

INDICE FIGURE

INTRODUZIONE

Pag

Figura 1	Produzione di energia elettrica da fonti rinnovabili in Italia. Elaborazione da dati pubblicati da GSE / Terna.....	1
Figura 2	Variazioni percentuali fonti di energia rinnovabile in Italia. Elaborazione da dati pubblicati da GSE/Terna.....	2
Figura 3	Schema della filiera “Waste to Energy”.....	5

1. STATO DELL'ARTE

Figura 1.1	Schema tipico di un impianto biogas (Al Seadi et al., 2008).....	7
Figura.1.2	Produzione di biogas in funzione del tempo di residenza del substrato e della temperatura operativa.....	13
Figura 1.3	Classificazione dei processi di digestione anaerobica (Biomethane and Biohydrogen production, 2005).....	14
Figura 1.4	Possibili usi finali del biogas (Al Seadi et al., 2008).....	19
Figura 1.5	Esempio di bioraffineria (Al Seadi T. et al., 2008).....	22
Figura 1.6	Impianti di biogas e potenza installata in Germania (German Biogas Association,2004).....	25
Figura 1.7	Diffusione degli impianti di digestione anaerobica in Italia (CRPA, 2007).....	27
Figura 1.8	Impianto di trattamento delle acque reflue di King County Renton, Washington, USA.....	33
Figura 1.9	Impianto di digestione anaerobica di rifiuti organici di Leonberg, Germania.....	34

2. IDROGENO E CELLE A COMBUSTIBILE: STATO ATTUALE DELLE CONOSCENZE

Figura. 2.1	Visione Europea per l'idrogeno.....	46
Figura. 2.2	Struttura della Piattaforma Europea sull'idrogeno.....	47
Figura 2.3	Conversione di energia: confronto sistemi tradizionali-celle a combustibile (Micheli, 03).....	52
Figura 2.4	Principio di funzionamento di una cella a combustibile.....	53
Figura 2.5	Stack di celle a combustibile.....	54
Figura 2.6	Confronto delle efficienze tra celle a combustibile e generatori convenzionali (ENEA,02).....	56
Figura 2.7	Combustibili utilizzabili in impianti con celle a combustibile. FONTE: (ENEA,02).....	58
Figura 2.8	Confronto delle emissioni di impianti a celle a combustibile con impianti di generazione di potenza tradizionali (ENEA,02).....	59
Figura 2.9	Principali tipi di celle e loro caratteristiche. (ENEA,02).....	60
Figura 2.10	Funzionamento dei vari tipi di celle: schema riassuntivo. (ENEA,02).....	61

Figura 2.11	Schema di funzionamento di una PEFC (ENEA,02)	62
Figura 2.12	Schema di funzionamento di una AFC (ENEA,02)	63
Figura 2.13	Schema di funzionamento di una PAFC (ENEA,02)	64
Figura 2.14	Schema di funzionamento di una SOFC (ENEA,02)	65
Figura 2.15	Schema di funzionamento di una MCFC (ENEA,02)	66
Figura 2.16	“Reforming” per MCFC (ENEA,02)	68
Figura 2.17	Schema del sistema cella-reformer del modulo Ansaldo Serie 500. (ENEA,02)	69
Figura 2.18	Progressi nelle generiche prestazioni di una MCFC (ENEA,02)	72

3. PARAMETRI FONDAMENTALI PER IL DIMENSIONAMENTO ED IL MONITORAGGIO DEI PROCESSI DI DIGESTIONE ANAEROBICA

Figura 3.1	Prodotti di trasformazione intermedi e finali della digestione anaerobica (Angenent L.T., 2004)	77
Figura 3.2	Degradazione del substrato e contenuto di energia libera per elettrone (R.Kleerebezem et al.,2007)	78
Figura 3.3	Schema riassuntivo della degradazione anaerobica delle sostanze organiche	80
Figura 3.4	Regressione lineare ABP-OD ₂₀ per matrici organiche omogenee (Adani F. et al., 2007)	82
Figura 3.5	Pathway metabolici del’NADH	90
Figura 3.6	Pathways metabolici della degradazione del glucosio (B.Inanc et al., 1996)	118
Figura 3.7	Tassi di degradazione dei VFA (Q. Wang et al., 1999)	121

4. MATERIALI E METODI

Figura 4.1	Reattore sperimentale	126
Figura 4.2	Reattori collegati ai rispettivi eudiometri	127

5. STUDIO DELLA DIGESTIONE ANAEROBICA CONVENZIONALE DA LIQUAMI SUINICOLI IN REATTORI TIPO BATCH

Figura 5.1	Curve di produzione di biogas per le prove A35-7, A55-7, A75-7e A55-6	139
Figura 5.2	Curve di produzione di biogas per le prove B 35-6, B 55-6 B 55-7, B55/65-7	140
Figura 5.3	Curve di produzione di biogas per le prove B ₁ 65-7 e B ₂ 65-7	140
Figura 5.4	Composizione percentuale in volume del biogas per la prova A 35-7	141
Figura 5.5	Composizione percentuale in volume del biogas per la prova A 55-7	142
Figura 5.6	Composizione percentuale in volume del biogas per la prova A 55-6	142
Figura 5.7	Composizione percentuale in volume del biogas per la prova A 75-7	143
Figura 5.8	Composizione percentuale in volume del biogas per la prova B 35-6	143
Figura 5.9	Composizione percentuale in volume del biogas per la prova B 55-6	144

Figura 5.10	Composizione percentuale in volume del biogas per la prova B 55-7	144
Figura 5.11	Composizione percentuale in volume del biogas per la prova B 55/65-7.....	145
Figura 5.12	Composizione percentuale in volume del biogas per la prova B1 65-7.....	145
Figura 5.13	Composizione percentuale in volume del biogas per la prova B2 65-7	146
Figura 5.14	Andamento del pH per le prove B1 65-7 e B2 65-7.....	146
Figura 5.15	Concentrazioni di idrogeno solforato nelle prove A35-7, A55-7, A55-6 e A75-7.....	147
Figura 5.16	Concentrazioni di idrogeno solforato nelle prove B 35-6, B 55-6, B 55-7 e B55/65-7	147
Figura 5.17	Concentrazione di idrogeno solforato per le prove B1 65-7 e B2 65-7	148
Figura 5.18	Andamento del pH nelle prove B 35-6 e A 35-7.....	151
Figura 5.19	Produzione cumulata di metano nelle prove B 35-6 e A 35-7	151
Figura 5.20	Produzione cumulata di idrogeno nelle prove B 35-6 e A 35-7.....	152
Figura 5.21	Produzione cumulata di idrogeno solforato nelle prove B 35-6 e A 35-7.....	152
Figura 5.22	Sviluppo dei TVFA nelle prove B 35-6 e A 35-7.....	153
Figura 5.23	Sviluppo dei VFA nelle prove A 35-7.....	153
Figura 5.24	Sviluppo dei VFA nelle prove B 35-6.....	154
Figura 5.25	Andamento del pH nelle prove AB 55-6 e AB 55-7.....	155
Figura 5.26	Produzione cumulata di metano nelle prove AB 55-6 e AB 55-7.....	155
Figura 5.27	Produzione cumulata di idrogeno nelle prove AB 55-6 e AB 55-7.....	156
Figura 5.28	Produzione cumulata di idrogeno solforato nelle prove AB 55-6 e A 55-7.....	156
Figura 5.29	Sviluppo dei TVFA nelle prove B 55-6 e B 55-7.....	157
Figura 5.30	Sviluppo dei VFA nelle prove A 55-7.....	157
Figura 5.31	Sviluppo dei VFA nelle prove B 55-6.....	158
Figura 5.32	Andamento del pH nelle prove in ipertermofilia.....	159
Figura 5.33	Produzione cumulata di metano nelle prove AB in ipertermofilia.....	160
Figura 5.34	Produzione cumulata di idrogeno nelle prove in ipertermofilia.....	160
Figura 5.35	Produzione cumulata di idrogeno solforato nelle prove in ipertermofilia.....	160
Figura 5.36	Sviluppo dei TVFA nelle prove in ipertermofilia a 75°C	161
Figura 5.37	Sviluppo dei TVFA nelle prove in ipertermofilia a 65°C	161
Figura 5.38	Effetto dell'aggiunta di Sali di ferro sul contenuto in metano ed idrogeno solforato del biogas.....	163
Figura 5.39	Effetto dell'aggiunta di Sali di ferro sulla produzione di idrogeno.....	163
Figura 5.40	Schema delle prove.....	166
Figura 5.41	Andamento del pH nel primo set di prove.....	167
Figura 5.42	Produzione di biogas nel primo set di prove.....	168
Figura 5.43	Produzione di biogas nel secondo set di prove.....	169
Figura 5.44	Produzione di idrogeno nel biogas prodotto.....	170
Figura 5.45	Produzioni specifiche di idrogeno.....	171
Figura 5.46	Relazione tra produzioni di idrogeno e rapporto COD0/Alk0.....	171
Figura 5.47	Sviluppo dei VFA nelle prove con pH 5,5.....	172
Figura 5.48	Sviluppo dei VFA nelle prove con pH 6.....	172
Figura 5.49	Sviluppo dei VFA nelle prove con pH 7.....	172
Figura 5.50	Rapporti tra acido acetico e butirrico.....	173

<i>Figura 5.51</i>	<i>Rapporti tra acido acetico e propionico</i>	173
<i>Figura 5.52</i>	<i>Rapporti tra acido butirrico e propionico</i>	173
<i>Figura 5.53</i>	<i>Produzione di biogas nelle prove a pH 5,5</i>	175
<i>Figura 5.54</i>	<i>Produzione di biogas nelle prove a pH 7</i>	175
<i>Figura 5.55</i>	<i>Produzioni specifiche di idrogeno</i>	176
<i>Figura 5.56</i>	<i>Andamento del pH nelle prove a pH 5,5</i>	177
<i>Figura 5.57</i>	<i>Andamento del pH nelle prove a pH 7</i>	177
<i>Figura 5.58</i>	<i>Sviluppo dei VFA</i>	178
<i>Figura 5.59</i>	<i>Relazioni tra acido acetico, propionico e butirrico</i>	179
<i>Figura 5.60</i>	<i>Produzioni di biogas</i>	181
<i>Figura 5.61</i>	<i>Produzioni specifiche di idrogeno</i>	182
<i>Figura 5.62</i>	<i>Sviluppo dei VFA</i>	183
<i>Figura 5.63</i>	<i>Relazioni tra acido acetico, propionico e butirrico</i>	184
<i>Figura 5.64</i>	<i>Evoluzione del pH</i>	186
<i>Figura 5.65</i>	<i>Produzioni di biogas</i>	187
<i>Figura 5.66</i>	<i>Produzioni specifiche di idrogeno</i>	188
<i>Figura 5.67</i>	<i>Sviluppo di VFA</i>	189
<i>Figura 5.68</i>	<i>Relazione tra acido acetico, propionico e butirrico</i>	190
<i>Figura 5.69</i>	<i>Produzioni specifiche di idrogeno</i>	192
<i>Figura 5.70</i>	<i>Produzioni cumulative di idrogeno</i>	193
<i>Figura 5.71</i>	<i>Produzioni specifiche di idrogeno</i>	194
<i>Figura 5.72</i>	<i>Produzioni di idrogeno a 39°C per prove con pH controllato o imposto in fase iniziale</i>	195
<i>Figura 5.73</i>	<i>Effetto del controllo del pH sulle produzioni di idrogeno a 39°C per prove con pH 5,5 e 7</i>	195
<i>Figura 5.74</i>	<i>Effetto della temperatura sulle prove con pH 5,5 e 7</i>	196
<i>Figura 5.75</i>	<i>Percorso degradativi dei VFA (Antonopoulou G. et al., 2008)</i>	197
<i>Figura 5.76</i>	<i>Relazione lineare tra la produzione di H₂ e H₂S durante prove di produzione di idrogeno da digestione anaerobica di refluo suinicolo</i>	199
<i>Figura 5.77</i>	<i>Produzione e composizione in H₂ e H₂S durante le prove di produzione di idrogeno da digestione anaerobica di refluo suinicolo con aggiunta di Sali di</i>	201
<i>Figura 5.78</i>	<i>Confronto fra le concentrazioni finali medie e massime giornaliere di H₂S nel biogas nelle prove con e senza Sali di ferro</i>	202

6. STUDIO DELLA CODIGESTIONE IN DOPPIO STADIO DI LIQUAMI SUINICOLI E FORSU IN REATTORI TIPO BATCH

<i>Figura 6.1</i>	<i>Evoluzione del pH</i>	205
<i>Figura 6.2</i>	<i>Produzioni di H₂, CH₄ ed H₂S</i>	207
<i>Figura 6.3</i>	<i>Produzioni specifiche di H₂ in funzione del rapporto SVs/SVi</i>	207
<i>Figura 6.4</i>	<i>Andamento della temperatura</i>	210
<i>Figura 6.5</i>	<i>Produzioni cumulate di idrogeno</i>	210
<i>Figura 6.6</i>	<i>Percentuali di idrogeno</i>	211

Figura 6.7	Rese specifiche di idrogeno in funzione del tipo di pretrattamento.....	212
Figura 6.8	Rese specifiche di idrogeno in funzione del rapporto SVs/SVi.....	212
Figura 6.9	Produzioni cumulate e percentuali di H ₂ e CH ₄	214
Figura 6.10	Andamento del pH nelle prove di codigestione.....	217
Figura 6.11	Evoluzione dei VFA nelle prove di codigestione.....	218
Figura 6.12	Evoluzione di acido Acetico, Butirrico, Propionico, Iso-Butirrico e Valerianico nelle prove avviate con sola FORSU o solo liquame suinicolo.....	218
Figura 6.13	Evoluzione VFA della miscela 10% FORSU.....	219
Figura 6.14	Evoluzione VFA della miscela 25% FORSU.....	219
Figura 6.15	Evoluzione VFA della miscela 40% FORSU.....	220
Figura 6.16	Evoluzione dei rapporti tra acido acetico, acido butirrico ed acido propionico.....	221
Figura 6.17	Rapporto VFA /ALK.....	222
Figura 6.18	Produzioni cumulate di H ₂ , H ₂ S e CH ₄ al variare della composizione della miscela.....	223
Figura 6.19	Produzioni specifiche di H ₂ al variare della composizione della miscela.....	224
Figura 6.20	Relazione tra le produzioni di H ₂ , H ₂ S per le diverse miscele considerate.....	224
Figura 6.21	Relazione tra le produzioni di idrogeno e metano (normalizzate rispetto alla quantità di solidi totali) ed il rapporto COD/Alk iniziale.....	225
Figura 6.22	Produzioni di idrogeno e metano normalizzate rispetto ai g CODo.....	226
Figura 6.23	Relazione tra le produzioni idrogeno e metano normalizzate rispetto ai solidi volatili del substrato ed il rapporto tra substrato ed inoculo in termini di SV.....	227
Figura 6.24	Curva sperimentale e teorica F40:P10.....	229
Figura 6.25	Curva sperimentale e teorica F25:P25.....	229
Figura 6.26	Curva sperimentale e teorica F10:P40.....	229
Figura 6.27	Curva sperimentale e teorica F50:P0.....	230
Figura 6.28	Andamento del pH.....	231
Figura 6.29	Andamento VFA 50% FORSU; Inoculo fango anaerobico.....	232
Figura 6.30	Andamento VFA 50% FORSU; Inoculo miscela B7 B8.....	233
Figura 6.31	Andamento VFA 50% FORSU; Inoculo fango anaerobico.....	233
Figura 6.32	Andamento VFA 40% FORSU; Inoculo miscela B7 B8.....	234
Figura 6.33	Andamento VFA 50% FORSU; Inoculo fango anaerobico.....	234
Figura 6.34	Evoluzione dei VFA per la miscela 25% FORSU; Inoculo miscela B7 B8.....	235
Figura 6.35	Evoluzione dei VFA per la miscela 10% FORSU; Inoculo fango anaerobico.....	235
Figura 6.36	Evoluzione dei VFA per la miscela 10% FORSU; Inoculo miscela B7 B8.....	236
Figura 6.37	Evoluzione rapporti tra acido acetico, acido butirrico ed acido propionico.....	237
Figura 6.38	Produzioni di H ₂ normalizzate, valutate rispetto alla composizione dell'alimentazione e al tipo di inoculo.....	237
Figura 6.39	Produzioni di CH ₄ normalizzate, valutate rispetto alla composizione dell'alimentazione e al tipo di inoculo.....	238
Figura 6.40	Produzioni di H ₂ normalizzate, valutate rispetto alla composizione dell'alimentazione e al tipo di inoculo.....	239
Figura 6.41	Produzioni di H ₂ normalizzate, valutate rispetto al COD iniziale.....	239

Figura 6.42	Produzioni di H_2 valutate rispetto al rapporto COD/Alk iniziale.....	240
Figura 6.43	Produzioni di CH_4 normalizzate, valutate rispetto al COD iniziale.....	240
Figura 6.44	Produzioni di CH_4 valutate rispetto al rapporto COD/Alk iniziale.....	241
Figura 6.45	Rese di conversione in CH_4 valutate rispetto al COD rimosso.....	241
Figura 6.46	Relazione tra le produzioni specifiche di H_2 ed il rapporto g SVs/g SVi.....	242
Figura 6.47	Relazione tra le produzioni specifiche di CH_4 ed il rapporto g SVs/g SVi.....	242

7. STUDIO DELLA DIGESTIONE ANAEROBICA CONVENZIONALE DI LIQUAMI SUINICOLI IN REATTORI ALIMENTATI IN SEMICONTINUO

Figura 7.1	Andamento del pH nei 6 reattori nei 4 set di prova.....	247
Figura 7.2	Andamento della temperatura di tutti i reattori durante la sperimentazione.....	248
Figura 7.3	Andamento della composizione percentuale di CH_4 e di CO_2 nel biogas prodotto con il B4 (mesofilia a 40°C, con F.A. ispessito).....	250
Figura 7.4	Andamento della composizione percentuale di CH_4 e di CO_2 nel biogas prodotto con il B5 (mesofilia a 35°C, con F.A. ispessito).....	250
Figura 7.5	Andamento della composizione percentuale di CH_4 e di CO_2 nel biogas prodotto con i B7-B8 (mesofilia a 35°C, con F.A. tal quale).....	250
Figura 7.6	Andamento della composizione percentuale di CH_4 e di CO_2 nel biogas prodotto con i B9-B10 (termofilia 55°C, con F.A. tal quale).....	251
Figura 7.7	Produzione cumulata di metano (Nml CH_4).....	253
Figura 7.8	Produzione specifica di CH_4 per unità di volume alimentato, del reattore B4, in mesofilia a 40°C con F.A. ispessito.....	254
Figura 7.9	Produzione specifica di CH_4 per unità di volume alimentato, del reattore B5, in mesofilia a 35°C con F.A. ispessito.....	254
Figura 7.10	Produzione specifica di CH_4 per unità di volume alimentato, dei reattori B7 e B8, in mesofilia a 35°C con F.A. tal quale, per i quali è stato riportato l'andamento medio.....	255
Figura 7.11	Produzione specifica di CH_4 per unità di volume alimentato, dei reattori B9 e B10, in termofilia a 55°C con F.A. tal quale, per i quali è stato riportato l'andamento medio.....	255
Figura 7.12	Produzione specifica di CH_4 per unità di massa di SV alimentata, del reattore B4, in mesofilia a 40°C con F.A. ispessito.....	258
Figura 7.13	Produzione specifica di CH_4 per unità di massa di SV alimentata, del reattore B5, in mesofilia a 35°C con F.A. ispessito.....	258
Figura 7.14	Produzione specifica di CH_4 per unità di massa di SV alimentata, dei reattori B7 e B8, in mesofilia a 35°C con F.A. tal quale, per i quali è stato riportato l'andamento medio.....	259
Figura 7.15	Produzione specifica di CH_4 per unità di massa di SV alimentata, dei reattori B9 e B10, in termofilia a 55°C con F.A. tal quale, per i quali è stato riportato l'andamento medio.....	259
Figura 7.16	Produzione media di idrogeno solforato riscontrata durante la sperimentazione.....	262
Figura 7.17	Contenuto medio di H_2S nel biogas, in funzione della T e del tempo di ritenzione per la miscela costituita dal 2,1% ST.....	263

Figura 7.18	Contenuto medio di H_2S nel biogas, in funzione della T e del tempo di ritenzione per la miscela costituita dal 6,7 % ST/substrato.....	263
Figura 7.19	Contenuto medio di H_2S nel biogas, in funzione della T e della concentrazione dell'alimentazione, a parità' di tempo di ritenzione idraulica.....	264
Figura 7.20	Contenuto medio di H_2S nel biogas prima e dopo l'aggiunta del cloruro ferroso.....	264

8. STUDIO DELLA CODIGESTIONE ANAEROBICA IN DOPPIO STADIO DI LIQUAMI SUINICOLI E FORSU IN REATTORI ALIMENTATI IN SEMICONTINUO

Figura 8.1	Andamento delle temperature nei reattori acidogeni	273
Figura 8.2	Andamento del pH nei reattori acidogeni e correzione del pH dell'alimentazione.....	274
Figura 8.3	Produzione specifica di H_2 a 41°C al variare del tempo di ritenzione	275
Figura 8.4	Produzione specifica di H_2 a 35°C al variare del tempo di ritenzione.....	275
Figura 8.5	Concentrazione giornaliera di H_2 a 41°C e a 35°C al variare del tempo di ritenzione.....	276
Figura 8.6	Concentrazione giornaliera di H_2S a 41°C e a 35°C al variare del tempo di ritenzione.....	276
Figura 8.7	Concentrazione media giornaliera di H_2S a 41°C e a 35°C al variare del tempo di ritenzione.....	277
Figura 8.8	Produzione specifica media di H_2S a 41°C e a 35°C al variare del tempo di ritenzione.	277
Figura 8.9	Controllo della temperatura nei reattori a 35°C (B7 e B8) e a 55°C (B9 e B10).	279
Figura 8.10	Andamento del pH nei reattori a 35°C e a 55°C.	280
Figura 8.11	Produzioni specifiche di CH_4 nei reattori a 35°C (B8).	280
Figura 8.12	Produzioni specifiche di CH_4 nei reattori a 55°C (B9 e B10).	281
Figura 8.13	Concentrazioni medie di H_2S nei reattori a 55°C e a 35°C al variare della miscela di alimentazione.....	282
Figura 8.14	Produzioni specifiche di H_2S nei reattori a 55°C e a 35°C al variare della miscela di alimentazione.....	282

Appendice A: RIFERIMENTI NORMATIVI

Figura A1	Iter autorizzativo di un impianto a biogas.....	301
Figura A2	Incentivi possibili in base alla potenza di impianto.....	306