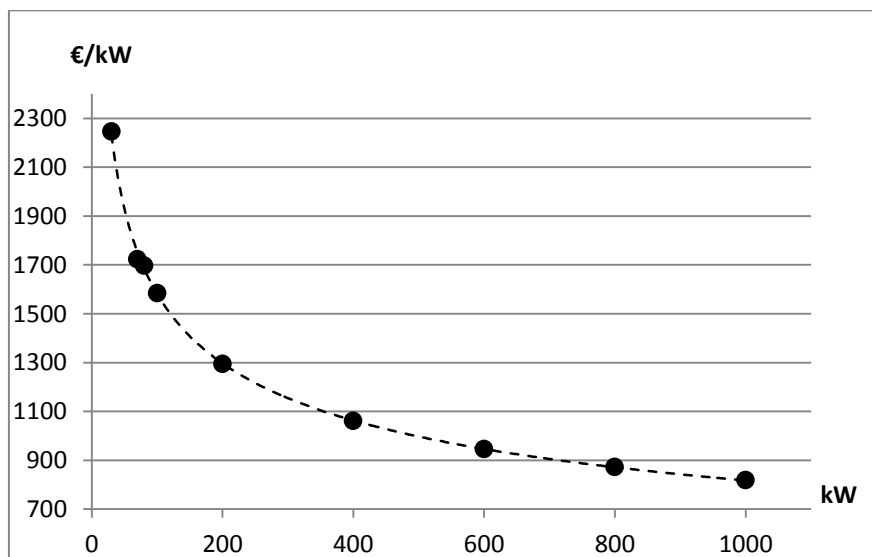


Figura 5-9 Costo capitale medio di investimento microturbine con recuperatore

SOFC

Le celle a combustibile sono ancora in fase di studio e per ora il loro impiego quale tecnologia di valorizzazione energetica del biogas da trattamento fanghi è limitato alla scala pilota. Per questo motivo risulta difficoltoso stimare costi di investimento e manutenzione che siano rappresentativi di una possibile applicazione commerciale.

Da letteratura (Bocci et Al., 2015) si può assumere come costo medio di investimento un valore pari a 5000 €/kW. Ad un maggior grado di dettaglio (Trendewicz & Braun, 2013) si possono dividere le SOFC in piccola (circa 100-350 kW), media (circa 1500-

2800 kW) e grande scala (3000-6000 kW) con i relativi costi di investimento, riportati in Tabella 5-25:

Tabella 5-25 Costo di investimento per SOFC secondo (Trendewicz & Braun, 2013)

Taglia	100	300	1500	2800	6000	kW
investimento	4688	5077	3439	3373	3148	€/kW

A partire da questi dati si è calcolata una linea di tendenza esponenziale (Figura 5-13), la cui equazione risulta:

$$y = 8734.7 \cdot x^{-0,118} \quad (75)$$

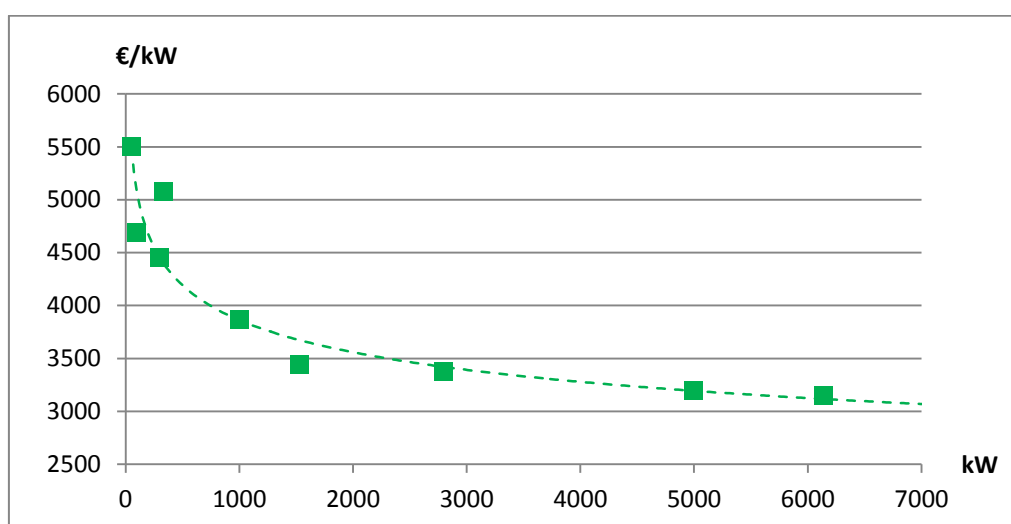


Figura 5-10 Linea di tendenza del costo di investimento delle SOFC a partire dai dati di letteratura (Trendewicz & Braun, 2013)

Il costo di investimento delle SOFC diminuirà in proporzione al grado di diffusione di questi sistemi, per effetto dell'economia di scala. Per arrivare ad una condizione di concorrenza con le tecnologie convenzionali i costi specifici dovranno avvicinarsi a quelli dei motori e delle microturbine, scendendo in un intervallo tra 1000-1500 €/kW nella fase iniziale di commercializzazione. Con lo sviluppo tecnologico ipotizzato per il futuro, secondo (Ronchetti, 2009) i costi di investimento specifici potranno raggiungere valori a regime dell'ordine di 400-750 €/kW, decretando una definitiva perdita di interesse per gli altri sistemi.

I costi di investimento stimati in base a queste curve sono riportati più avanti in Tabella 5-30 e Tabella 5-31.

5.5.2 Costi di Gestione

I costi di gestione comprendono i costi di manutenzione ordinaria e straordinaria, nonché i costi relativi al personale.

5.5.2.1 Costi di manutenzione ordinaria

I costi di manutenzione ordinaria sono relativi alle normali operazioni da svolgersi per mantenere efficiente il manufatto o la tecnologia di valorizzazione del biogas, hanno un intervallo di realizzazione più frequente (tipicamente annuale) e oneri economici più bassi rispetto alle operazioni di manutenzione straordinaria.

Digestore anaerobico

I costi di manutenzione dell'impianto si aggirano tra 1% del costo di investimento (Romanello, 2014) e 2.5% dello stesso (Salima, 2016).

Motori Cogenerativi

I dati trovati in letteratura circa i costi di manutenzione ordinaria dei motori cogenerativi sono risultati variabili, schematizzati in Tabella 5-26:

Tabella 5-26 Costi di manutenzione da letteratura per motori cogenerativi

Fonte	Costo di manutenzione (€/kWh)	Range di Potenza (kW)
D.E.TE.C. A.A. 2012-2013	0,015	Circa 1000
Bonfà et Al., 2010	0,008-0,025	5-10000
Armanasco, 2008	0,012-0,03	1-5000
CNA Energia	0,007-0,02	5-5000
Bua, A.A. 2007-2008	0,009	Circa 5000
Confindustria Monza	0,012-0,016	40-8000

Dove i valori maggiori sono da riferirsi alle taglie inferiori.

Riordinando per taglia di motore i dati così ricavati, ed effettuando la media per le taglie in cui risultassero molteplici valori, si ottiene la curva riportata in Figura 5-11, che mostra una linea di tendenza con equazione:

$$y = 0,0281 \cdot x^{-0,117}$$

(76)

Dove y è il costo di manutenzione e x la taglia del motore.

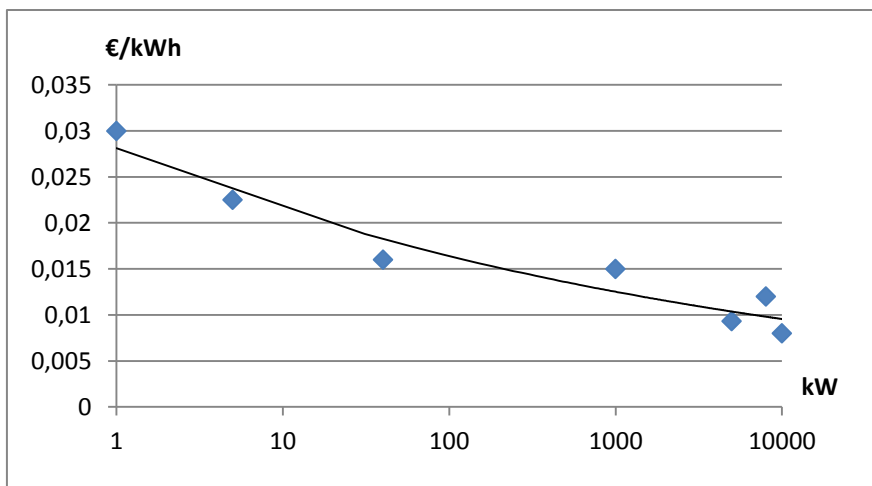


Figura 5-11 Curva dei costi di manutenzione medi dei motori cogenerativi a partire dai dati di letteratura

Microturbine

Nel caso delle microturbine le problematiche viste per il costo di investimento si sono rivelate anche per il costo di manutenzione. A partire dalle stesse fonti (Tabella 5-27) si è seguito la medesima procedura adottata per i costi di investimento: per ogni fonte si è ricavata la curva di tendenza (Figura 5-12).

Tabella 5-27 Costi di manutenzione da letteratura per microturbine e relative linee di tendenza

Fonte	Costo di manutenzione (€/kWh)	Range di Potenza (kW)	Linea di Tendenza
D.E.TE.C. A.A. 2012-2013	0,018-0,012	30-100	$Y=0,0494x^{-0,301}$
Armanasco, 2008	0,014-0,01	30-200	$Y=0,0256x^{-0,177}$
CNA Energia	0,01-0,005	30-400	$Y=0,0248x^{-0,268}$
Bartolo	0,015-0,01	30-400	$Y=0,0255x^{-0,157}$

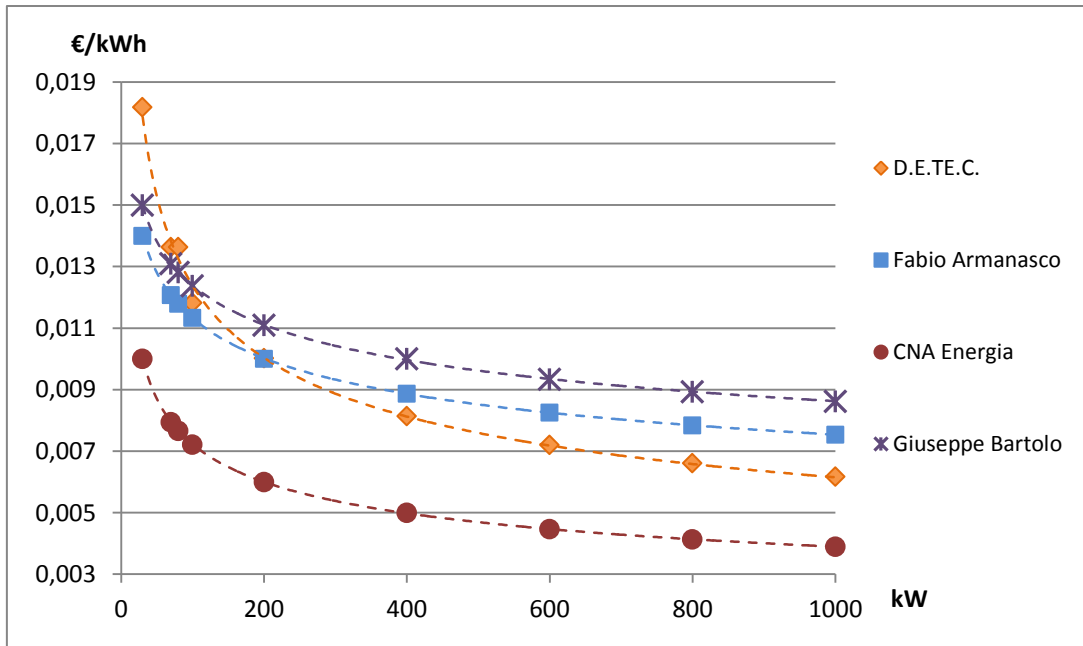


Figura 5-12 Curve ricostruite del costo di manutenzione ordinaria delle microturbine secondo le fonti di Tabella 5-27

Infine si è calcolata la media per ogni taglia ricostruendo una curva di tendenza media, riportata in Figura 5-13, la cui equazione è:

$$y = 0,0299 \cdot x^{-0,22}$$

(77)

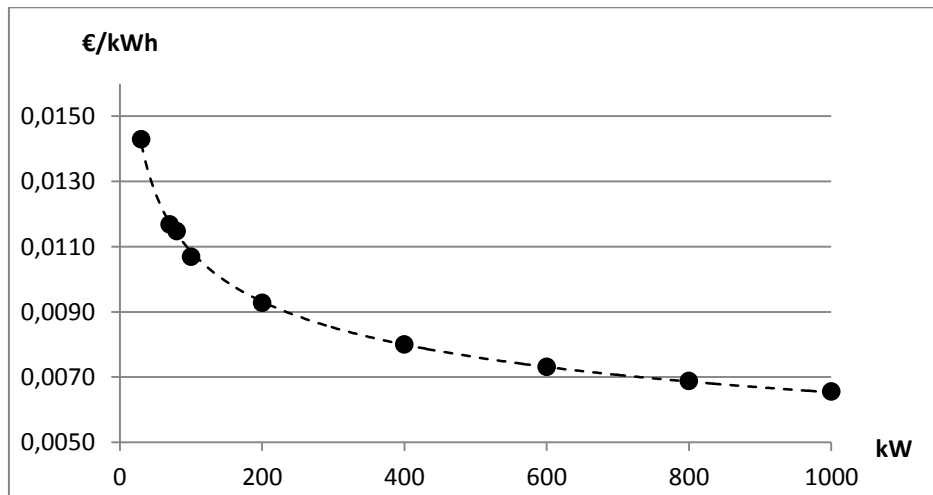


Figura 5-13 Curva dei costi di manutenzione media delle microturbine a partire dalle curve ricostruite per le diverse fonti

SOFC

Secondo quanto riportato da (Trendewicz & Braun, 2013), i costi di manutenzione per SOFC di piccola, media e grande taglia sono riportati in Tabella 5-28, da cui si ricava la linea di tendenza (Figura 5-14) di equazione:

$$y = 0,0397 \cdot x^{-0,18}$$

(78)

Tabella 5-28 Costo di manutenzione ordinaria per SOFC secondo (Trendewicz & Braun, 2013)

Taglia	100	300	1500	6000	kW
manutenzione	0,017	0,014	0,011	0,008	€/kWh

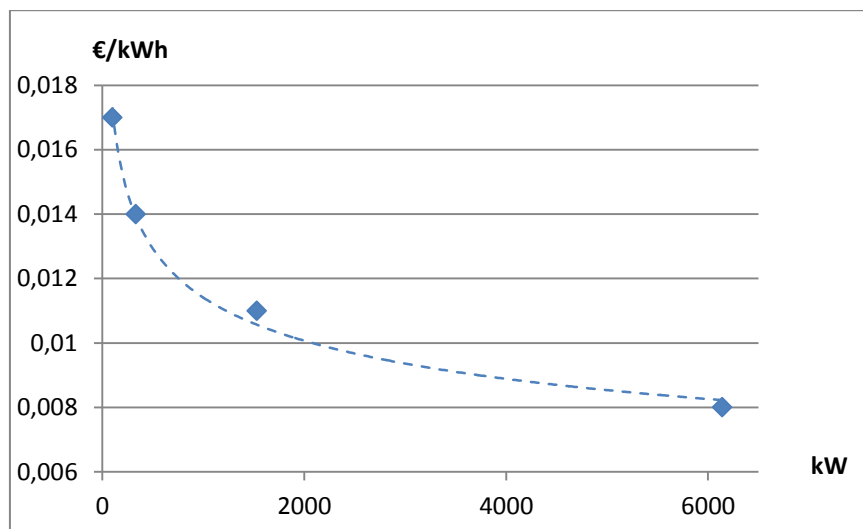


Figura 5-14 Linea di tendenza del costo di manutenzione ordinaria delle SOFC a partire dai dati di letteratura (Trendewicz & Braun, 2013)

I costi di manutenzione ordinaria stimati in base a queste curve sono riportati più avanti in Tabella 5-30 e Tabella 5-31.

5.5.2.2 Costi di manutenzione straordinaria

I costi di manutenzione straordinaria hanno cadenza variabile da tecnologia a tecnologia; essi si rendono necessari per ripristinare le condizioni di massima operatività della macchina, in modo tale da non inficiare eccessivamente il rendimento ed evitare l'acquisto di un macchinario ex novo. Gli intervalli di manutenzione straordinari per le alternative di sfruttamento energetico del biogas sono riportate in Tabella 5-29, con l'ipotesi di utilizzo per 8000 ore/anno.

Tabella 5-29 Intervalli di manutenzione straordinaria per le alternative di valorizzazione energetica del biogas

Motori Cogenerativi	48.000 ore	CNA Energia
Microturbine	60.000 ore	CNA Energia
SOFC	5 anni	Trendewicz & Braun, 2013

Motori Cogenerativi

Le lavorazioni di manutenzione straordinaria per motori cogenerativi consistono nella sostituzione di parti importanti: testa motore, alternatore, componenti elettronici, sistemi di iniezione. Secondo (Salima, 2006) il costo di manutenzione straordinaria è circa 1.05 volte il costo di manutenzione ordinaria del motore, che corrisponde al 65% del costo di investimento.

Microturbine

La componente più suscettibile ad usura nelle microturbine è il rigeneratore (o recuperatore), cioè lo scambiatore che sfruttando i gas caldi in uscita preriscalda l'aria compressa; alle alte temperature, il metallo è soggetto a fenomeni di scorrimento viscoso ed ossidazione, che causano rotture e perdite strutturali, riducendo velocemente l'efficienza e la vita del rigeneratore. Per tali motivi esso necessita di essere sostituito ad intervalli regolari (Tabella 5-29).

Leghe speciali o recuperatori di materiale ceramico saranno necessari per aumentare le temperature di ingresso nel rigeneratore in modo d'aumentare l'efficienza del ciclo termodinamico.

Non solo il rigeneratore, ma anche il combustore, il compressore e la turbina rotante, costituiscono altre parti vulnerabili del sistema. Tutti questi organi incidono circa per il 55% sul costo totale di investimento, e necessitano quindi di essere sostituiti durante la manutenzione straordinaria.

SOFC

Anche per le SOFC si rende necessaria una revisione in cui vengano sostituite le componenti più delicate. In questo caso la parte da sostituire è lo *stack*, cioè la serie di singole celle impilate una in serie all'altra. I costi di acquisto e installazione di uno *stack* variano tra 1300 e 130 €/kW, con i valori maggiori per le taglie minori. Ipotizzando

come nei casi precedenti un andamento di carattere esponenziale, la linea di tendenza assume forma:

$$y = 125189 \cdot x^{-0,788} \quad (79)$$

Dove con x si intende la potenza installata e con y il costo di investimento.

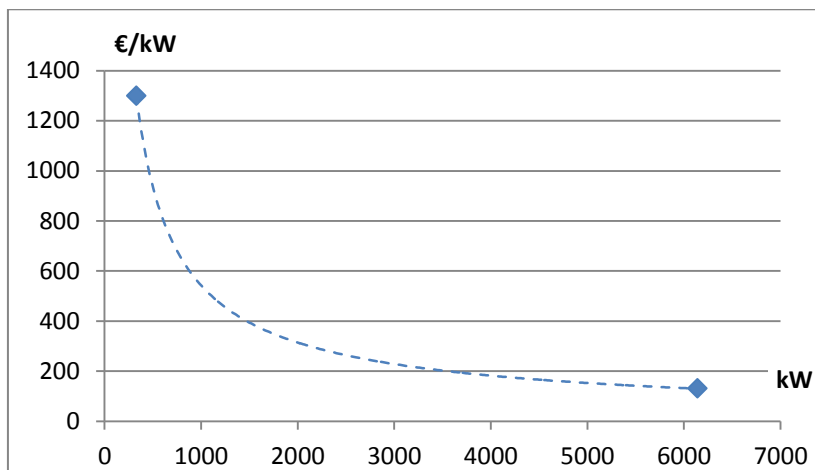


Figura 5-15 Linea di tendenza per i costi di sostituzione dello stack

I costi di manutenzione straordinaria stimati in base a queste curve sono riportati più avanti in Tabella 5-30 e Tabella 5-31.

Quadro riassuntivo dei costi di investimento e manutenzione

I costi di investimento e di manutenzione annui del digestore per le taglie di impianto considerate sono riportate in Tabella 5-30.

Tabella 5-30 Costi di investimento iniziali e manutenzione annui del digestore anaerobico in unzione della potenzialità di impianto

	Investimento [€]	Manutenzione [€/anno]
100 mila AE	1.034.125	20.682
400 mila AE	4.136.499	62.047
1 milione AE	10.341.248	103.412

In Tabella 5-31 si riporta il quadro dei costi di investimento, manutenzione e revisione annui delle varie alternative di valorizzazione energetica del biogas in funzione della potenzialità di impianto.

Tabella 5-31 Costi di investimento iniziali, manutenzione e revisione annui delle alternative tecnologiche in funzione della potenzialità di impianto

		Motori Cogenerativi	Microturbine	SOFC	
100 mila AE	Investimento	247.500	293.040	1.481.118	€
	Manutenzione	32.255	17.432	38.016	€/anno
	Revisione	160.875	161.172	419.484	€/anno
400 mila AE	Investimento	850.000	793.410	4.382.848	€
	Manutenzione	109.701	51.500	108.758	€/anno
	Revisione	552.500	436.376	552.512	€/anno
1 milione AE	Investimento	1.996.150	1.516.600	10.129.541	€
	Manutenzione	238.087	106.171	244.886	€/anno
	Revisione	1.297.498	834.130	683.464	€/anno

5.5.2.3 Costi del personale

L'impianto richiede la presenza di personale specializzato per un monitoraggio del corretto funzionamento del processo di digestione e della tecnologia di valorizzazione energetica del biogas per un impegno di 1 uomo/anno con stipendio ipotizzato di 10 €/h.

Moltiplicando lo stipendio orario del personale per 8 ore/giorno e 365 giorni, si ottiene un salario annuale di 35.000 € da inserire nella voce costi nel calcolo del flusso di cassa

5.5.3 Ricavi

I ricavi derivano dalla vendita di energia elettrica al mercato. I proventi hanno duplice forma: il ritiro dedicato (vendita dell'energia elettrica immessa in rete) e la tariffa incentivante che va a sostituire il meccanismo dei Certificati Verdi a partire dal 2016 come previsto dal Decreto Ministeriale 6 Luglio 2013.

5.5.3.1 Ritiro Dedicato

Il ritiro dedicato è una modalità semplificata a disposizione dei produttori per la vendita dell'energia elettrica immessa in rete, in alternativa ai contratti bilaterali o alla vendita diretta in borsa. Consiste nella cessione dell'energia elettrica immessa in rete al Gestore dei Servizi Energetici – GSE S.p.A. (GSE), che provvede a remunerarla, corrispondendo al produttore un prezzo per ogni kWh ritirato.

Nella Tabella 5-32 sono riportati i prezzi minimi garantiti per gli impianti idroelettrici di potenza nominale media annua fino a 1 MW e per gli impianti alimentati dalle altre fonti rinnovabili di potenza nominale elettrica fino a 1 MW di cui all'articolo 7.5 (del. AEEG 280/07). Per gli obiettivi di questo studio la voce di interesse è quindi "biogas da fermentatori anaerobici", per un corrispettivo di 92,5 €/MWh di energia prodotta e venduta. Il GSE si arroga un onere di 0,005 €/kWh ritirato come compenso per il servizio svolto.

Tabella 5-32 Prezzi minimi garantiti per l'anno 2015 (www.autorita.energia.it)

Prezzi minimi garantiti per l'anno 2015		
Fonte	Quantità di energia elettrica ritirata su base annua	Prezzo minimo garantito (valore vigente per l'anno 2015)
		[€/MWh]
<i>Biogas da fermentatori anaerobici, biomasse solide e biomasse liquide</i>	fino a 2.000.000 kWh	92,5
<i>Biogas da discarica</i>	fino a 1.500.000 kWh	49,0
<i>Eolica</i>	fino a 1.500.000 kWh	49,0
<i>Solare fotovoltaico</i>	fino a 1.500.000 kWh	39,0
<i>Idrica</i>	fino a 250.000 kWh	153,5
	oltre 250.000 kWh e fino a 500.000 kWh	105,6
	oltre 500.000 kWh e fino a 1.000.000 kWh	66,6
	oltre 1.000.000 kWh e fino a 1.500.000 kWh	57,7
<i>Geotermica</i>	fino a 1.500.000 kWh	51,3
<i>Fonti diverse dalle altre</i>	fino a 1.500.000 kWh	39,0

Nel caso in cui l'energia da vendere superasse la soglia di Tabella 5-32, la parte in esubero viene venduta al prezzo di cessione dell'energia elettrica definito annualmente dall'Autorità per l'Energia Elettrica, il Gas e il Sistema Idrico (AEEGSI) (vedi paragrafo successivo).

5.5.3.2 Tariffa Incentivante (ex Certificati Verdi)

Il Decreto ministeriale 6 Luglio 2012 prevede che dal 2016 il meccanismo dei Certificati Verdi venga sostituito da un nuova forma di incentivo. I soggetti aventi già maturato il diritto ai CV conservano il beneficio per il restante periodo agevolato. Il nuovo meccanismo garantisce il pagamento di una tariffa da parte del GSE aggiuntiva ai ricavi derivanti dalla valorizzazione dell'energia, che può avvenire tramite ritiro dedicato o tramite ricorso al Mercato Libero da parte dell'operatore.

L'incentivo, anche detto tariffa incentivante, viene così calcolato:

$$I = k \cdot (180 - Re) \cdot 0,78$$

(80)

L'incentivo (I) è dunque commisurato al prodotto tra il coefficiente (k) e la differenza tra il valore di riferimento di un CV (180 euro per MWh) ed il prezzo di cessione dell'energia (Re); il tutto moltiplicato per 0,78.

In merito a tale formula occorre fare alcune precisazioni:

- Il coefficiente *k* è pari a 1 per gli impianti entrati in funzione entro il 31 dicembre 2007. Dopo questa data, *k* assume differenti valori a seconda del tipo di fonte rinnovabile utilizzata (Tabella 5-33). Nel caso di questo studio il parametro *k* assume il valore 0,8.

Tabella 5-33 Valori del parametro k in funzione della fonte rinnovabile utilizzata

Fonte	K
Eolica	1
Geotermica	0,9
Idraulica	1
Rifiuti biodegradabili, biomasse diverse da quelle al punto successivo	1,3
Biomassa e biogas prodotti da attività agricola, allevamento e forestale da filiera corta	1,8
Gas di discarica e gas residuati da processi di depurazione e biogas diversi da quello al punto precedente	0,8

Il parametro *Re* rappresenta il prezzo di cessione dell'energia elettrica definito annualmente dall'Autorità per l'Energia Elettrica, il Gas e il Sistema Idrico (AEEGSI) sulla base delle condizioni economiche registrate sul mercato l'anno precedente. La Deliberazione 28 Gennaio 2016 del AEEGSI attesta che il prezzo di cessione dell'energia elettrica registrato per l'anno 2015 è di 51,69 €/MWh.

Quadro riassuntivo dei ricavi

Per dare uno sguardo ai soli ricavi, si riportano in Figura 5-16 i ricavi annuali totali (Ritiro dedicato + Tariffa Incentivante) delle tre tecnologie considerate. Si nota come per la piccola scala di impianto la SOFC risulti inferiore ai motori cogenerativi, per

superarla invece alle scale di impianto media e grande. Le microturbine, dati i più bassi rendimenti elettrici invece, si mantengono ad un livello di ricavo più basso rispetto alle altre due alternative.

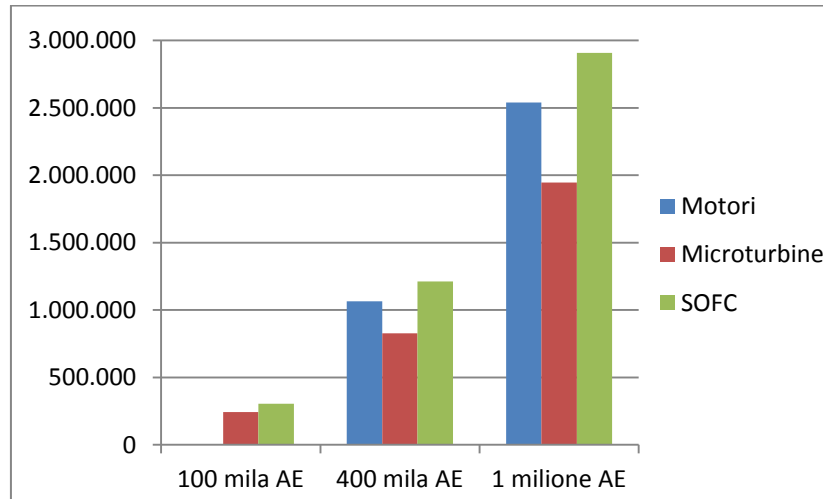


Figura 5-16 Ricavi annuali complessivi per le tre tecnologie considerate, in funzione della potenzialità di impianto

5.6 RISULTATI ANALISI ECONOMICA

Ai fini dell'analisi economica si è scelto di valutare il VAN (Valore Attuale Netto), il TIR (Tasso Interno di Rendimento) e il PBT (Payback Time).

5.6.1 NPV o VAN

Il NPV (*Net Present Value*) o VAN (Valore Attuale Netto) risulta essere il metodo più affidabile ed idoneo a valutare la convenienza economico-finanziaria di diverse alternative di investimento. Tramite il NPV si può definire il valore di una serie di flussi di cassa attualizzati al tempo zero tramite un opportuno fattore (tasso di interesse). Si assume l'economicità dell'investimento nel caso in cui il NPV risulti positivo.

Il NPV si calcola tramite la formula:

$$NPV = \sum_{t=0}^n NFC_{att,t} - \text{investimento iniziale} \quad (81)$$

dove n rappresenta la vita di progetto dell'impianto e $NFC_{att,t}$ è il flusso di cassa netto attualizzato dell'anno t :

$$NFC_{att,t} = \frac{NFC_t}{(1 + t.i.)^t} \quad (82)$$

dove $t.i.$ rappresenta il tasso di interesse per le immobilizzazioni, pari a 5% (Bonfà et Al.) e NFC_i rappresenta il flusso di cassa dell'anno i (ricavi – costi) al netto di ammortamenti e imposte, la cui aliquota è pari a 31,4%.

Le quote di ammortamento, calcolate supponendo rateizzazione costante, sono relative a:

- Opere civili, il cui contributo è pari al 70% dell'investimento del digestore, per un tempo di vita di 20 anni;
- Parti elettromeccaniche del digestore, il cui contributo è pari al 30% dell'investimento del digestore, per un tempo di vita di 15 anni;
- Sistema di valorizzazione energetica del biogas, per il quale si considera il tempo di vita visto in Tabella 5-29.

Una panoramica dell'andamento dei Flussi di Cassa cumulati in funzione del tempo si può osservare nelle Figura 5-17, Figura 5-18 e Figura 5-19.

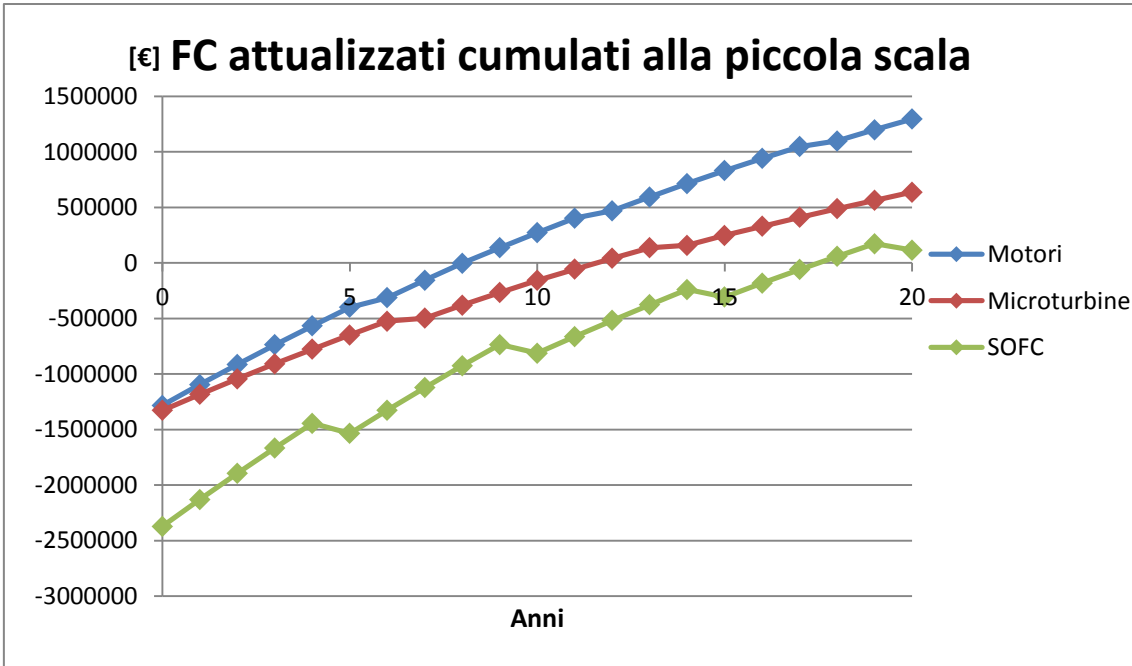


Figura 5-17 Flussi di Cassa attualizzati e cumulati per le diverse alternative tecnologiche alla piccola scala di impianto

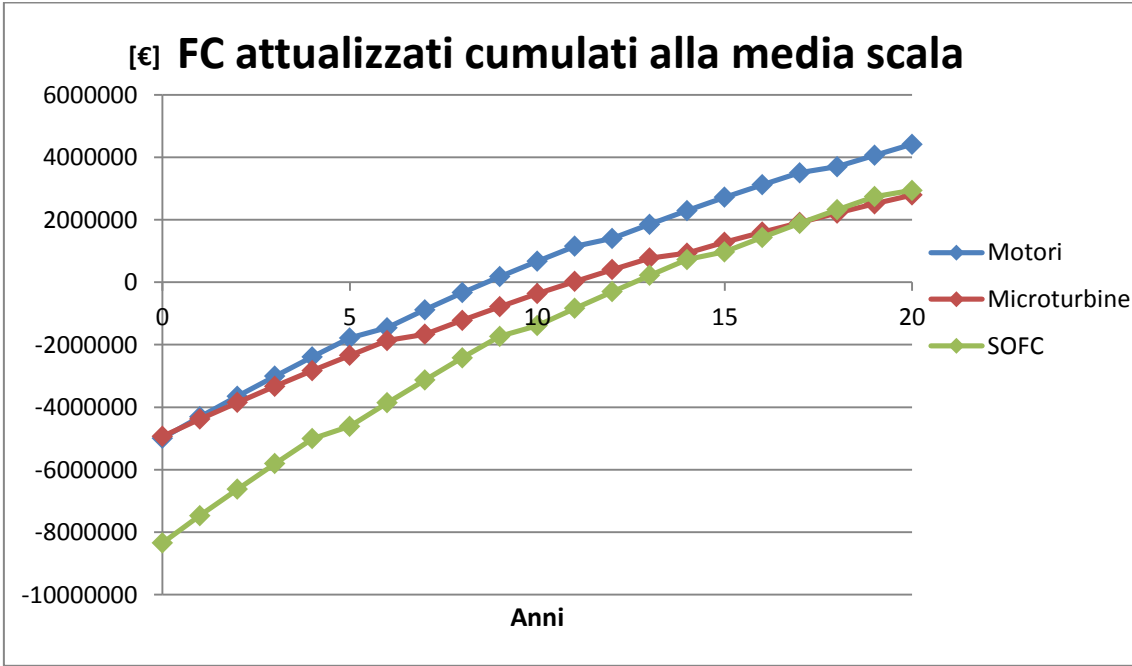


Figura 5-18 Flussi di Cassa attualizzati e cumulati per le diverse alternative tecnologiche alla media scala di impianto

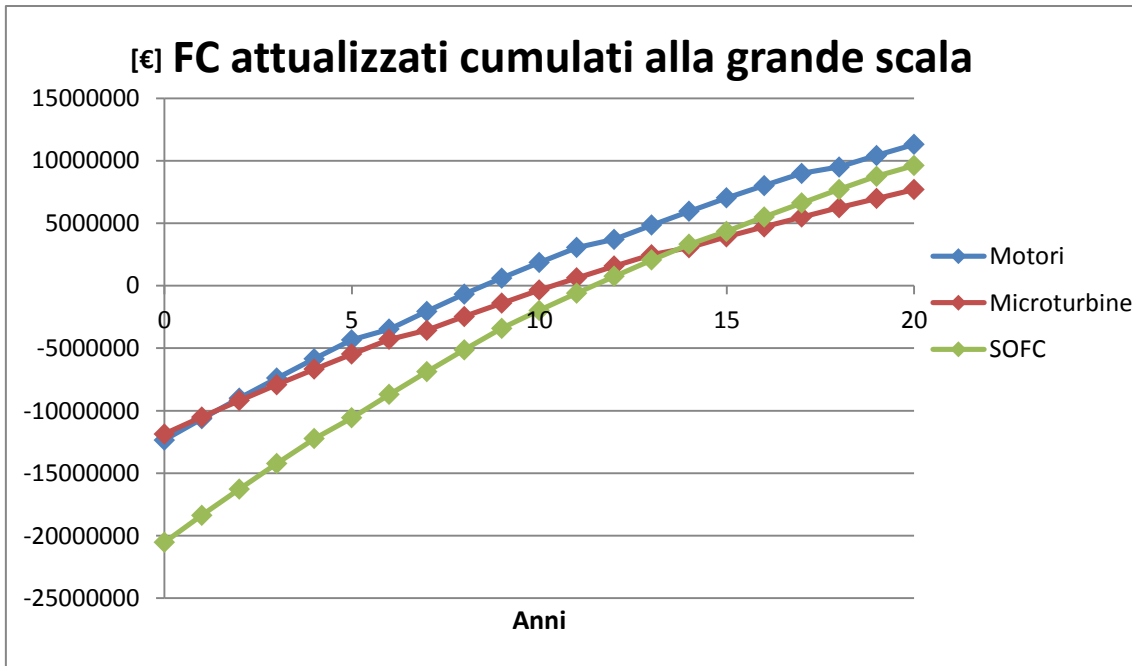


Figura 5-19 Flussi di Cassa attualizzati e cumulati per le diverse alternative tecnologiche alla grande scala di impianto

I risultati del calcolo del VAN per le potenzialità di impianto e le alternative tecnologiche è riportato in Figura 5-20.

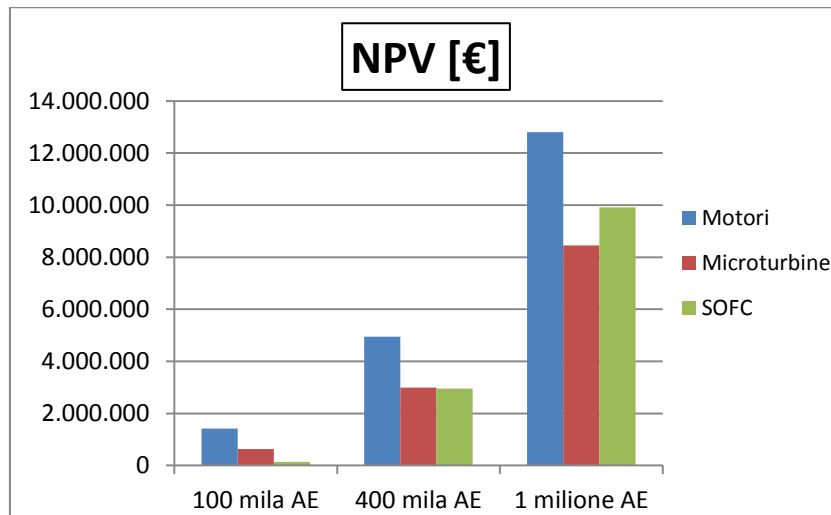


Figura 5-20 Risultati del NPV per gli scenari ipotizzati

Dal grafico si evince una convenienza dei motori cogenerativi a tutte le scale di impianto. A media scala si può evidenziare la paragonabilità tra SOFC e microturbine. A grande scala invece il NPV delle SOFC supera nettamente le microturbine, per quanto i motori cogenerativi restino avvantaggiati

5.6.2 IRR

Il IRR (*Internal Rate of Return*) o TIR (Tasso Interno di Rendimento), può essere definito come il tasso di attualizzazione che azzerava il NPV di progetto. Il IRR costituisce un ulteriore criterio decisionale, in quanto si accetta un investimento che presenti IRR maggiore del tasso di interesse (soglia minima di rendimento), che si ricorda essere del 5%.

Si calcola risolvendo rispetto a IRR l'equazione del NPV posto pari a zero:

$$NPV = \sum_{t=1}^n \frac{FC_t}{(1 + IRR)^t} = 0 \quad (83)$$

I risultati del calcolo del IRR per le potenzialità di impianto e le alternative tecnologiche è riportato in Figura 5-21.

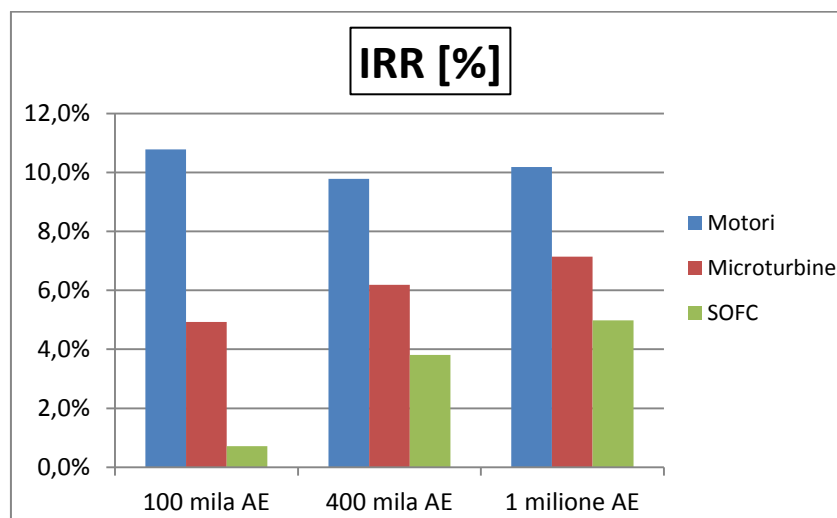


Figura 5-21 Risultati del calcolo del IRR per gli scenari ipotizzati

Confrontato con il tasso di interesse, e risultando notevolmente superiore ad esso, il IRR evidenzia l'applicabilità dell'investire nei motori cogenerativi a tutte le taglie di impianto. Lo stesso vale per le microturbine, per quanto il IRR di quest'ultime risulti inferiore a quello dei motori cogenerativi. Per quanto riguarda le SOFC invece, esse mostrano un IRR inferiore al 5% per la piccola e media taglia, arrivando a risultare applicabili solo per la grande taglia di impianto.

56.3 PBT

Il *Payback Time* indica in quanto tempo si rientra dell'investimento. Si valuta a partire dai flussi di cassa attualizzati cumulati e determinando quanti anni passano prima che diventino positivi.

I risultati del calcolo del PBT per le potenzialità di impianto e le alternative tecnologiche è riportato in Figura 5-22.

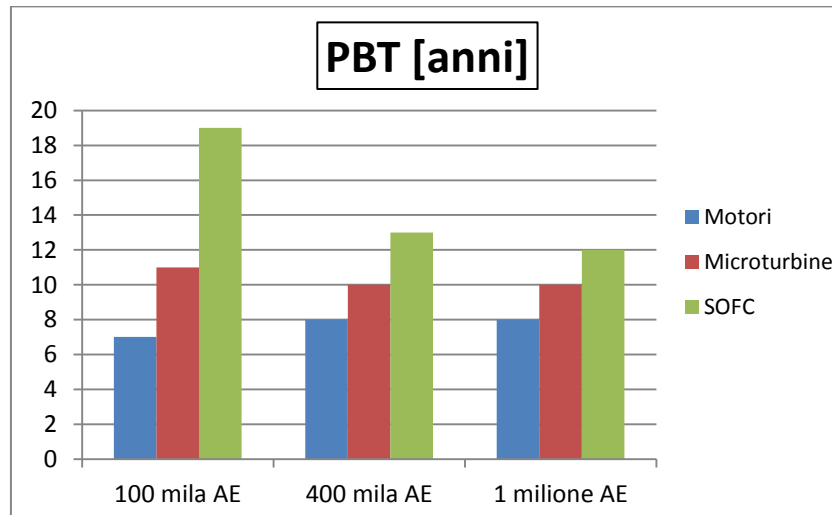


Figura 5-22 Risultati del calcolo del PBT per gli scenari ipotizzati

In tutti i casi i motori cogenerativi (PBT di 7/8 anni) risultano vantaggiosi, in quanto permettono di rientrare prima dell'investimento effettuato. Il vantaggio rispetto alle microturbine (PBT di 10/11 anni) decresce con la taglia di impianto da quattro anni a due.

Le SOFC partono molto svantaggiate a causa dei notevoli costi di investimento e manutenzione, con un PBT alla piccola taglia di 19 anni; esso va riducendosi fino a 12 anni nel caso della grande taglia di impianto riducendo il gap che le separa da motori cogenerativi (nove anni) e microturbine (dieci anni).

Capitolo 6 CONCLUSIONI

Al netto dei tre criteri decisionali scelti, ne risulta la convenienza tecnologica dei motori endotermici, per i quali è preponderante il fattore esperienza. Essi sono infatti i tradizionali metodi di sfruttamento energetico del biogas e perciò godono di commercializzazione ed esperienza di lunga data. Aggiungendo la possibilità di lavorare in cogenerazione, il loro rendimento è stato aumentato e questo li rende l'alternativa tecnologica ancora più sfruttata.

Le microturbine dimostrano di poter competere solo per la piccola-media scala con i motori cogenerativi grazie ai loro punti di forza: bassi oneri di manutenzione e possibilità di sfruttarne la modularità. Non sono da non considerare anche i vantaggi relativi al basso peso e alle piccole dimensioni, che ne fanno una tecnologia particolarmente adatta alla micro-cogenerazione. Va anche aggiunto che il rendimento termico medio delle microturbine è più alto rispetto ai motori cogenerativi: 47,48% contro 44,2% (paragrafo 0), che ne consente un maggior recupero termico e la possibilità di vendere l'energia termica recuperata. Essendo una tecnologia ancora piuttosto "giovane", la ricerca ha ancora margini per aumentare il rendimento elettrico e anche i costi di investimento potrebbero diminuire, portando le microturbine allo stesso livello di convenienza dei motori.

Le SOFC, la cui applicabilità è l'analisi di questo lavoro, dimostrano di essere ancora allo stato embrionale per quanto riguarda la loro applicazione in impianti di valorizzazione del biogas. Sebbene i ricavi (Figura 5-16) siano preponderanti rispetto alle altre due tecnologie, e il calcolo del NPV, mostri che sono già in grado di poter competere coi motori cogenerativi alla grande scala di impianto, esse mostrano IRR e inferiori alle altre tecnologie e tempi di rientro dell'investimento superiori.

Per quanto il rendimento elettrico medio risulti il più alto tra le tre alternative tecnologiche considerate, al netto dei costi di investimento e manutenzione è ancora lunga la strada per rendere le SOFC convenienti dal punto di vista commerciale. Da analisi di letteratura (Brocco et Al, 2014) i costi di investimento delle SOFC dovrebbero scendere intorno a 1000-1500 €/kW per un effettiva convenienza della tecnologia.

Si aggiunga il fatto che il rendimento di recupero termico non è ancora sufficientemente ampio da garantire alla digestione anaerobica di autosostenersi nelle condizioni invernali (Tabella 5-21), per quanto all'aumentare della taglia di impianto il deficit di energia termica vada riducendosi. Ciò rende necessario l'acquisto di metano nei mesi invernali per sopperire al fabbisogno termico del processo anaerobico o lo sfruttamento di parte del biogas prodotto sottraendolo dal sistema di produzione di energia elettrica.

In attesa che la ricerca migliori ulteriormente le performance delle SOFC, e che i costi di investimento e manutenzione calino, aprendo la strada ad un'effettiva commercializzazione a grande scala di questo sistema, è possibile seguire un'ulteriore via di sfruttamento di questo sistema: è infatti possibile accoppiare una SOFC ad una microturbina (Figura 6-1).

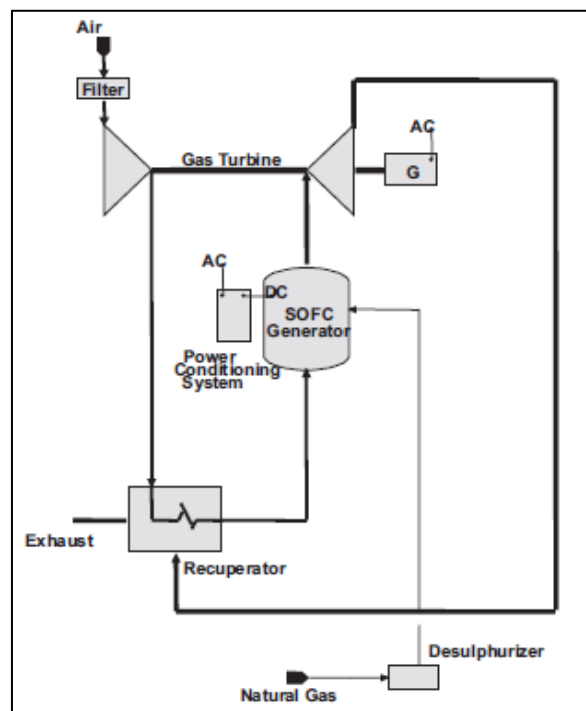


Figura 6-1 Schema di un impianto ibrido SOFC e microturbina a gas

L'esaurimento in uscita dallo stack SOFC, ad alta temperatura (circa 800 °C) e quindi ad alto contenuto entalpico, viene espanso in turbina, la quale genera energia elettrica aggiuntiva e contemporaneamente trascina il compressore che comprime l'aria in ingresso allo stack, alla pressione di circa 3 atm, necessaria per il funzionamento del

modulo elettrochimico. Prima di entrare nel generatore elettrochimico, aria e gas naturale vengono preriscaldati sfruttando i gas di scarico (ancora caldi) della turbina che a valle della sezione di preriscaldamento conservano una temperatura di 200 °C sufficiente per eventuale produzione di acqua calda. La pratica consente un incremento delle prestazioni del modulo SOFC (il funzionamento a 3 atm consente un incremento del 10% dell'efficienza del modulo rispetto ad un funzionamento a pressione atmosferica), con rendimenti elettrici che raggiungono e superano il 60% (Hassman, 2001), nonché un incremento dell'efficienza globale del sistema dovuta ad uno spinto recupero del contenuto entalpico dell'esausto dello *stack*.

Bibliografia

- Angelidaki, I. (2002). *Anaerobic biodegradability of macropollutants*.
- Armanasco, F. (2008). *Cogenerazione: Tecnologie a confronto*.
- Artigianato), C. (. (s.d.). *Schede informative sulle tecnologie energetiche pulite*.
- Bandera, M., & Bocchetti, A. (2013-2014). *Tesi: RECUPERO TERMICO DA UN IMPIANTO A BIOGAS: Modellizzazione e studio di fattibilità di due applicazioni tecnologiche*.
- Bartolo, G. (2010). *Tesi: Cogenerazione su piccola scala*.
- Batstone, D., Keller, J., Angelidaki, I., Kalyuzhnyi, S., Pavlostathis, S., Rozzi, A., et al. (2002). *Anaerobis Digestion Model No. 1*.
- Bazzoffi, M., & D'Aniello, M. (2012). *Cenni sulla produzione di energia con recupero di biogas da digestione anaerobica*.
- Bekraoui, S. (2016). *Tesi: Valutazioni economiche di scenari di recupero di energia e proteine da siero di caseificazione*.
- Bonfà, F., Caruso, G., De Santoli, I., & Lo Basso, G. (2010). *Studio di un esempio dimostrativo di impiego di tecnologie*.
- Bonomo, L. (2008). *Trattamenti delle acque reflue*.
- Bonomo, L. (2008). *Trattamenti delle acque reflue*.
- Boon, F. (1994). *Influence of pH, high volatile fatty acid concentration and partial hydrogen pressure on the hydrolysis*.
- Bua, F. (2007). *Impianti di produzione e distribuzione dell'energia*.
- Buratti, C., Barbanera, M., & Fantozzi, F. (s.d.). *Studio di fattibilità di un impianto di digestione anaerobica nel Comune di Castiglione del Lago*.
- Ceriani, M. (2014-2015). *Tesi: Analisi di modello di SOFC alimentate con gas di sintesi*.
- Cremonesi, A. (2010-2011). *Tesi: Analisi della filiera italiana del biogas per la produzione di energia elettrica: modelli di business e strategie competitive*.
- Dell'Orto, F., & Lazaroni, E. (2014-2015). *Tesi: Analisi sperimentale e di modello di IT-SOFC per applicazioni con gas di sintesi e biogas*.
- Di Campi, A. (2013-2014). *Tesi: Set-up of a high temperature test station for solid oxide fuel cells*.
- Dipartimento di Energetica, T. a. (A.A. 2012/2013). *Cogenerazione e trigenerazione: dai principi generali alle applicazioni*.
- Eastman, J., & Ferguson, J. (1981). *Solubilization of particulate organic carbon during the acide phase of anaerobic digestion*.

- Florio, G., Fragiaco, P., & Pellegrino, F. (2008). *Celle a combustibile: lo stato dell'arte*.
- Florio, M., Finzi, U., Genco, M., Levarlet, F., Maffii, S., & Tracogna, A. (2003). *Guida all'analisi costi-benefici dei progetti di investimento*.
- Fornero, E. (s.d.). *Motori endotermici*.
- Gaban, M. (2010-2011). *Tesi: Celle a combustibile ad ossidi solidi: stato dell'arte e prospettive*.
- Gujer, W., & Zehnder, A. (1983). *Conversion Processes in anaerobic digestion*.
- Heydari, A., & Askarzadeh, A. (2016). *Techno-economic analysis of a PV/biomass/fuel cell energy system considering different fuel cell system initial capital costs*.
- Hobson, P. (1987). *A model of some aspects of microbial degradation of particulate substrate*.
- Larminie, J., & Dicks, A. (2003). *Fuel cell systems explained*.
- Longhi, L. (2015). *STUDIO DI FATTIBILITA': Valorizzazione del biogas prodotto dai digestori anaerobici dell'impianto di depurazione di Merone (CO)*.
- Malpei, F. (1997). *Digestione Anaerobica. Manuale dell'Ingegnere*.
- Marchesi, R., Bombarda, P., Casalegno, A., Colombo, L., Guilizzoni, M., Lucchini, A., et al. (2010). *Costi di produzione di energia elettrica da fonti rinnovabili*.
- Mata Alvarez, J., & Macè, S. (2004). *Resource Recovery and Reuse in Organic Solid Waste Management: Anaerobic bioprocess concepts*.
- Mata-Alvarez, J. (2003). *Biomethanization of the Organic Fraction of Municipal Solid Wastes*. IWA Publishing.
- Meoli, M. (2008). *Corso di Economia e Organizzazione Aziendale, Allievi Meccanici. Università degli Studi di Bergamo*.
- Metcalf, & Eddy. (2004). *Wastewater Engineering: treatment and reuse (fourth edition)*.
- Mladenovska, Z., & Ahring, B. (2000). *Growth kinetics thermophilic Methanosarina spp. isolated from full-scale biogas plants treating animal manures*.
- Noro, M. (2003). *Celle a combustibile. Tecnologia e possibilità applicative*.
- Pedrini, S. (2013-2014). *Gestione dell' Informazione Aziendale*.
- Penzo, M. (s.d.). *Microturbine a gas: caratteristiche ed impiego come sorgenti di energia ad uso residenziale*.
- Piccinini, S. (2005). *Il BIOGAS: una possibile integrazione al reddito agricolo*.
- Piccinini, S., Bonazzi, G., Fabbri, C., Sassi, D., Schiff, M., Soldano, M., et al. (2008). *Energia dal biogas prodotto da effluenti zootecnici, biomasse dedicate e di scarto*.
- Pinelli, M. (2006). *Cogenerazione distribuita con microturbine a gas*.

- Pontecorvo, A. (s.d.). *Tesi Dottorato: Studio di una microturbina a gas per sistemi cogenerativi ed ibridi.*
- Premoli, A. (2009-2010). *Tesi: Ottimizzazione di procedure sperimentali per la determinazione di curve di polarizzazione in celle SOFC.*
- Ranzini, D. (2012-2013). *Tesi: Analisi tecnico-economica di un sistema integrato di gestione dei rifiuti (MBT+WtE).*
- Romanello, L. (2013-2014). *Tesi: Dimensionamento e Analisi Tecnico-Economica di un Impianto per la Produzione di Biometano.*
- Ronchetti, M. (2009). *Celle a combustibile: stadio di sviluppo e prospettive della tecnologia.*
- Ronchetti, M., & Iacobazzi, A. (2002). *Grande progetto idrogeno e celle a combustibile.*
- Rosetti, A. (2004-2005). *Tesi Dottorato: Sviluppo di modelli termodinamici per il controllo di motori a combustione interna equipaggiati con dispositivi innovativi complessi.*
- Rucaj, A. (2013-2014). *Tesi: Analisi tecnico economica degli impianti a biogas in Lombardia.*
- Sanders, W. (2002). *Anaerobic Hydrolysis: mechanism, assessment of the hydrolysis rate and pitfalls.*
- Scatolini, D. (s.d.). *Motori a combustione interna.*
- Speece, R. (1996). *Anaerobic Biotechnology for Industrial Wastewater.* Archae Press.
- Tarabotti, M. (2011-2012). *Tesi di Laurea: Metodologie di analisi degli investimenti in impianti di produzione di energia da fonti rinnovabili.*
- Van Lier, J., Rebac, S., & Lettinga, G. (1997). *High-rate anaerobic wastewater treatment under psychrophilic and thermophilic conditions.*
- Veeken, A., & Hamelers, B. (2000). *Effects of substrate-seed mixing and leachate recirculation on solid state digestion of biowaste.*
- Weimar, M., Chick, L., Gotthold, D., & Whyatt, G. (2013). *Cost Study for Manufacturing of Solid Oxide Fuel Cell Power Systems.*