



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DELLA TUSCIA DI VITERBO

Facoltà di Agraria

DIPARTIMENTO DI
GEOLOGIA E INGEGNERIA MECCANICA, NATURALISTICA E IDRAULICA PER IL
TERRITORIO (GEMINI)

CORSO DI DOTTORATO DI RICERCA
MECCANICA AGRARIA - XIX CICLO.

Settore disciplinare: AGR. 09

TITOLO TESI DI DOTTORATO DI RICERCA

“Studio e sviluppo di tecnologie innovative applicabili a piccole e medie imprese, per l’ utilizzo di risorse energetiche rinnovabili”.

Tutor:
Dott. Massimo CECCHINI

Coordinatore
Prof. Ing. Danilo MONARCA

Dottorando:
Andrea COLANTONI

Anno Accademico 2004/2006

CAPITOLO 1	8
Energie Rinnovabili	8
Capitolo 1	9
1.1 Concetto di Energia Rinnovabile	9
1.2 Aspetto energetico delle F.E.R.	10
1.2.1 Le F.E.R. nel panorama energetico mondiale ed europeo.	11
1.2.1.1 Produzione di elettricità nel mondo e nell'Unione Europea	13
1.2.1.2 Le Biomasse nel panorama energetico mondiale ed europeo.	16
1.2.2 Il bilancio energetico italiano	18
1.3 Aspetto ambientale delle F.E.R.	21
1.4 Aspetto legislativo delle F.E.R.	23
1.4.1 Il Protocollo di Kyoto	24
1.4.2 Le Normative Europee e misure nazionali	27
CAPITOLO 2	32
La biomassa	32
Capitolo 2	33
2.1 Cos'è la biomassa	33
2.1 Classificazione della biomassa	35
2.2.1 Biocombustibili solidi	36
2.3 Tecnologie per la conversione della biomassa	43
2.3.1 Bioproducts	44
2.3.2 Biofuels	44
2.3.3 Biopower	46
2.4 I vantaggi e svantaggi della biomassa	53
CAPITOLO 3	56
La Gassificazione	56
3.1 Un po' di storia	57
CAPITOLO 4	81
Gassificatore Multireattore	81
4.1 Introduzione	82
4.2 Gassificatore multi-reattore	82
4.3 Descrizione tecnica dell'impianto	83
4.3.1 Impianto di alimentazione e gassificazione della biomassa	87
4.3.2 Impianto di clean-up del gas grezzo	91
4.4 Materiali e metodi per l'analisi del syngas	98
4.4.1 Prelievo del syngas	101
4.5 Risultati dell'analisi del syngas	105
4.6 Considerazioni economiche	109
4.5 Risultati dell'analisi economica	133
CAPITOLO 5	137
LA DIGESTIONE ANAEROBICA	137
5.1 Potenzialità settore agrozootecnico italiano	138
5.1.1 Tutela delle acque e utilizzazione agronomica dei liquami	138
5.1.2 Trattamento dei reflui zootecnici: prospettive	141
5.1.3 Manure zootecnico, binomio biogas ed energia	143
5.1.4 Caratteristiche tecniche delle deiezioni zootecniche	144
5.2 Consistenza bovini e suini in Italia	145
5.3 Dalla digestione anaerobica al biogas	148
5.3.1 La digestione anaerobica allo stato dell'arte	148

5.3.2 Biogas da digestione anaerobica come fonte rinnovabile.....	150
5.3.3 Trattamenti anaerobici: panorama attuale.....	151
5.3.4 La codigestione di substrati zootecnici e biomassa	152
5.4 Prove di digestione anaerobica in laboratorio.....	154
5.4.1 Parametri di controllo del processo di digestione	154
5.4.2 Dal COD stima teorica della produzione biogas.....	155
5.4.5 La digestione anaerobica sperimentale del refluo bovino.....	159
5.4.6 Misura volumetrica del biogas prodotto nei batch.....	161
5.4.7 Campionamento del biogas: strumenti e metodologia.....	163
5.5 Digestione anaerobica del refluo bovino in batch.....	165
5.5.1 Avvio della I prova di digestione in batch	165
5.5.2 Evoluzione della I prova di digestione in batch.....	166
5.5.3 Produzione e composizione del biogas- I prova	174
5.5.4 Idrogeno solforato nel biogas.....	181
5.5.6 Struttura della II prova di digestione in batch.....	181
5.5.7 Svolgimento della II prova di digestione: evidenze sperimentali	183
5.5.8 La cinetica dei batch della II prova.....	192
5.5.9 Volumetria del biogas prodotto nella II digestione.....	193
5.10 Cenni di cromatografia.....	198
5.10.1 Analisi cromatografiche del biogas prodotto	201
5.11 Metodi analitici per la caratterizzazione del substrato	207
5.11.1 Analisi in laboratorio su reflui bovini	207
5.11.2 Solidi totali e solidi volatili.....	208
5.11.3 Misura del COD- ossidazione chimica a caldo	208
5.11.3 TKN	210
5.11.4 Azoto ammoniacale.....	212
5.11.5 Solfati.....	212
5.11.6 Alcalinità e pH sul substrato tal quale	213
CAPITOLO 6 LE CELLE A COMBUSTIBILI	214
6.1 Cenni generali	215
6.2 Il sistema a celle a combustibile	218
6.3 Caratteristiche	220
6.4 Aree di applicazione.....	222
6.5 Il reforming del biogas allo stato attuale.....	229
6.5.1 Il reforming: generalità	229
6.6 La tecnologia Ansaldo	235
6.6.1 Generatore a celle a combustibile pc25	235
6.7 Principali tipi di celle e caratteristiche :	238
6.7.1 Introduzione	243
6.7.2 Celle a bassa temperatura.....	244
6.7.3 Celle a elettrolita polimerico.....	244
6.7.4 Celle ad alta temperatura.....	245
6.8 Termodinamica della cella.....	Errore. Il segnalibro non è definito.
6.8.1 Introduzione	258
6.8.2 Energia libera di Gibbs	290
6.8.3 Efficienza ideale.....	291
6.8.4 Efficienza reale	293
6.8.5 Rendimento termodinamico della cella.....	295
6.8.6 Rendimento di tensione	296
6.8.7 Rendimeto di corrente.....	297
6.8.8 Effetto dei diversi parametri operativi sulle prestazioni di cella	297

CAPITOLO 7 CELLE A MCFMC	302
7.1 Introduzione	302
7.2 Tecnologia MCFC.....	303
7.2.1 Stato dell'arte	307
7.2.2 Valutazione dei parametri opzionali	312
7.2.3 Il Combustibile.....	328
CAPITOLO 8 ANALISI TECNICO-ECONOMICO	333
8.1 Introduzione	334
8.2 Contesto normativo	334
8.3 Il Biocombustibile	338
8.4 Utilizzo del Biocombustibile	341
8.5 Pretrattamento del Biocombustibile.....	344
8.6 Analisi Tecnica	352
8.7 Analisi economica	368
8.7.1 Analisi degli scenari.....	372
8.8 Considerazioni conclusive	378
Conclusioni	385
BIBLIOGRAFIA	

INTRODUZIONE

La conversione energetica della biomassa è considerata un'azione chiave per il raggiungimento degli obiettivi di sostenibilità, sottoscritti anche dal Protocollo di Kyoto, perché permette di ridurre il ricorso ai combustibili fossili, ottenendo contemporaneamente non solo soluzioni tecnologicamente più rispettose dell'ambiente, ma soprattutto, garantisce un sicuro approvvigionamento energetico.

L'attuale sistema di sviluppo energetico basato sui combustibili fossili, disponibili a costi relativamente bassi, ha permesso in poco meno di un secolo, di raggiungere un elevato livello di sviluppo tecnologico e culturale, tale da consentire all'uomo di usufruire in misura crescente di beni e servizi; d'altro canto però l'intensità e l'estensione delle attività umane, connesse allo sfruttamento di fonti non rinnovabili, sta interferendo sugli equilibri naturali, modificandoli sia a livello globale che locale.

L'aumento della domanda energetica mondiale e la crescente consapevolezza dell'insostenibilità dell'attuale carico antropico, che sta compromettendo la sopravvivenza delle generazioni future, obbligano soprattutto i paesi industrializzati ad adottare strategie e politiche energetiche che tendano alla creazione di un modello di sviluppo della società umana, compatibile con le risorse e l'equilibrio naturale del pianeta.

Occorre, quindi, pensare da un lato ad una strategia per un sistema energetico accettabile sia sotto il profilo economico che ambientale, promuovendo al massimo l'impiego di fonti energetiche rinnovabili, dall'altro lato è opportuno adottare politiche e misure per un uso razionale dell'energia mediante l'utilizzo di nuove tecnologie.

Ad oggi la tecnologia più diffusa per la produzione di energia elettrica da biomassa è la combustione diretta, economicamente redditizia solo per taglie impiantistiche medio-grandi, cioè superiori ai 1 MW elettrico e comunque con un rendimento di conversione che supera raramente il 20%.

Spesso per motivi economici e sociali, queste grandi taglie incontrano difficoltà di realizzazione. Il costo di trasporto, infatti, relativo all'approvvigionamento del combustibile su vasta scala può vanificare i benefici economici e può introdurre un impatto ambientale non sostenibile nel bacino di raccolta delle biomasse.

La conversione su piccola e micro scala, sicuramente di minore impatto sociale, permetterebbe un decentramento degli impianti nelle zone rurali, laddove la disponibilità di biomassa è maggiore, minimizzando così i costi e l'impatto dei trasporti.

La generazione in situ di energia elettrica, inoltre, riduce le inevitabili perdite di energia lungo le linee di distribuzione, e risolve i problemi di approvvigionamento delle comunità isolate. La generazione distribuita, infine, presenta iter autorizzativi agevolati che possono contribuire a sciogliere i diversi nodi burocratici che spesso impediscono la costruzione di nuovi impianti di media e grande taglia.

Questi sono gli innumerevoli vantaggi che offre una piccola taglia come il gassificatore multireattore da 25 kWe, oggetto del presente studio.

Tale tecnologia, appena brevettata, mostra nella sua semplicità impiantistica e nella novità di costruzione, una strada alternativa da percorrere nella produzione di energia elettrica da biomassa.

Da queste considerazioni emerge chiaramente il proposito di questa tesi, che cerca di unire il vantaggio dell'incontro di una nuova tecnologia di gassificazione (gassificatore multi-reattore) con il crescente interesse e utilizzo delle biomasse ai fini energetici.

Inoltre, l'idea di base del presente studio è quello di considerare la possibile realizzazione di futuri distretti agroenergetici, dove le aziende siano in grado di soddisfare il loro fabbisogno interno di energia, attraverso l'utilizzo di impianti di piccola taglia.

La prima parte del presente lavoro (cap.1 e 2) si propone di approfondire la conoscenza di quelli che sono gli aspetti ambientali energetici e legislativi delle fonti rinnovabili, in particolare delle biomasse. Si è proceduto poi all'analisi delle diverse tecnologie di conversione della biomassa, sottolineando la grande varietà dei prodotti (*bioproducts*, *biopower*, *biofuels*).

Tra le energie rinnovabili, infatti, la biomassa è l'unica a poter essere convertita in combustibili solidi, liquidi o gassosi, ed essere così utilizzata in un vasto campo di applicazioni energetiche.

Nella seconda parte (cap.3 e 4) è stata affrontato il processo di gassificazione e approfonditi diversi parametri termodinamici insieme allo stato dell'arte dei principali gassificatori presenti sul mercato.

Una volta descritto il processo innovativo dell'impianto multireattore si sono percorse due vie: una che valutasse il reale funzionamento della macchina, analizzando e confrontando i dati di letteratura del syngas, con i risultati dell'analisi gas-cromatografica, effettuata sul syngas prodotto dalle prove di gassificazione.

Nella seconda parte, si è analizzato l'aspetto tecnico-economico per valutare la reale applicazione di tale tecnologia alle piccole e medie imprese.

Si è eseguita, un'analisi dell'investimento con l'implementazione di un foglio di calcolo excel, al fine di indicare un costo d'impianto, considerando le principali voci di costo.

L'indicatore utilizzato per la valutazione di sostenibilità economica è il pay-back, tale indice è stato applicato non solo alla taglia 25 kW, ma anche alle possibili taglie realizzabili (da 6 -50 - 100 -150 – 200 kW).

I risultati ottenuti dimostrano che questa tecnologia risponde ai requisiti per la produzione e la valorizzazione energetica della biomassa, permettendo di contribuire in modo eco-sostenibile al fabbisogno energetico su piccola scala.

CAPITOLO 1

Energie Rinnovabili

Capitolo 1

1.1 Concetto di Energia Rinnovabile

Spesso si fa riferimento alle F.E.R. fonti energetiche rinnovabili o R.E.S., l'acronimo inglese di "Renewable Energy Sources", senza darne una spiegazione precisa, data la mancanza di una definizione formale accettata universalmente.

E' opportuno quindi iniziare il presente lavoro, proponendo la seguente definizione di energia rinnovabile.

Si definisce energia rinnovabile *"una qualsiasi fonte energetica che si rigenera almeno alla stessa velocità con cui si usa"*.

Quindi una fonte energetica è rinnovabile quando il suo sfruttamento avviene in un tempo confrontabile con quello necessario per la sua rigenerazione.

In accordo con l'International Energy Agencyⁱ (IEA), rientrano in questa categoria:

- energia eolica;
- energia solare;
- energia geotermica;
- energia da biomassa;
- energia idroelettrica.

Le rinnovabili si contrappongono alle energie tradizionali ottenute da fonti fossili sia per essere potenzialmente "infinite"ⁱⁱ, sia per avere un minore impatto sull'ambiente.

Le considerazioni che possono essere a supporto del loro uso e che vengono per questo citate nelle politiche energetiche di molti paesi sono:

⇒ Le rinnovabili permettono di limitare le emissioni di CO₂, la cui riduzione è l'obiettivo fissato dai trattati internazionali (vedi Protocollo di Kyoto);

⇒ Si stanno sviluppando in questi anni nuove tecnologie di conversione che promettono energia rinnovabile per il futuro ad un prezzo competitivo risolvendo così il pressante problema della continua e crescente richiesta energetica;

⇒ Molte rinnovabili sono risorse locali, garantiscono così una maggiore sicurezza nell'approvvigionamento e valorizzano il territorio;

⇒ L'energia rinnovabile ha un effetto sociale positivo perchè incrementa il livello occupazionale.

La biomassa è, fra le energie rinnovabili, quella con il più alto potenziale, tale da poter contribuire all'approvvigionamento energetico sostenibile, per almeno tre ragioni fondamentali:

- ha il rendimento maggiore al minor costo fra le rinnovabili (eccetto l'energia idroelettrica);
- la maggior parte delle tecnologie e delle infrastrutture sviluppate per i combustibili fossili possono essere riconvertite all'uso di biomassa e dei prodotti da essa generati,
- la grande varietà dei prodotti combustibili solidi, liquidi e gassosi che si possono ottenere dalla biomassa permette una larga flessibilità d'uso.

1.2 Aspetto energetico delle F.E.R.

L'attuale consumo di combustibili fossili non è sostenibile.

Con un tasso di sviluppo come quello odierno, le risorse fossili accertate ed estraibili ad un prezzo conveniente sono destinate ed esaurirsi in poco più di cento anni, se non saranno messe a punto tecniche di sfruttamento più efficienti.

Il contributo energetico delle rinnovabili a livello mondiale è ancora modesto ma considerandone la potenzialità, è ragionevole prevedere che la loro importanza cresca nel medio e nel lungo termine.

E' prevedibile inoltre, che in futuro ormai prossimo, una frazione rilevante di biomassa pronta per essere convertita in energia, provenga dai prodotti di scarto delle lavorazioni agro-forestali.

Ciò rappresenterebbe un risultato straordinario perché si ricaverebbe una buona percentuale del fabbisogno mondiale di energia dagli scarti di una produzione esistente, con un prezzo per la materia grezza praticamente nullo e, non meno importante, si allevierebbe il problema dello smaltimento.

1.2.1 Le F.E.R. nel panorama energetico mondiale ed europeo.

Secondo le statistiche ENERDATA, nel 2004 la biomassa, con una produzione di energia equivalente a 1155,1 Mtep, copriva a livello mondiale il 10,39% del consumo totale di energia (primaria e secondaria) che ammontava in totale a 11.117,7 Mtep.

E' netta la dipendenza dalle fonti fossili (petrolio,gas naturale e carbone) che soddisfano l'80,5% dei consumi mondiali d'energia primaria, con circa 8.950.



	Petrolio	Gas	Carbone	Elettricità	Biomassa	Calore	Totale
				Mtep			
Mondo	3922,0	2302,7	2731,2	999,3	1155,1	7,4	11117,7
				%			
Mondo	35,28	20,71	24,57	8,99	10,39	0,07	100,00

Tabella 1 Consumo mondiale di energia. Anno 2004 [FONTE: ENEA Rapporto Energia e Ambiente 2005]

Infatti, nello stesso anno il consumo totale di energia primaria è stato soddisfatto per il 35,3% dal petrolio, il 24,6% dal carbone e il 20,7% dal gas naturale.

Il restante 19,4% è costituito da energia elettrica primaria (9% circa, principalmente nucleare e idroelettrica) da biomassa (10,4%) e da calore (meno dello 0,1%, di fonte geotermica e solare), come è mostrato in figura 1.

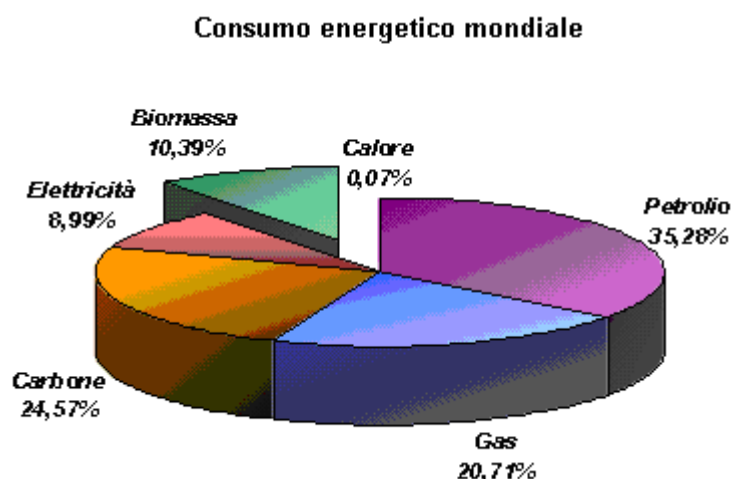


Figura 1 Consumo di energia mondiale per fonti e aree geografiche. Anno 2004 [FONTE: ENEA Rapporto Energia e Ambiente 2005]

Nella seguente tabella 2 vengono mostrati tutti i diversi contributi energetici in Mtep, con le percentuali, nel panorama mondiale nell'anno 2004:

Tabella 2 Consumo di energia mondiale per fonti e aree geografiche. Anno 2004 [FONTE: ENEA Rapporto Energia e Ambiente 2005]

	Petrolio	Gas	Carbone	Elettricità	Biomassa	Calore	Totale
				Mtep			
Europa	731,6	462,9	372,9	327,0	92,2	3,0	1989,6
UE (15)	598,6	371,3	225,1	271,4	69,7	1,0	1537,1
UE (25)	650,5	413,1	318,4	290,3	78,6	1,1	1752,0
CSI	190,4	520,2	185,1	82,3	13,0		991,1
Russia	134,1	359,0	118,4	53,4	10,8	0,0	675,8
Nord America	1036,1	590,1	588,4	296,6	83,7	1,9	2596,8
Stati Uniti	940,7	511,9	561,5	245,8	71,8	1,9	2333,8
America latina	319,1	147,4	27,0	66,8	100,0	0,1	660,5
Asia orientale	907,4	230,3	1194,3	193,0	347,3	1,0	2873,1
Cina	308,5	34,8	918,7	40,3	217,5		1519,8
Giappone	255,1	63,5	112,6	85,3	6,0	1,0	523,5
Asia meridionale	153,1	55,4	205,8	15,7	260,7		690,7
India	126,3	26,3	202,4	12,0	214,9		581,8
Pacifico	44,5	24,0	49,4	5,7	10,4	0,6	134,6
Medio Oriente	263,7	203,4	9,6	2,2	1,1	0,7	480,8
Africa	123,3	68,0	99,4	10,6	246,9		548,2
Nord Africa	65,3	57,1	5,0	1,4	3,8		132,6
Africa sub-sahariana	58,0	10,9	94,5	9,2	243,1		415,7
Mondo	3922,0	2302,7	2731,2	999,3	1155,1	7,4	11117,7
OCSE	2222,1	1182,9	1143,9	742,6	198,2	6,5	5496,3
OPEC	347,2	276,2	20,9	14,4	124,8	0,0	783,4
Ex Unione Sovietica	195,5	524,6	188,8	86,3	15,4		1010,6
				%			
Europa	36,77	23,26	18,74	16,44	4,64	0,15	100,00
UE (15)	38,95	24,16	14,64	17,66	4,53	0,06	100,00
UE (25)	37,13	23,58	18,17	16,57	4,49	0,06	100,00
CSI	19,21	52,49	18,67	8,31	1,31	0,00	100,00
Russia	19,85	53,13	17,53	7,91	1,59	0,00	100,00
Nord America	39,90	22,72	22,66	11,42	3,22	0,07	100,00
Stati Uniti	40,31	21,94	24,06	10,53	3,08	0,08	100,00
America latina	48,32	22,32	4,09	10,12	15,14	0,02	100,00
Asia orientale	31,58	8,01	41,57	6,72	12,09	0,03	100,00
Cina	20,30	2,29	60,45	2,65	14,31	0,00	100,00
Giappone	48,73	12,13	21,52	16,30	1,15	0,18	100,00
Asia meridionale	22,17	8,02	29,80	2,28	37,74	0,00	100,00
India	21,70	4,51	34,78	2,07	36,93	0,00	100,00
Pacifico	33,08	17,86	36,70	4,23	7,71	0,42	100,00
Medio Oriente	54,86	42,31	1,99	0,46	0,24	0,15	100,00
Africa	22,49	12,40	18,12	1,94	45,05	0,00	100,00
Nord Africa	49,26	43,04	3,79	1,04	2,88	0,00	100,00
Africa sub-sahariana	13,95	2,63	22,74	2,22	58,46	0,00	100,00
Mondo	35,28	20,71	24,57	8,99	10,39	0,07	100,00
OCSE	40,43	21,52	20,81	13,51	3,61	0,12	100,00
OPEC	44,32	35,26	2,66	1,83	15,93	0,00	100,00
Ex Unione Sovietica	19,34	51,91	18,68	8,54	1,53	0,00	100,00

Fonte: elaborazione ENEA su dati ENERDATA

iii

Come mostrato in tabella 3, il 17,9% della domanda mondiale nel 2004 è coperto dall'Europa occidentale, in cui particolare rilevanza hanno i 25 Paesi dell'Unione Europea.

La domanda d'energia primaria dei Paesi dell'Europa occidentale è costituita per il 36,8% da petrolio, la cui domanda è ancora in crescita, per quanto oramai piuttosto lenta.

Un altro 23,3% della domanda è soddisfatta dal gas naturale. Il 18,7% circa è soddisfatto dal carbone, i cui consumi sono lievemente diminuiti nel corso dell'anno, mentre l'energia elettrica

(principalmente nucleare e idraulica) rappresenta il 16,4%. Le *biomasse* contribuiscono per un ulteriore 4,6% alla copertura dei consumi totali.



	Petrolio	Gas	Carbone	Elettricità	Biomassa	Calore	Totale
				Mtep			
Europa	731,6	462,9	372,9	327,0	92,2	3,0	1989,6
UE (15)	598,6	371,3	225,1	271,4	69,7	1,0	1537,1
UE (25)	650,5	413,1	318,4	290,3	78,6	1,1	1752,0
				%			
Europa	36,77	23,26	18,74	16,44	4,64	0,15	100,00
UE (15)	38,95	24,16	14,64	17,66	4,53	0,06	100,00
UE (25)	37,13	23,58	18,17	16,57	4,49	0,06	100,00

Tabella 3 Consumo europeo di energia. Anno 2004 [FONTE: ENEA Rapporto Energia e Ambiente 2005]

Per quanto riguarda i 25 Paesi dell'Unione Europea, essi rappresentano nel 2004 il 15,8% della domanda totale mondiale d'energia. La composizione per fonti mette in luce la grande importanza nella copertura del fabbisogno energetico rivestita da petrolio (37,1%), gas naturale (23,6%) e carbone (18,2%). La parte restante del fabbisogno è coperta per mezzo degli apporti dell'energia elettrica primaria (nucleare e idroelettrica 16,6%) e delle *biomasse* (4,5%), fig.2.

Consumo energetico Europeo

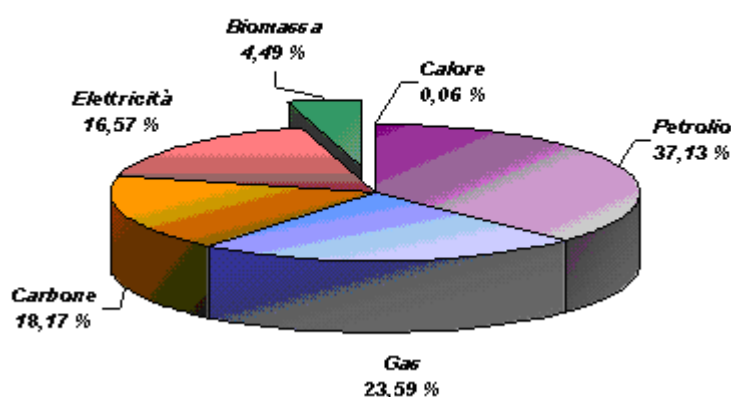


Figura 2 Consumo europeo di energia. Anno 2004 [FONTE: ENEA Rapporto Energia e Ambiente 2005]

1.2.1.1 Produzione di elettricità nel mondo e nell'Unione Europea

Nel 2004 quasi il 9% del consumo d'energia primaria è stato soddisfatto da energia elettrica primaria, costituita principalmente da energia idroelettrica o elettro-nucleare, ma anche in piccola misura da energia eolica, geo-termoelettrica, e fotovoltaica.

Il 74% di tale consumo è avvenuto nei Paesi dell'OCSE, dove la produzione elettro-nucleare ha un forte peso e dove in pratica tutto il potenziale di risorse idroelettriche è già sfruttato.

Il 32,7% del totale mondiale dell'elettricità primaria è utilizzato in Europa e prevalentemente nei 25 Paesi dell'UE. La CSI utilizza un altro 8,2%, mentre il Nord America assorbe il 29,7%, l'Asia complessivamente il 21% e l'America latina il 6,7%.

L'Africa, il Medio Oriente e l'area del Pacifico si contendono il restante 1,9% (tabella 4):

	2002	2003	2004	2004 Quota %	Incremento % 2004/2003
Europa	320,6	320,0	327,0	32,7	2,2
UE (15)	267,4	267,3	271,4	27,2	1,6
UE (25)	285,1	285,6	290,3	29,1	1,7
CSI	76,9	79,1	82,3	8,2	4,0
Russia	49,9	51,4	53,4	5,3	3,9
Nord America	293,6	286,7	296,6	29,7	3,4
Stati Uniti	245,4	239,0	245,8	24,6	2,9
America latina	62,7	65,1	66,8	6,7	2,7
Asia orientale	180,0	173,3	193,0	19,3	11,4
Cina	30,7	34,8	40,3	4,0	15,8
Giappone	86,9	73,3	85,3	8,5	16,3
Asia meridionale	13,8	14,7	15,7	1,6	6,7
India	10,9	11,4	12,0	1,2	6,0
Pacifico	5,4	5,3	5,7	0,6	7,8
Medio Oriente	1,7	2,1	2,2	0,2	5,8
Africa	11,0	10,6	10,6	1,1	-0,2
Nord Africa	1,4	1,4	1,4	0,1	0,0
Africa sub-sahariana	9,5	9,3	9,2	0,9	-0,2
Mondo	965,6	957,0	999,3	100,0	4,4
OCSE	731,4	713,7	742,6	74,3	4,1
OPEC	12,6	13,3	14,4	1,4	8,0
Ex Unione Sovietica	80,5	82,8	86,3	8,6	4,2

Fonte: elaborazione ENEA su dati ENERDATA

Tabella 4 Consumo mondiale d'energia elettrica primaria (Mtep). Anno 2004 [FONTE: ENEA Rapporto Energia e Ambiente 2005]

La seguente tabella 5 mostra che nel 2004 il 66,8% dell'**energia elettrica mondiale è stata prodotta in impianti termoelettrici da fonti fossili**, e più precisamente da carbone e lignite per il 39,6%, da gas per il 20,5%, e da petrolio per il 6,7%. Per il resto, la produzione da nucleare rappresenta il 16%, quella da energia idraulica il 16,4% mentre quella da nuove rinnovabili (l'energia eolica, la geotermica e quella solare) rappresenta circa lo 0,75% della produzione elettrica globale.

	Carbone e lignite	Gas	Petrolio	Totale termica	Nucleare	Idrica	Eolica	Geotermica	Solare	Totale
Europa	28,62	20,40	4,29	53,31	28,68	16,30	1,50	0,20	0,01	100,00
UE (15)	25,82	22,71	4,65	53,19	33,17	11,47	1,96	0,20	0,02	100,00
UE (25)	29,99	21,04	4,49	55,52	31,78	10,77	1,74	0,18	0,01	100,00
CSI	18,69	42,33	3,15	64,17	18,33	17,49	0,00	0,01	nd	100,00
Russia	18,99	43,22	2,71	64,92	16,72	18,02	0,00	0,02	nd	100,00
Nord America	47,49	16,46	2,89	66,83	19,64	12,90	0,33	0,29	0,01	100,00
Stati Uniti	51,51	17,98	3,05	72,54	20,20	6,54	0,36	0,33	0,01	100,00
America latina	3,77	22,50	12,42	38,69	2,72	57,71	0,03	0,85	0,01	100,00
Asia orientale	53,97	14,57	7,86	76,39	11,46	11,69	0,01	0,45	0,00	100,00
Cina	78,95	0,75	2,87	82,56	2,30	15,03	nd	nd	nd	100,00
Giappone	25,42	24,87	13,43	63,72	26,37	9,59	0,04	0,28	0,00	100,00
Asia meridionale	57,89	15,77	7,61	81,26	2,40	16,01	0,32	nd	0,00	100,00
India	68,66	10,99	4,48	84,12	2,58	12,91	0,38	nd	0,00	100,00
Pacifico	62,68	17,33	2,19	82,21	nd	16,41	0,38	1,00	0,00	100,00
Medio Oriente	6,35	49,18	40,19	95,72	nd	4,28	0,00	nd	nd	100,00
Africa	46,43	25,99	8,94	81,36	2,47	16,06	0,11	nd	nd	100,00
Nord Africa	7,28	69,03	15,03	91,35	nd	8,32	0,33	nd	nd	100,00
Africa sub-sahariana	66,74	3,67	5,77	76,18	3,75	20,08	nd	nd	nd	100,00
Mondo	39,60	20,54	6,69	66,83	16,00	16,43	0,43	0,31	0,01	100,00
OCSE	37,62	19,75	5,15	62,52	27,77	13,02	0,71	0,32	0,01	100,00
OPEC	6,01	46,11	33,49	85,61	nd	13,49	nd	0,90	nd	100,00
Ex Unione Sovietica	18,92	41,58	3,13	63,63	18,99	17,37	0,00	0,01	nd	100,00

Fonte: elaborazione ENEA su dati ENERDATA

Tabella 5 Consumo mondiale d'energia elettrica per area geografica e fonte (quote %). Anno 2004 [FONTE: ENEA Rapporto Energia e Ambiente 2005]

Le **fonti rinnovabili** rappresentano, come si è detto, una piccolissima frazione della generazione elettrica totale. Essa è cresciuta nel 2004 dell'1,3% rispetto all'anno precedente ma l'incremento è stato molto diverso a seconda delle aree (tabella 6).

TWh	2002	2003	2004	2004 Quota %	Incremento % 2004/2003
Europa	60,3	68,4	70,8	35,1	3,5
UE (15)	56,2	63,9	66,5	33,0	3,9
UE (25)	58,2	66,0	68,5	34,0	3,8
CSI	2,8	2,9	3,0	1,5	3,1
Russia	2,8	2,9	3,0	1,5	3,0
Nord America	78,6	72,8	71,8	35,6	-1,3
Canada	8,2	8,2	8,5	4,2	3,8
Stati Uniti	70,4	64,6	63,3	31,4	-2,0
America latina	17,7	19,5	20,4	10,1	5,0
Asia orientale	30,8	31,1	31,3	15,5	0,6
Cina	2,4	2,4	2,4	1,2	0,0
Giappone	25,5	25,9	25,9	12,8	0,0
Asia meridionale	1,9	1,9	1,9	0,9	1,6
India	1,8	1,9	1,9	0,9	1,6
Pacifico	2,9	2,3	2,4	1,2	1,7
Medio Oriente	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Africa	0,3	0,3	0,3	0,1	0,0
Nord Africa	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Africa sub-sahariana	0,3	0,3	0,3	0,1	0,0
Mondo	195,1	199,1	201,7	100,0	1,3
OCSE	168,4	170,6	172,2	85,4	0,9
OPEC	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Ex Unione Sovietica	2,8	2,9	3,0	1,5	2,7

Fonte: elaborazione ENEA su dati ENERDATA

Tabella 6 Generazione elettrica da fonti rinnovabili per area geografica (TWh). Anno 2004. [FONTE: ENEA Rapporto Energia e Ambiente 2005]

Nell'Unione Europa (a 25) è cresciuta del 3,8% (sostanzialmente più elevato che il tasso di crescita della produzione elettrica totale), nella CSI del 3,1% ed in America latina addirittura del 5%, in Nord America essa è diminuita dell'1,3%.

Incrementi modesti si sono avuti in Asia e nell'area Pacifica, mentre in aree come il Medio Oriente o in Africa queste tecnologie non sembrano fare presa, almeno per ora.

Quanto alla ripartizione geografica di questa produzione, l'Europa rappresenta il 35,1%, il Nord America un altro 35,6%, l'Asia orientale il 15,5% (quasi tutto in Giappone) e l'America latina il 10,1%.

In pratica l'85,4% della produzione elettrica da rinnovabili non-convenzionali si concentra nei Paesi industrializzati dell'OCSE, a confermare che si tratta di tecnologie ancora costose, che hanno difficoltà ad attecchire laddove esistono abbondanti fonti fossili (i Paesi dell'OPEC, o la Russia) o dove il livello tecnologico raggiunto ed i redditi medi sono molto bassi (Africa).

1.2.1.2 Le Biomasse nel panorama energetico mondiale ed europeo.

Come si è potuto constatare una importante fonte energetica è data dalle biomasse e dai rifiuti.

L'utilizzo di questa risorsa nei Paesi sviluppati dell'OCSE è stimato con ragionevole approssimazione e sempre più spesso figura nelle statistiche ufficiali e nei bilanci energetici dal momento che ha un evidente valore commerciale, un mercato ed un prezzo.

Più difficile risulta una stima di questa fonte per il resto del mondo, dove nella maggioranza dei casi non sono commercializzate: trattasi di biomasse, come la legna da ardere, le deiezioni animali ed altri sottoprodotti agricoli, che vengono regolarmente raccolte ed utilizzate come combustibili per riscaldare ambienti e per la cottura di cibi.

Tale risorsa rappresenta circa il 10,4% dell'energia primaria consumata globalmente ed in alcune aree del mondo, come l'Africa o Asia meridionale, è una risorsa critica per la sopravvivenza d'interi popoli, coprendo fra il 38% ed il 45% del loro fabbisogno energetico.

Ciò non è il caso dei Paesi dell'OCSE, dove mediamente tale risorsa copre non oltre il 3,5% del fabbisogno totale, anche se in alcuni Paesi industrializzati la quota può essere ben superiore.

Le aree con maggiori consumi di biomassa risultano essere l'Asia orientale e meridionale (37,74%), l'Africa sub-sahariana (58,46%).

La crescita del **consumo** di questa risorsa nel 2004 è stata stimata globalmente all'1,5%, con incrementi più elevati in Nord America, nei Paesi della CSI ed in alcune aree dell'Europa , come mostra la tabella 7

	2002	2003	2004	2004 Quota %	Incremento % 2004/2003
Europa	87,1	90,5	92,2	7,98	1,90
<i>UE (15)</i>	<i>63,9</i>	<i>67,9</i>	<i>69,7</i>	<i>6,03</i>	<i>2,53</i>
<i>UE (25)</i>	<i>73,2</i>	<i>76,9</i>	<i>78,6</i>	<i>6,80</i>	<i>2,22</i>
CSI	12,3	12,6	13,0	1,12	2,85
<i>Russia</i>	<i>10,1</i>	<i>10,5</i>	<i>10,8</i>	<i>0,93</i>	<i>2,98</i>
Nord America	80,2	80,6	83,7	7,25	3,88
<i>Stati Uniti</i>	<i>68,9</i>	<i>69,2</i>	<i>71,8</i>	<i>6,22</i>	<i>3,90</i>
America latina	95,4	98,6	100,0	8,65	1,35
Asia orientale	344,2	344,3	347,3	30,06	0,86
<i>Cina</i>	<i>217,5</i>	<i>217,5</i>	<i>217,5</i>	<i>18,83</i>	<i>0,00</i>
<i>Giappone</i>	<i>7,2</i>	<i>6,0</i>	<i>6,0</i>	<i>0,52</i>	<i>0,00</i>
Asia meridionale	252,8	256,5	260,7	22,57	1,65
<i>India</i>	<i>208,2</i>	<i>211,5</i>	<i>214,9</i>	<i>18,60</i>	<i>1,60</i>
Pacifico	10,0	10,2	10,4	0,90	1,47
Medio Oriente	1,1	1,1	1,1	0,10	0,00
Africa	242,0	243,8	246,9	21,38	1,28
<i>Nord Africa</i>	<i>3,7</i>	<i>3,8</i>	<i>3,8</i>	<i>0,33</i>	<i>1,33</i>
<i>Africa sub-sahariana</i>	<i>238,2</i>	<i>240,0</i>	<i>243,1</i>	<i>21,04</i>	<i>1,26</i>
Mondo	1125,0	1138,3	1155,1	100,00	1,48
<i>OCSE</i>	<i>188,1</i>	<i>192,0</i>	<i>198,2</i>	<i>17,16</i>	<i>3,22</i>
<i>OPEC</i>	<i>120,6</i>	<i>122,5</i>	<i>124,8</i>	<i>10,80</i>	<i>1,89</i>
<i>Ex Unione Sovietica</i>	<i>15,1</i>	<i>15,1</i>	<i>15,4</i>	<i>1,34</i>	<i>2,32</i>

Fonte: elaborazione ENEA su dati ENERDATA

Tabella 7 Consumo mondiale di biomassa per area geografica (Mtep). Anno 2004
[FONTE: ENEA Rapporto Energia e Ambiente 2005]

Il quadro cambia di poco per la **produzione** di questa risorsa, per lo più prodotta e consumata localmente.

I principali produttori sono i Paesi dell'Asia Sud-orientale e dell'Africa sub-sahariana, ma i principali incrementi di produzione si verificano nei Paesi del Nord America, in quelli della CSI ed in Europa, il che indica che questa risorsa è già sfruttata al limite della sua capacità di riproduzione nelle aree che ne fanno un uso più consistente.

E' noto che in molte di queste aree, i limiti di un uso sostenibile della risorsa siano stati oltrepassati, con crescenti rischi su scala territoriale in termini di desertificazione e di frequenti alluvioni.

1.2.2 Il bilancio energetico italiano

Secondo i dati del Rapporto Annuale Energia e Ambiente (REA, ENEA 2005), il consumo energetico italiano nell'anno 2004 è stato pari a 195,5 Mtep.

Anche in questo caso i combustibili fossili (carbone, gas naturale e petrolio) si confermano essere la prima fonte di approvvigionamento energetico con 171,3 Mtep, pari all'87,6% del consumo totale energetico italiano (tab. 8).



	2002	2003	2004	2004/2003 (%)
Combustibili solidi	14,2	15,3	17,1	11,6
Gas naturale	58,1	63,8	66,2	3,7
Prodotti petroliferi	91,5	90,8	88,0	-3,1
Fonti rinnovabili	12,6	12,8	14,1	10,4
Importazioni nette energia elettrica	11,1	11,2	10,0	-10,5
Totale	187,5	193,9	195,5	0,8
Prodotto Interno Lordo (M€ ₁₉₉₅)	1.036.945	1.039.581	1.052.308	1,2
Intensità energetica (tep/ M€ ₁₉₉₅)	180,8	186,5	185,8	-0,4

Tabella 8 Bilancio energetico italiano nell'anno 2004 (Mtep).

[FONTE: ENEA Rapporto Energia e Ambiente 2005]

Le importazioni nette di energia elettrica, proveniente soprattutto dalle centrali nucleari della Francia e idroelettriche della Svizzera, sono pari a 10 Mtep, mentre il dato sulle fonti rinnovabili si attesta a 14,1 Mtep. Per comprendere meglio il peso delle diverse rinnovabili sull'intero bilancio energetico, si sono riportate le diverse voci del bilancio, contenute nel REA (che si ricorda, costituisce la fonte ufficiale ISTAT per i dati energetici) ma accorpate secondo una logica diversa. Si è considerato, inoltre, un contributo di 2,3 Mtep di alcune rinnovabili (es. legna da ardere^{iv}, RSU^v) non conteggiate nel REA/ENEA 2005) per un totale di fonti rinnovabili di 16,53 Mtep^{vi}, che fanno quindi salire il consumo energetico totale italiano, nel 2004, a 197,83 Mtep (tab. 9).



FONTE PRIMARIA	Energia equivalente al petrolio (Mtep)	Quota percentuale (%)
Carbone	17.1	8.64
Gas naturale	66.2	33.46
Petrolio	88.0	44.48
Totale combustibili fossili	173.3	86.58
Elettricità importata	10.0	5.05
Fonti Rinnovabili (F.E.R.t + N.F.E.R. + Cogenerazione)	16.53	8.35
TOTALE ENERGIA	197.83	100

Tabella 9 Bilancio energetico italiano nell'anno 2004 (Mtep). [FONTE: ENEA R. E. A 2005.

Mettendo a confronto il dato delle rinnovabili endogene di 16,5 Mtep, con quello totale dei combustibili fossili, provenienti per la maggior parte da fonti esogene, è ben visibile la dipendenza dell'Italia dai questi combustibili, che ammontano a 173,3 Mtep e cioè a circa 86,5% del consumo totale.

Pertanto le rinnovabili sono state scomposte in tre voci (tabella 10):

- **F.E.R.t** : Fonti Rinnovabili Tradizionali (idroelettrico, geotermoelettrico, legna da ardere)
- **N.F.E.R**: Nuove Fonti di Energia Rinnovabile, divise a sua volta in:
 - **n.F.E.R.**, propriamente dette: eolico, solare, biomasse, biocombustibili^{vii}.
 - **RECUPERI ENERGETICI**: Biogas e RSU di discarica.
- **COGENERAZIONE**: sono tutti quegli impianti che producono elettricità e calore contemporaneamente e che in Italia sono un numero veramente esiguo. Consumando combustibile una sola volta, la cogenerazione provoca, rispetto alla cogenerazione separata, un risparmio di fonte primaria (e di emissioni di CO₂) di circa 40%.

FONTI RINNOVABILI	Energia consumata nel 2004¹	Energia equivalente al petrolio² (Mtep)	Quota percentuale (%)
1.FERt (Fonti rinnovabili tradizionali):			
• Idroelettrico • Geotermoelettrico • Geotermico • Legna da ardere (riscaldamento)	42,744 TWh 5,437 TWh 8916 TJ 57820 TJ	9,404 1,196 0,213 1,382	4,753 0,604 0,108 0,700
Totale FERt		12,195	6,16
2.NFER(Nuove fonti energia rinnovabili):			
⇒ nFER: • Eolico • Solare FV • Biomasse (elettricità) • Solare termico • Biomasse (usi termici) • Biocombustibili	1,847 TWh 0,027 TWh 2,190 TWh 774 TJ 60187 TJ 0,280 Mtep	0,406 0,006 0,482 0,018 1,438 0,280	0,205 0,000 0,244 0,009 0,727 0,141
Totale nFER		2,63	1,33
⇒ Recuperi energetici • RSU (elettricità) • RSU (calore) • Biogas (elettricità)	2,277 TWh 10390 TJ 1,170 TWh	0,651 0,248 0,335	0,329 0,125 0,169
Totale recuperi energetici		1,234	0,62
Totale NFER (nFER + recuperi)		3,864	1,95
3.COGENERAZIONE	12752 TJ	0,471	0,238
TOTALE ENERGIA RINNOVABILE		16,53	8,35

Tabella 10 Il contributo delle diverse fonti rinnovabili in Italia, nell'anno 2004. [FONTE: ENEA Rapporto Energia e Ambiente 2005]

Riassumendo la situazione, si ha che tutte le rinnovabili, fonti endogene, contribuiscono al bilancio energetico nazionale per 16,53 Mtep corrispondenti all'8,3% del consumo totale.

Il contributo maggiore a questa quota viene dalle fonti rinnovabili tradizionali (idroelettrico, geotermia e legna da ardere) con 12,2 Mtep, corrispondenti al 6,2% del consumo energetico totale.

Le N.F.E.R. contribuiscono per circa 3,864 Mtep corrispondenti all' 1,9%.(Figura 3).

La Fonti Rinnovabili nel bilancio energetico italiano. Anno 2004

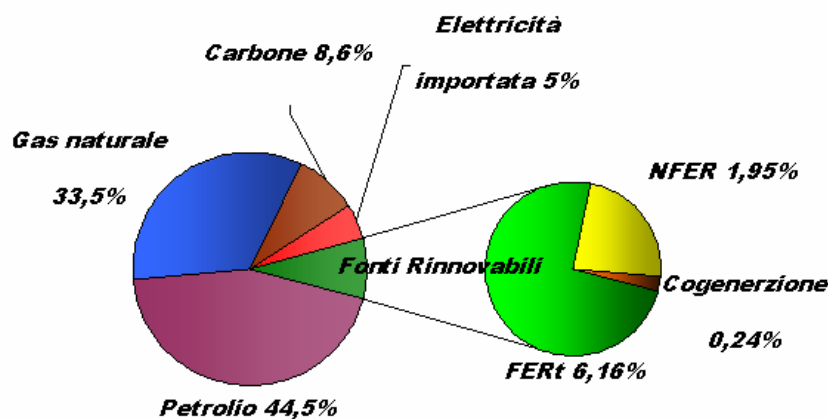


Figura 3 Le fonti Rinnovabili (FERt+NFER+Cogenerazione) nel bilancio energetico italiano, nell'anno 2004.

[FONTE: ENEA Rapporto Energia e Ambiente 2005]

Il grafico della seguente figura 4 illustra, in maggiore dettaglio, la situazione distinguendo visivamente i diversi contributi dell'eolico, del solare e delle biomasse all'interno della quota dell' 1.95% delle N.F.E.R.

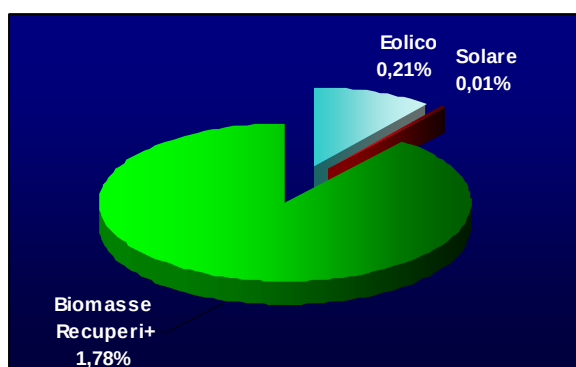


Figura 4 Bilancio energetico italiano nell'anno 2004, distinguendo il contributo delle biomasse all'interno delle NFER. Anno 2004. [FONTE: ENEA Rapporto Energia e Ambiente 2005]

Quindi se vogliamo mettere a confronto il contributo delle N.F.E.R. che è pari a 3,864 Mtep con il consumo di energia che è stato per l'anno 2004 pari a 197,8 Mtep, vediamo che se si vuole realmente incidere sul risanamento ambientale facendo ricorso alle nuove fonti energetiche, occorre agire decisamente per aumentarne il piccolo contributo dell'1,9%.

1.3 Aspetto ambientale delle F.E.R.

Dagli anni '90 l'interesse per le questioni ambientali a livello planetario è andato aumentando ed in particolare il tema del riscaldamento del globo, provocato dall'effetto serra, è stato al centro di un'attenzione crescente.

Le attività umane e il modello energetico che le alimenta non sono compatibili con la salute della biosfera, e ciò è dimostrato dagli effetti negativi che ha il riscaldamento mondiale (global warming) sull'ambiente.

Infatti, l'aumento della temperatura media del globo ha portato con sé la riduzione dei ghiacciai e delle calotte polari e l'aumento di frequenti catastrofi (uragani, inondazioni, siccità, piogge acide).

Nel 1997 la conferenza di Kyoto ha adottato un protocollo nel quale si individua la necessità di limitare le emissioni di alcuni gas ritenuti responsabili dell'effetto serra e denominati appunto "gas serra"^{viii}.

Fra questi riveste un ruolo particolare la CO₂, responsabile del riscaldamento globale in una proporzione che va da un quarto a due terzi del totale, secondo l'Agenzia per la Protezione dell'Ambiente americana (EPA).

Dal momento che le energie fossili rinnovabili producono emissioni di anidride carbonica notevolmente inferiori rispetto alle fonti fossili tradizionali, la loro importanza all'interno dei programmi di riduzione di CO₂ è in continuo aumento.

L'unione Europea ad esempio, che ha ratificato il trattato di Kyoto nel 2000, per fronteggiare il problema delle emissioni in aumento ha previsto nel Libro Bianco, sulle politiche energetiche un aumento della produzione di energia elettrica da fonti rinnovabili fino al 23% nel 2010 (rispetto ai valori del 1990).

Si capisce così come le speranze riposte nella biomassa, come fonte di energia pulita, sono tante e tante sono le attese.

Tuttavia, anche se è lecito affermare che l'energia prodotta da biomassa ha un impatto ambientale molto minore di quella prodotta da combustibili fossili, il ciclo produttivo non si esaurisce nei processi di conversione della materia prima ed utilizzazione dell'energia prodotta, ma comprende anche le operazioni di produzione, raccolta e trasporto della biomassa, che possono risultare in alcuni casi energeticamente costosi ed inquinanti.

Il ciclo della biomassa si può schematizzare come segue:

I primi tre passi hanno un impatto ambientale e sociale significativo, che va dall'utilizzo di terreni agricoli talvolta in competizione con la produzione alimentare, all'impiego di macchinari energeticamente costosi, ai problemi di erosione e inquinamento del suolo, sfruttamento delle acque superficiali e riduzione della biodiversità.

Avendo inoltre la biomassa, una bassa densità energetica, il suo trasporto comporta spese maggiori rispetto al caso dei combustibili fossili.

Di conseguenza un'analisi completa dell'impatto ambientale e del costo dell'energia prodotta da biomassa deve comprendere i seguenti tre aspetti:

1. scala delle coltivazioni e delle disponibilità del territorio;

La biomassa, infatti, è una risorsa diffusa che deve essere coltivata su ampie aree. Per alimentare una centrale elettrica di modeste dimensioni (10 MWe), che operi con un'efficienza pari al 35%, serve un'estensione di terreni coltivati pari a 40 Km² [Toplak,2004]. Si capisce come i costi di produzione ed i problemi di trasporto della materia grezza e quelli di gestione dell'impianto limitino la taglia massima degli impianti: le dimensioni massime proposte che per la realtà Europea sono comprese fra 30 e 80 MWe. [Bridgwater,2003].

2. impatto sul territorio dei diversi tipi di biomassa;

Le *coltivazioni specifiche* con fini energetici (colture energetiche o energy crops) richiedono durante la lavorazione un ampio uso di macchinari e di fertilizzanti chimici. I primi comportano un consumo di energia – spesso da fonti fossili – da tener in conto nel bilancio totale., mentre i secondi sollevano problemi sia ambientali (l'inquinamento delle falde acquifere, per esempio) sia energetici, dato che l'industria chimica utilizza processi energeticamente costosi.

Le coltivazioni dedicate hanno inoltre un impatto paesaggistico complessivamente negativo, motivo per cui devono essere evitate le zone di interesse naturalistico.

Allo stesso tempo però permettono di recuperare territori degradati (set-aside) o sottoposti a deforestazione ed in questo modo limitano l'erosione dei suoli ed il lavaggio superficiale dei nutrienti tipici di terreni non coltivati.

La biomassa ricavata come sottoprodotto di alcune lavorazioni (*biomassa residuale*) offre maggiori vantaggi: la raccolta dei prodotti agricoli di scarto contribuisce a risolvere il problema del loro smaltimento e quella dei residui agro-forestali produce effetti positivi sul suolo e la possibilità di ridurre il rischio di incendi durante il periodo estivo. Non dimenticando, però, che un prelievo completo degli scarti prodotti da un taglio forestale sono dannosi per gli alberi stessi e per tutta quella necrofauna che vive e si nutre di legno in decomposizione.

Complessivamente, la coltivazione e l'utilizzo della biomassa con scopi energetici hanno un effetto positivo sul territorio, sempre che siano prese le dovute precauzioni.

Fra le fonti disponibili, la biomasse residuale ha un impatto minore rispetto alle estese coltivazioni energetiche e fra queste, le coltivazioni perenni, sia di materiale legnoso che erbaceo, sono più rispettose del territorio rispetto a quelle a rotazione annuale.

3. riduzione delle emissioni

Il maggior vantaggio ambientale derivante dall'uso della biomasse come fonte energetica consiste nel non contribuire all'effetto serra, dal momento che la CO₂ prodotta durante i processi di combustione viene realizzata per la crescita delle piante.

Un uso efficiente della produzione della biomassa per la produzione di energia quindi dà luogo ad una produzione netta di CO₂ praticamente nulla, senza considerare ovviamente l'energia spesa durante le operazioni di coltivazione, raccolta e trasporto della biomassa.

Per gli altri contaminanti NO_x, SO₂, CO e particolato, la riduzione dipende dal tipo di biomassa considerata, dalle caratteristiche tecniche del processo di conversione e dal tipo di combustibile fossile di riferimento.

Le emissioni di SO₂ sono inferiori rispetto ai combustibili fossili (eccetto confrontando il biogas con il gas naturale), ma esistono casi in cui gli altri composti sono rilasciati nell'atmosfera in quantità maggiori.

L' NO_x rappresenta un problema sia in caso di fonti fossili che di biomassa, derivante però dalla tecnologia di combustione piuttosto che dal combustibile utilizzato.

Le emissioni di metalli pesanti infine possono raggiungere livelli pericolosi nel caso s'impieghino gli scarti di alcune lavorazioni o piante coltivate su suoli contaminati, che durante la combustione possono rilasciare nell'atmosfera i composti assorbiti.

Alla luce delle osservazioni fatte, la biomassa può essere utilizzata come strumento efficace per limitare i problemi ambientali legati alla produzione di energia, sostituendola gradualmente ai combustibili fossili come fonte energetica.

1.4 Aspetto legislativo delle F.E.R.

Se da un lato ogni paese è responsabile con proporzioni variabili all'immissione in atmosfera di gas serra, è anche vero che ogni singolo paese si trova oggi ad affrontare il difficile problema degli effetti dei cambiamenti climatici, indipendentemente dalle proprie responsabilità.

Questo importante carattere "planetario" del problema ha portato alla ricerca di misure internazionali globalmente condivise per ridurre le emissioni. Ecco sotto quale spinta nasce il Protocollo di Kyoto.

Di seguito si riporta, oltre la nascita e gli obiettivi del Protocollo di Kyoto, anche come tale accordo sia stato recepito prima dalla Comunità Europea e poi dall'Italia.

1.4.1 Il Protocollo di Kyoto

Il 16 febbraio 2005 è la data ufficiale in cui il Protocollo di Kyoto è diventato a tutti gli effetti un trattato internazionale di cui è obbligatorio il rispetto, ma prima di giungere a tale data vi sono stati degli sviluppi politici internazionali, che vale la pena ripercorrere, per capire a pieno l'importanza di tale trattato.

1.4.1.1 Gli accordi internazionali sul clima

La prima presa visione del problema, con riferimento ai cambiamenti climatici, arriva con la pubblicazione riconosciuta a livello internazionale nel 1988, ad opera dell'UNEP, *United Nations Environment Programme*, che illustrava le prove scientifiche di un innalzamento della temperatura globale (global warming) e ne identificava le responsabilità.

In seguito, L'IPCC, *International Panel for Climate Change*, fondato dall'UNEP sempre nel 1988, ebbe l'incarico di valutare in maniera indipendente ed obiettiva la situazione e l'evolversi del clima mondiale. Già a partire dal suo primo rapporto, nel 1990, l'IPCC identificò la CO₂ tra i gas responsabili dell'effetto serra ed indicò l'attività umana alla base dell'accelerazione del processo di riscaldamento.

Fu così che nel 1992, durante la conferenza mondiale sull'ambiente a Rio de Janeiro, fu istituita la Convenzione quadro delle Nazioni Unite sui Cambiamenti Climatici (UNFCCC), che raggiunse 166 adesioni ed entrò in vigore alla fine del 1994.

Nel 1995 fu riunita la COP1, ovvero la prima Conferenza delle Parti sul Clima, che si occupò di stilare un documento che mettesse d'accordo le varie esigenze di sviluppo dei singoli paesi, ma che allo stesso tempo mirasse a combattere il fenomeno del riscaldamento globale.

Dopo circa 3 anni di lavoro, l'11 Dicembre 1997, venne redatta la prima stesura del Protocollo di Kyoto, che prese il nome dalla città dove ebbe luogo la COP3.

Il Protocollo è stato ratificato da ben 122 Paesi, tra cui l'Unione Europea che ha firmato il 29 aprile 1998. L'uscita degli Stati Uniti nel marzo del 2001, portò un arresto a tale processo.

Condizione necessaria era, infatti, il raggiungimento della soglia di 55 paesi firmatari per un totale di almeno il 55% delle emissioni di gas serra (o GHG greenhouse gases) in atmosfera.

L'ultima ratifica è stata quella russa, anno 2004, che ha consentito finalmente al Protocollo di Kyoto di entrare in vigore il 16 febbraio 2005 ed avere valore vincolante.

Nella seguente tabella 11 sono schematizzati i punti più salienti che hanno accompagnato dal 1990 ad oggi la stesura del Protocollo.

Tabella 11 Protocollo di Kyoto:
principali sviluppi politici e scientifici internazionali dal 1990 ad oggi [32]

Sviluppi scientifici internazionali	Principali sviluppi politici
1990 <i>Agosto:</i> Primo Rapporto di Accertamento sulle risposte politiche e scientifiche al cambiamento climatico. Serve come base per negoziare la Convenzione sul Clima delle Nazioni Unite.	
	1992 <i>9 maggio:</i> A New York, nella sede dell'ONU, viene siglata la <i>Convenzione Quadro delle Nazioni Unite sul Cambiamento Climatico</i> <i>4 giugno:</i> si propone la firma dell'Accordo al Vertice per la Terra (Conferenza delle Nazioni Unite su Ambiente e Sviluppo) tenutosi a Rio de Janeiro. I leader politici mondiali si impegnano a tornare ai livelli di emissioni di CO ₂ del 1990 entro il 2000.
	1994 <i>21 marzo:</i> La Convenzione entra in vigore. L'"obiettivo ultimo" (Articolo 2) è impedire una "pericolosa" interferenza con il sistema climatico che minaccia la natura, la sicurezza alimentare e lo sviluppo economico.
1995 L'IPCC completa il Secondo Rapporto di Accertamento	1995 I governi si riuniscono per la Prima Conferenza dei Paesi Partecipanti alla Convenzione (COP1), a Berlino. La Convenzione li costringe a considerare se l'accordo raggiunto dai leader mondiali a Rio sia adeguato per prevenire "pericolosi" cambiamenti climatici. Concludono dicendo che è necessario agire di più. Invece di stabilire obiettivi più duri creano un nuovo mandato per due anni di ulteriori colloqui su ciò che dovrà diventare il Protocollo di Kyoto
	1997 <i>11 dicembre:</i> a Kyoto, in Giappone, i governi alla COP3

	adottano il testo del Protocollo
	1998 <i>16 marzo:</i> a New York, si propone la firma del Protocollo di Kyoto alle Nazioni Unite
	2000 <i>25 novembre:</i> dopo due settimane di colloqui, i negoziati su Kyoto si bloccano a La Hague, in Olanda.
2001 <i>da gennaio a marzo:</i> i governi completano l'approvazione finale e l'adozione del Terzo Rapporto di Accertamento dell'IPCC. Il rapporto contiene la prima conclusione basata su un consenso scientifico deciso e globale che identifica l'impronta umana nell'alterazione del clima mondiale. Il rapporto attribuisce «la maggior parte del surriscaldamento osservato durante gli ultimi 50 anni» ad attività umane che hanno aumentato i livelli dell'inquinamento globale da gas serra nell'atmosfera. Gli scienziati attribuiscono al riscaldamento globale centinaia di cambiamenti osservati nei sistemi fisici e biologici.	2001 <i>13 marzo:</i> il presidente Bush si oppone al Protocollo di Kyoto con una lettera indirizzata ai senatori americani. Una settimana dopo, l'Amministrazione dichiara "morto" il Protocollo <i>14 giugno:</i> il vertice UE-USA si conclude con la decisione dei leader europei di andare avanti nello spirito di Kyoto anche senza gli Stati Uniti. Gli USA accettano di non porre ostacoli, dissipando il timore che il processo di Kyoto sia destinato a fallire. <i>23 luglio:</i> riprendendo la conferenza bloccata nel novembre 2000, 180 nazioni portano a termine il decisivo accordo di Bonn, che apre le porte al completamento dei dettagli legali del Protocollo di Kyoto. <i>10 novembre:</i> a Marrakesh, i governi completano i dettagli legali e operativi del Protocollo aprendo la porta alla ratifica
	2002 <i>26 agosto - 4 settembre:</i> Vertice Mondiale sullo Sviluppo Sostenibile, Johannesburg, Sudafrica
	2004 <i>Novembre:</i> La Russia ratifica il Protocollo
	2005 <i>16 febbraio:</i> Il Protocollo di Kyoto entra in vigore
	2008-2012 «Primo periodo di impegno» del Protocollo di Kyoto, nel quale le emissioni delle nazioni industrializzate nel loro insieme dovrà decrescere del 5 per cento sotto i livelli del 1990

1.4.1.2 Il contenuto del Protocollo di Kyoto

Il Protocollo di Kyoto impegna i paesi industrializzati e quelli ad economia in transizione (i paesi dell'Est europeo) a ridurre complessivamente, nel periodo 2008-2012, le emissioni in atmosfera dei gas serra del 5.2% rispetto ai livelli di riferimento del 1990.

I gas ad effetto serra, contemplati nel Protocollo, sono sei e sono:

- biossido di carbonio (CO₂);
- metano (CH₄);
- protossido di azoto (N₂O);
- idrofluorocarburi (HFC);
- perfluorocarburi (PFC);
- esafluoro di zolfo (SF₆).

Singoli paesi, sulla base delle proprie potenzialità, si sono impegnati in misura diversa: l'Europa ha fissato una riduzione dell'8%, il Giappone del 6%.

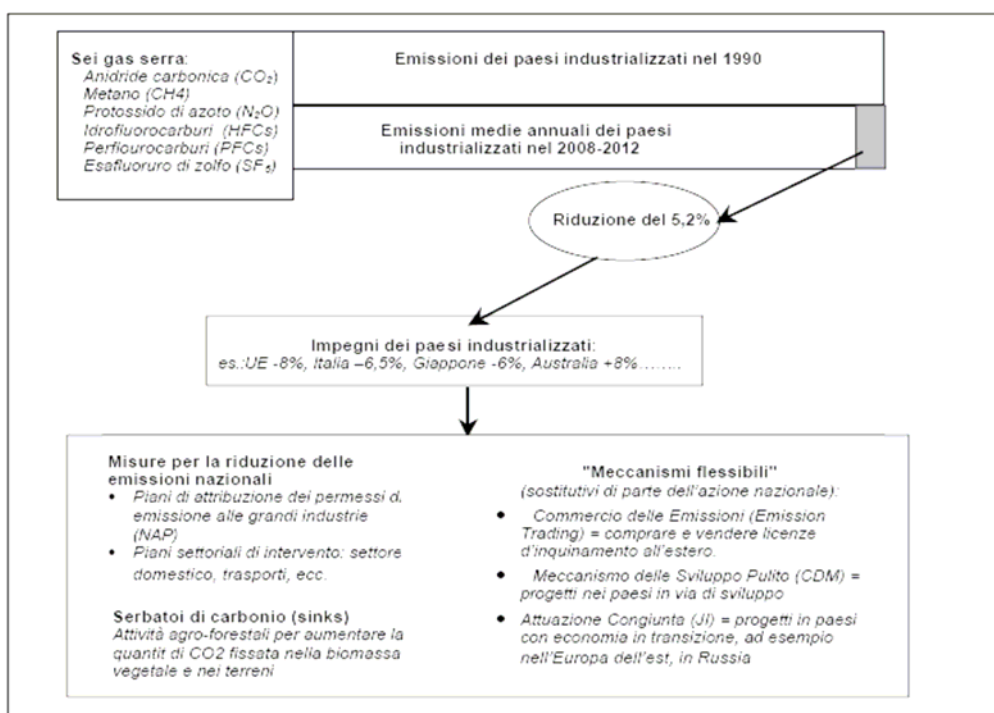
L'Italia ha assunto l'obbligo di una riduzione del 6.5%.

Per il periodo anteriore al 2008, i paesi dovranno avere fatto dei “progressi dimostrabili” per il raggiungimento dei propri obiettivi.

Per questo motivo il Protocollo propone una serie di strumenti (tabella 12):

1. rafforzare o istituire politiche nazionali di riduzione delle emissioni (miglioramento dell'efficienza energetica, promozione di forme di agricoltura sostenibili, **sviluppo di fonti di energia rinnovabili**, ecc.);
2. avvalersi dei cosiddetti “meccanismi flessibili”:
 - Commercio delle Emissioni (Emission Trading – ET^{ix})
 - Meccanismi di Sviluppo Pulito (Clean Development Mechanism- CDM^x)
 - Attuazione Congiunta (Join Implementation – JM^{xi}).
3. Conteggiare per il proprio obiettivo anche il carbonio assorbito nei cosiddetti “serbatoi” (sinks), come le foreste e le coltivazioni agricole.

Tabella 12 Protocollo di Kyoto: obiettivi e strumenti [32]



Se si uscisse dalla mentalità di un'economia dipendente dai combustibili fossili in favore delle energie rinnovabili e si ragionasse sulle enormi potenzialità di una politica di efficienza energetica che riduca al massimo gli sprechi energetici, si potrebbe pronosticare una crescita con costi sociali ed ambientali sempre minori.

1.4.2 Le Normative Europee e misure nazionali

A partire dal 2000, l'Unione Europea ha proposto un considerevole numero di strumenti legali per promuovere le fonti rinnovabili e l'efficienza energetica, proprio per ridurre le emissioni.

Fra i provvedimenti di diretto interesse per il settore delle biomasse è opportuno menzionare:

- Direttiva 2003/30/CE per la promozione dei biocombustibili;
- Direttiva 2002/91/CE sul rendimento energetico degli edifici;
- Direttiva 2004/8/CE per la promozione della cogenerazione;
- Direttiva 2001/77/CE per la promozione dell'energia elettrica prodotta da fonti rinnovabili.

Questo è sostanzialmente l'universo nel quale si sta sviluppando la politica dell'U.E. in tema di fonti rinnovabili e risparmio energetico e che andrebbe integrato in un approccio più olistico con

politiche di riforestazione che porterebbero a incidere anche in termini di disponibilità di combustibile.

Ai fini di questo studio, comunque, l'atto normativo maggiormente attinente è la direttiva 2001/77/CE , recepita in Italia come D.Lgs. 387/2003, *"relativa alla promozione dell'energia elettrica da fonti energetiche rinnovabili nel mercato interno dell'elettricità"*.

Le disposizioni contenute nel predetto decreto sono dirette ad incrementare l'impiego delle fonti energetiche rinnovabili nella produzione di elettricità, nonché a promuovere misure idonee a favorire l'aumento del consumo di elettricità da fonti rinnovabili e favorire lo sviluppo di impianti di **microgenerazione elettrica** alimentati sempre dalle suddette fonti, soprattutto in relazione alle aree montane e agricole.

Per comprendere completamente la portata del Dlg **387/2003**, occorre esaminare con attenzione l'art. 2, lettera a) sulla base del quale vengono considerate **fonti energetiche rinnovabili** "...le fonti energetiche rinnovabili non fossili (eolica, solare, geotermica, del moto ondoso, maremotrice, idraulica, *biomasse*, gas di discarica, gas residuati dai processi di depurazione e biogas).

In particolare, per **biomasse** si intende: *"la parte biodegradabile dei prodotti, rifiuti e residui provenienti dall'agricoltura, dalla silvicoltura e dalle industrie connesse, nonché la parte biodegradabile dei rifiuti industriali e urbani"*.

Nell'ambito di questo articolo risulta poi importante la definizione di **impianti di microgenerazione** che rappresentano quegli impianti con capacità di generazione non superiori a 1 MW elettrico.

Al fine di incentivare in modo sempre maggiore l'impiego delle fonti rinnovabili, vengono potenziate anche le **agevolazioni**, introdotte appunto con il decreto, e individuabili sia in termini economici, attraverso il riconoscimento dell'accesso al regime dei **certificati verdi**, sia in termini amministrativi di accesso alle procedure autorizzative semplificate.

A tal proposito è doveroso segnalare che le opere per la realizzazione degli impianti alimentati da fonti rinnovabili, devono essere considerate di pubblica utilità, urgenti ed indifferibili.

Inoltre, ed è questo un passaggio davvero rilevante, la costruzione e l'esercizio degli impianti di produzione di energia elettrica alimentati da fonti rinnovabili, gli interventi di modifica, potenziamento, nonché tutte le opere connesse e le infrastrutture indispensabili alla costruzione e all'esercizio, sono soggetti ad un'unica autorizzazione, la quale viene rilasciata a seguito di un procedimento unico, al quale partecipano tutte le amministrazioni interessate e svolto sulla base dei principi di semplificazione e con le modalità stabilite dalla L. 241/1990.

Risulta poi interessante il **periodo di riconoscimento dei certificati verdi**, che nel più recente **Dlg 152/2006**, viene prorogato fino a dodici anni.

Così recita il suddetto decreto all'articolo 267, comma 4, lettera d: *“Al fine di prolungare il periodo di validità dei certificati verdi, art.20 comma 5 del Dlg 387/2003 le parole otto anni sono sostituite dalle parole dodici anni”*.

Si tratta in tutta evidenza di un'ulteriore disposizione tendente ad agevolare l'impiego di biomassa e rifiuti per la produzione di energia elettrica, ponendosi in linea con tutto l'impianto normativo delineato dal nuovo decreto.

Più nel dettaglio le **misure nazionali** volte a favorire il consumo di elettricità derivante da fonti rinnovabili sono rappresentate, secondo quanto disposto dall'art. 3 del D.Lgs. 387/2003, oltre che dalle specifiche misure contenute nel decreto stesso, anche da quelle risultanti dal D.Lgs. 79/1999 e dai provvedimenti assunti al fine dall'attivazione della Legge 120/2000 di ratifica del Protocollo di Kyoto.

In particolare il sopra citato **D.Lgs. 79/1999** introduce l'obbligo a carico dei grandi produttori e importatori di energia elettrica prodotta da fonti non rinnovabili, di immettere nella rete elettrica a decorrere dal 2002 una quota minima, pari al 2%, di elettricità prodotta da impianti alimentati a fonti rinnovabili entrati in esercizio dopo il 1 aprile 1999.

A tal fine, riprendendo il D.Lgs. 387/2003 e precisamente l'art. 4, è previsto a decorrere dall'anno 2004 e fino al 2006 che questa quota minima di elettricità prodotta da impianti alimentati da fonti rinnovabili sia incrementata annualmente di 0,35 punti percentuali.

Di notevole interesse risultano poi i **Decreti Ministeriali del 20 luglio 2004** sull'efficienza energetica che hanno sostituito i DM del 24 aprile 2001.

Questi provvedimenti mirano, tra l'altro, a creare un vero e proprio mercato di **titoli di efficienza energetica**, i cosiddetti **certificati bianchi**, con un meccanismo per certi versi simile a quello previsto per i certificati verdi. In tale ambito dovrebbe rientrare anche il teleriscaldamento a biomasse, citato espressamente nella Tabella A dell'allegato 1, visto che esso è considerato risparmio di energia primaria e quindi presenta tutte le caratteristiche per far parte delle fattispecie aventi diritto all'emissione di un titolo di efficienza energetica.

Questo breve excursus sulla normativa nazionale può essere completato con il già citato **DPCM 8 marzo 2002** (sostituito dal DPCM 8 ottobre 2004, Dlg 3 aprile 2006, n 152) che, oltre ad enucleare la classificazione merceologica delle biomasse, ne disciplina all'allegato III punto 2 le condizioni di utilizzo elencando i metodi della combustione diretta e della pirolisi o gassificazione.

Lo stesso provvedimento indica, inoltre, i limiti di emissione, riferiti ad un'ora di funzionamento di questi impianti, esclusi i periodi di avviamento, arresto e guasti, con l'indicazione

puntuale delle condizioni operative, al fine del rispetto dei valori limite che rappresentano indubbiamente un aspetto non trascurabile.

L'insieme di queste e di altre leggi testimoniano la complessità delle tematiche ambientali e il carattere trasversale che esse rivestono, interessando sia settori produttivi della società sia ambiti naturali, culturali e storici. Le varie normative devono, quindi, avere un approccio olistico e integrato al fine di attuare quegli interventi che consentano di raggiungere un equilibrio fra sviluppo industriale ed energetico e compatibilità ambientale.

1.4.2.1 Il sistema dei certificati verdi

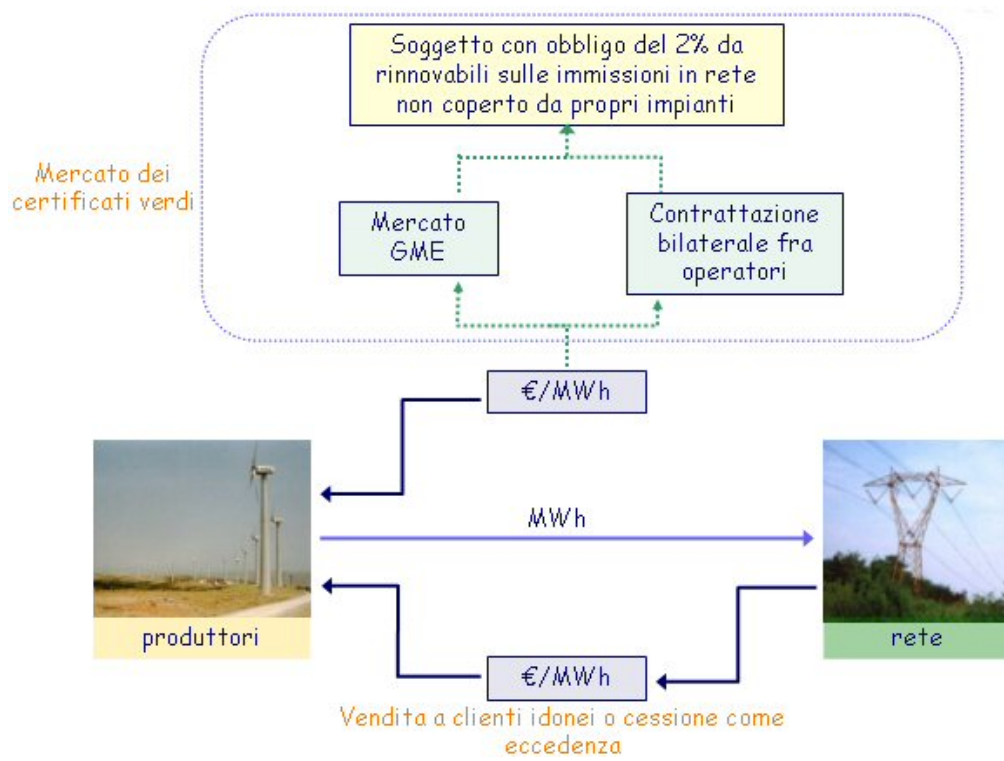
I certificati verdi sono titoli annuali attribuiti all'energia prodotta da fonti rinnovabili in impianti entrati in servizio o ripotenziati a partire dal 1° aprile 1999, secondo quanto disposto dal c.d. Decreto Bersani del 1999 (come aggiornato dalla Legge 239/04).

Anche per quanto riguarda la promozione delle energie rinnovabili sono previsti obblighi per i produttori e importatori di energia elettrica prodotta da fonti tradizionali, che devono immettere ogni anno in rete una quota di energia elettrica, prodotta da impianti alimentati da rinnovabili.

Al Mercato dei Certificati Verdi possono partecipare (ai sensi dell'art. 82 della **Disciplina del Mercato Elettrico**) tutti gli operatori del settore dell'energia elettrica, come acquirenti o venditori, il Gestore della Rete di Trasmissione Nazionale, i produttori nazionali ed esteri, gli importatori, i clienti grossisti e le formazioni associative (Associazioni di consumatori e utenti, ambientaliste, sindacati), previa domanda al Gestore del Mercato Elettrico e l'ottenimento della qualifica di operatore del mercato.

I certificati ottenuti sono poi scambiabili o mediante contrattazione bilaterale o sul mercato organizzato dal GME, in cui la domanda è costituita dall'obbligo per produttori e importatori di immettere annualmente una quota di energia prodotta da fonti rinnovabili pari al 2% di quanto prodotto e/o importato da fonti convenzionali nell'anno precedente,(Figura 5).

Figura 5 Il mercato dei certificati verdi [11]



CAPITOLO 2

La biomassa

Capitolo 2

2.1 Cos'è la biomassa

“Biomassa” è un termine che riunisce una gran quantità di materiali di natura estremamente eterogenea.

In generale con tale parola si designa ogni sostanza organica di origine vegetale o animale da cui sia possibile ottenere energia attraverso processi di tipo termochimico o biochimico.

Il D.L. 30/05/2005 n° 128 intende per biomassa *“la parte biodegradabile dei prodotti, rifiuti e residui provenienti dall'agricoltura, comprendente sostanze vegetali e animali, dalla silvicoltura e dalle industrie connesse, nonché la parte biodegradabile dei rifiuti industriali e urbani”*.

Queste sostanze, che direttamente o indirettamente provengono da reazioni fotosintetiche, sono disponibili come prodotti diretti (es. colture ad uso energetico erbacee o legnose) o residui del settore agricolo-forestale, dell'industria agro-alimentare, artigianale, industriale e civile (potature, paglia, letame, sansa d'oliva, vinacce, gusci di frutta secca, liquami prodotti dagli impianti di depurazione, parte organica dei rifiuti urbani).

La biomassa è dunque considerata un'energia rinnovabile anche se viene combusta per produrre energia, perché ha origine dalla fotosintesi clorofilliana di acqua e CO₂ che dà luogo a carboidrati vegetali (figura 6).

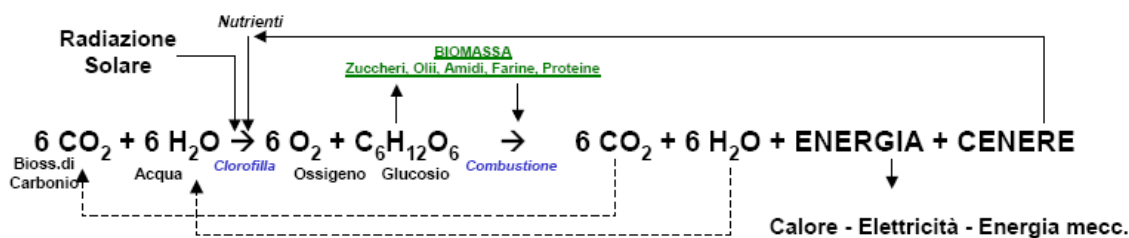


Figura 6 Ciclo del carbonio [20]

Questi carboidrati quando vengono usati come combustibili producono nuovamente CO₂, che rinnova a sua volta il ciclo della fotosintesi (figura 8).

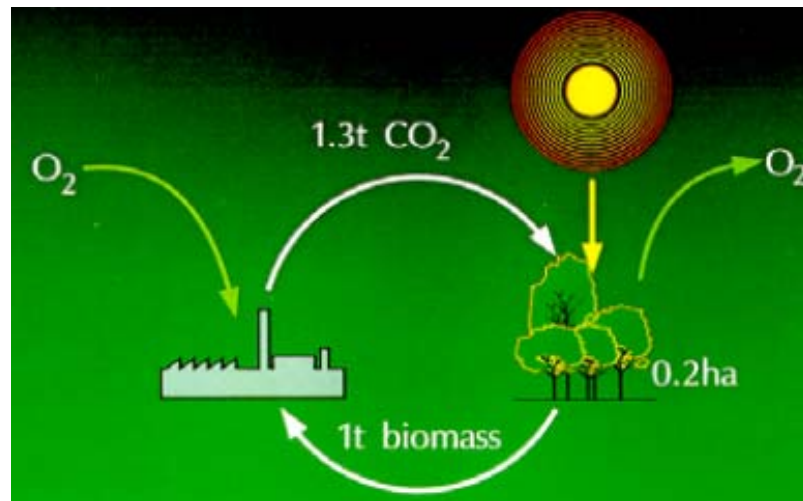


Figura 7 : Bilancio nullo della CO₂[20]

La biomassa, quindi, rappresenta la forma più sofisticata di accumulo dell'energia solare, che vede nella fotosintesi la sua “centrale”, naturale e gratuita.

La biomassa, vista come energia solare accumulata, è un elemento chiave per una politica economico-energetica sostenibile.

Si ricorda, inoltre, che l'anidride carbonica emessa da impianti alimentati a legna per la produzione di energia non viene conteggiata ai fini degli accordi del Protocollo di Kyoto, quindi tutta l'energia prodotta in tal modo è da considerarsi ad emissione zero.

La composizione chimica della biomassa (figura 8), pur variando a seconda delle tipologie, è costituita mediamente a secco dal 25% da lignina e dal 75% da carboidrati (molecole di zucchero unite fra loro in lunghe catene o polimeri).

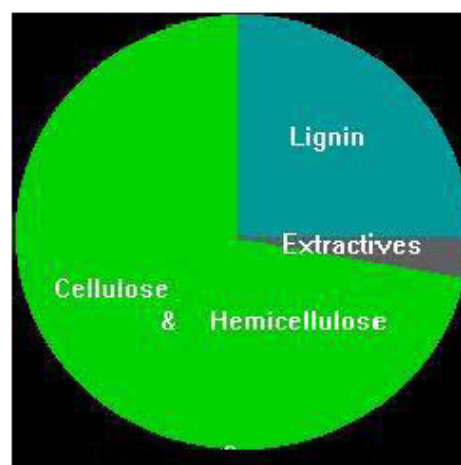


Figura 8 Composizione chimica della biomassa [20]

Le due categorie di carboidrati più importanti sono la cellulosa e l'emicellulosa: i lunghi polimeri di cellulosa sono utilizzati per costruire le fibre che danno alle piante la loro resistenza e la lignina funge da collante per mantenere unite queste fibre.

Oltre a questi due componenti principali molte specie contengono anche una piccola percentuale di componenti non strutturali non solubili, che prendono il nome inglese di “extractives”. Fonte: [<http://www.nrel.gov/>].

2.1 Classificazione della biomassa

La biomassa utilizzata per produrre energia può essere materiale proveniente da fonti residuali o il prodotto di lavorazioni dedicate, cioè coltivate specificatamente per scopi energetici, chiamate “colture energetiche”.

A seguire si propone una classificazione delle diverse fonti, vedi figura 9 :

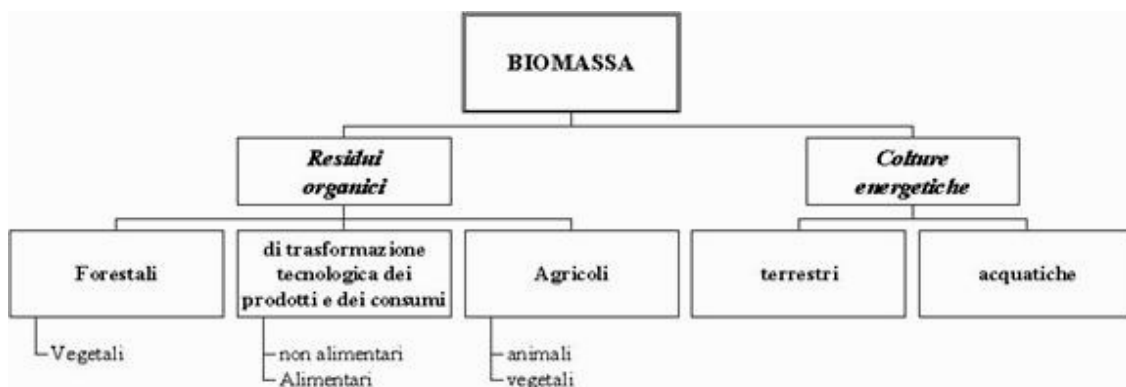


Figura 9 Classificazione della biomassa [18]

Fonti non residuali:

- Coltivazioni energetiche acquatiche.
- Coltivazioni energetiche in terreni agricoli in eccedenza, una volta soddisfatta la domanda di prodotti agricoli
- Coltivazioni energetiche in terreni degradati o ricavati dalla deforestazione.

Fonti residuali:

- Residui della produzione agricola, suddivisi in scarti della produzione e scarti della lavorazione.
- Residui forestali e della produzione di legname.
- Residui animali (letame).
- Sottoprodotti o scarti dell'industria agro-alimentare.
- Scarti della catena della distribuzione e dei consumi finali (rifiuti organici).

Da sottolineare che le **fonti residuali** sono costituite da scarti o sottoprodotti agricoli industriali o forestali e quindi possono essere destinate alla produzione energetica senza

praticamente incidere sulle spese di produzione o di raccolta, anzi aumentando la redditività della coltivazione.

Non va dimenticato però che determinati scarti vengono da sempre utilizzati per fertilizzare i terreni o impiegati come mangimi per animali. .

Le **coltivazione energetiche**, al contrario, forniscono solamente la parte destinata allo sfruttamento energetico, riducendo così il guadagno.

Inoltre, in alcuni casi, tali coltivazioni possono entrare in competizione con la produzione alimentare e/o arrecare danno alla biodiversità.

Quindi se da una parte si ha la competizione dell'uso del suolo, fra produzione di energia e cibo, dall'altra troviamo la duplice scelta dell'uso dei prodotti di scarto, fra scopi energetici e produzione di materiali, come appunto fertilizzanti e mangimi.

La scelta di biomassa, quindi, da utilizzare è tutt'altro che semplice ed in generale solo uno studio attento del territorio, che tenga conto delle sue peculiarità, può portare alla scelta più idonea e conveniente, sia dal punto di vista economico che ambientale .

Nel caso specifico dello studio svolto, si sono esaminati residui della produzione agricola, e più precisamente scarti della produzione (gusci di noccioli) e scarti della lavorazione (potatura di noccioletti).

Questi rientrano nella classificazione dei biocombustibili solidi.

2.2.1 Biocombustibili solidi

In base alla classificazione del CTI (Comitato Termotecnico Italiano) che per prima ha tradotto, la specifica tecnica europea pr CEN/TS 14588 “*Solid Biofuels – Terminology, Definitions and Description*”, ormai divenuta norma UNI CEN/TS 14588 (“Biocombustibili solidi: Terminologia, Definizione e Descrizioni” pubblicata il 1/5/2005), i biocombustibili solidi vengono distinti in base a :

- natura e provenienza;
- aspetto esteriore (forme commerciali) e proprietà.

La classificazione, mostrata in tabella 13, illustra il sistema gerarchico dei principali gruppi di biocombustibili in relazione a natura e provenienza, dividendo la biomassa, nel primo livello, in :

1. Biomassa legnosa.
2. Biomassa erbacea.
3. Biomassa da frutti.
4. Miscele e miscugli di biomassa.

Per biomassa **legnosa** si intendono alberi, arbusti e cespugli; per biomassa **erbacea**, vegetali con fusto non-legnoso, che muoiono alla fine della stagione vegetativa; per biomassa **da frutti** la parte commestibile di un albero o di un arbusto che contiene i semi; e per **miscele e miscugli** di biomassa, i composti di materiali di diversa origine. In particolare, la composizione di un miscuglio deve essere specificata, indicando anche l'eventuale presenza di materiale trattato chimicamente. È, inoltre, necessario indicare, come si vede nel secondo livello, se la biomassa è un prodotto delle attività colturali o forestali, un sottoprodotto, un residuo industriale o legno a fine vita, vergine o trattato (Tab. 13).

Tabella 13: Classificazione dei biocombustibili solidi in base a natura e provenienza: biomassa legnosa.

Livello 1	Livello 2	Livello 3	Livello 4
1. Biomassa legnosa	1.1. Biomassa legnosa da arboricoltura e silvicoltura	1.1.1. Alberi e arbusti interi	1.1.1.1. Legno di latifoglie
			1.1.1.2. Legno di conifere
			1.1.1.3. Ceduo a turno di rotazione breve
			1.1.1.4. Arbusti
		1.1.2. Tronchi	1.1.2.1. Latifoglie
			1.1.2.2. Conifere
			1.1.2.3. Miscele e miscugli
		1.1.3. Residui di potatura	1.1.3.1. Fresco/verde (incluse foglie e aghi)
			1.1.3.2. Secco
			1.1.3.3. Miscele e miscugli
		1.1.4. Ceppaie	1.1.4.1. Latifoglie
			1.1.4.2. Conifere
			1.1.4.3. Ceduo a turno breve
			1.1.4.4. arbusti
			1.1.4.5.
		1.1.5. Corteccia da scortecciatura preindustriale	
		1.1.6. Biomassa legnosa da gestione del territorio	
	1.2. Sottoprodotti e residui dell'industria di lavorazione del legno	1.2.1. Residui di legno non trattato	1.2.1.1. Legno privo di corteccia
			1.2.1.2. Corteccia (da operazioni industriali)
			1.2.1.3. Miscele e miscugli
		1.2.2. Residui di legno trattato	1.2.2.1. Legno privo di corteccia
			1.2.2.2. Corteccia (da operazioni industriali)
			1.2.2.3. Miscele e miscugli
		1.2.3. Sarti fibrosi dell'industria della carta e della cellulosa	
	1.3. Legno post-consumo	1.3.1. Legno non trattato	1.3.1.1. Legno privo di corteccia
			1.3.1.2. Corteccia (da operazioni industriali)
			1.3.1.3. Miscele e miscugli
		1.3.2. Legno trattato	1.3.2.1. Legno privo di corteccia
			1.3.2.2. Corteccia (da operazioni industriali)
			1.3.2.3. Miscele e miscugli
		1.3.3. Miscele e miscugli	
	1.4. Miscele e miscugli		

Livello 1	Livello 2	Livello 3	Livello 4
2. Biomassa erbacea	2.1. Biomassa erbacea da agricoltura e orticoltura	2.1.1. Cereali	2.1.1.1. pianta intera
			2.1.1.2. paglia
			2.1.1.3. semi o granella
			2.1.1.4. lolla, gusci e affini
			2.1.1.5. miscele e miscugli
		2.1.2. Erbe in genere	2.1.2.1. pianta intera
			2.1.2.2. paglie
			2.1.2.3. semi
			2.1.2.4. gusci e affini
			2.1.2.5. miscele e miscugli
		2.1.3. Oleaginose	2.1.3.1. pianta intera
			2.1.3.2. steli e foglie
			2.1.3.3. semi
			2.1.3.4. gusci e affini
		2.1.4. Piante da radici	2.1.4.1. pianta intera
			2.1.4.2. steli e foglie
			2.1.4.3. ruberi, radici e affini
	2.1.4.4. miscele e miscugli		
	2.1.5. Leguminose	2.1.5.1. pianta intera	
		2.1.5.2. steli e foglie	
		2.1.5.3. frutti	
		2.1.5.4. baccelli	
		2.1.5.5. miscele e miscugli	
	2.1.6. Floricole	2.1.6.1. pianta intera	
		2.1.6.2. steli e foglie	
		2.1.6.3. semi	
		2.1.6.4. miscele e miscugli	
2.2. Residui e sottoprodotti dalla trasformazione industriale di biomassa erbacea	2.1.7. Biomassa erbacea da gestione del territorio		
	2.2.1. residui erbacei non trattati	2.2.1.1. cereali ed erbe in genere	
		2.2.1.2. oleaginose	
		2.2.1.3. ruberi, radici e affini	
		2.2.1.4. oleaginose e fioricole	
	2.2.2. residui erbacei trattati	2.2.2.1. cereali e ad erbe in genere	
		2.2.2.2. oleaginose	
		2.2.2.3. ruberi, radici e affini	
		2.2.2.4. oleaginose e fioricole	
		2.2.2.5. miscele e miscugli	
2.3. Miscele e miscugli			
3. Frutti e semi	3.1. Frutti da frutticoltura e orticoltura	3.1.1. Bacche e affini	3.1.1.1. bacche intere
			3.1.1.2. polpa
			3.1.1.3. semi
			3.1.1.4. miscele e miscugli
		3.1.2. Drupe e affini	3.1.2.1. frutti interi
			3.1.2.2. polpa
			3.1.2.3. noccioli
			3.1.2.4. miscele e miscugli
		3.1.3. Noci, nocule e acheni (frutta secca)	3.1.3.1. frutto intero
			3.1.3.2. gusci, tegumenti
			3.1.3.3. noccioli
			3.1.3.4. miscele e miscugli
	3.2. Residui e sottoprodotti dell'industria di lavorazione dei frutti	3.2.1. Residui di frutti non trattati	3.2.1.1. Bacche e affini
			3.2.1.2. Drupe e affini
			3.2.1.3. Noci, nocule e acheni
			3.2.1.4. sansa di olive vergine
			3.2.1.5. miscele e miscugli
3.2.2. Residui di frutti trattati	3.2.2.1. Bacche e affini		
	3.2.2.2. Drupe e affini		
	3.2.2.3. Noci, nocule e acheni		
	3.2.2.4. sansa di olive esausta		
3.3. Miscele e miscugli			
4. Miscele e miscugli	4.1. Miscele		
	4.2. Miscugli		

[Fonte: CTI 2003 Energia e Ambiente]

I biocombustibili solidi sono commercializzati con forme e pezzature molto diverse (fig. 10). Queste caratteristiche sono di importanza fondamentale per la gestione del combustibile come pure per le proprietà di combustione.

In tabella 14 sono elencate alcune delle più diffuse tipologie commerciali di biocombustibili solidi.



Figura 10 Forme e pezzature di biocombustibili solidi [5]

Nome del combustibile	Dimensione tipica	Metodo di preparazione
Bricchette	$\varnothing > 25 \text{ mm}$	compressione in una pressa a pistone
Pellet	$\varnothing < 25 \text{ mm}$	estrusione
Agglomerati sferoidali	$\varnothing < 50 \text{ mm}$	centrifugazione
Combustibile in polvere (polverino)	$< 1 \text{ mm}$	macinatura
Segatura	1-5 mm	taglio con strumenti affilati
Cippato	5-100 mm	taglio con strumenti affilati
Scaglie	varia	frantumazione con strumenti non affilati
Cocchi/tronchetti/tondelli	100-1000 mm	taglio con strumenti affilati
Tondo lungo	$> 500 \text{ mm}$	taglio con strumenti affilati
Balle	$0,1 \text{ m}^3$	compressione in parallelepipedi
Balloni	$3,7 \text{ m}^3$	compressione in parallelepipedi
Rotoballe	$2,1 \text{ m}^3$	compressione in cilindri
Miniroballe	$0,8 \text{ m}^3$	compressione in cilindri
Fascine	varia	allineamento e legatura
Tronchi virtuali	$5-6 \text{ m}^3$	compressione in cilindri
Corteccia	varia	residui da scortecciamento degli alberi
Paglia sminuzzata	10-200 mm	taglio durante la raccolta
Semi o granella	varia	essiccazione
Gusci e noccioli	5-15 mm	nessuna preparazione

Tabella 14 Alcuni esempi di di tipologie commerciali di biocombustibili.

I prodotti legnosi utilizzabili per scopi energetici sono caratterizzati da un'estrema eterogeneità per composizione, misura e forma, passando dalla polvere di legno alla segatura, dai trucioli alle ramaglie e ai tronchi (fig. 10).

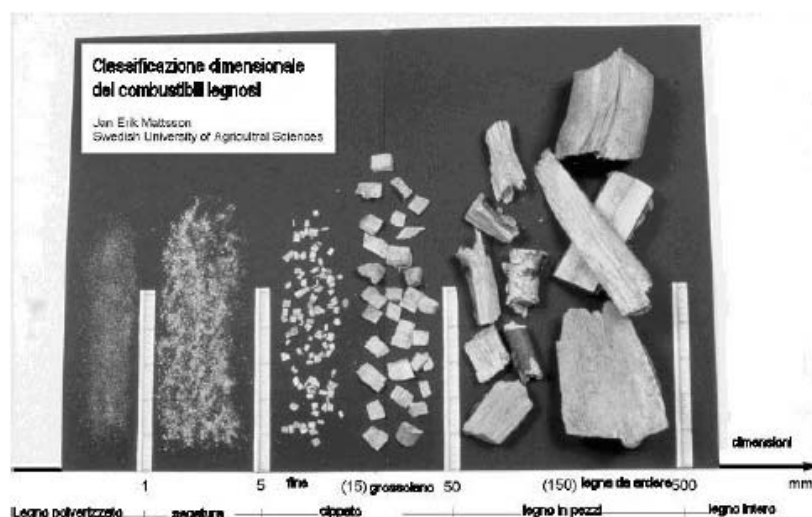


Figura 11 Classificazione dimensionale dei combustibili legnosi [5]

Al momento di destinarli alla conversione energetica, essi richiedono trattamenti che sono variabili a seconda delle caratteristiche chimico-fisiche del materiale in questione e del tipo di impianto di utilizzazione.

Il fine di queste operazioni è ottenere un combustibile a più alta qualità energetica e maggiore facilità d'impiego. Successivamente alle fasi di taglio, allestimento ed esbosco, la legna non può essere convenientemente utilizzata tal quale a causa dell'elevata percentuale d'umidità.

Una soluzione semplice ed economica per ridurre il tenore idrico del legno da bruciare è l'essiccazione per traspirazione o biologica.

Essa consiste in una stagionatura del legno, la cui durata può variare da pochi mesi a più di un anno, in relazione all'andamento climatico stagionale e al tipo di legno: la biomassa legnosa dopo il taglio è solitamente stoccata in prossimità dei luoghi di utilizzazione, all'aperto oppure al riparo.

Ovviamente la perdita d'umidità porta ad un aumento del potere calorifico del legno, che raggiunge valori più alti con contenuti di umidità tra il 15 e il 20%.

È bene, infatti, sottolineare che scendere al di sotto di tali valori comporterebbe notevoli problemi tecnico-economici.

Occorre, infine, considerare che l'essiccazione naturale del legno porta ad un migliore utilizzo nei processi termochimici, in quanto riduce la produzione di fumo e di catrame, con una minore usura delle apparecchiature e più alti rendimenti termodinamici.

I biocombustibili legnosi, principalmente utilizzati per la produzione di energia, si ricavano fondamentalmente in due modi:

1. **cippatura**, cioè combustibili ottenuti dalla *riduzione* dimensionale di diversi assortimenti legnosi in scaglie omogenee di piccole dimensioni (**chips**);
2. o **densificazione**, assortimenti ricavati dalla *pressurizzazione* di residui legnosi di piccola granulometria, ottenendo diverse tipologie di combustibili densificati (**pellet e bricchette**).

Nel primo caso, si ricavano biocombustibili legnosi tramite **cippatura**, un'operazione meccanica che riduce e rende omogenea la composizione dei materiali legnosi di diversa misura, in scaglie di piccole dimensioni, detti **chips**.

In questo modo è agevolata la movimentazione e l'alimentazione degli impianti.

La grandezza dei “*chips*” varia con le tecniche di taglio, le dimensioni richieste, infatti, sono in funzione del tipo di impianto e del suo sistema di alimentazione, da 10 a 50 mm di lunghezza, da 5 a 25 mm di larghezza e uno spessore pari a 1/5-1/10 della lunghezza.

La geometria, la dimensione, la densità sono caratteristiche importanti se i chip sono destinati all'industria del legno, mentre l'omogeneità è il parametro più importante se i chips sono destinati alla combustione o alla gassificazione. L'omogeneità del materiale viene ottenuta con la calibratura tramite vagli.

Un tenore di umidità del legno superiore al 40% può causare problemi al funzionamento della cippatrice, ma in ogni caso l'umidità del legno non deve scendere a valori inferiori al 25%.

La qualità del legno cippato dipende sia dal materiale di provenienza che dalla tecnologia di produzione. In Europa sono comuni tre differenti tipologie di chips:

1. prodotti dai residui forestali come ramaglie e cimature o da tronchi interi, derivanti dai diradamenti boschivi. Essi sono predominanti nei paesi nordici e presentano un contenuto acquoso di circa il 50% in peso, con una pezzatura molto varia, nonché un contenuto non trascurabile di cortecce e fogliame.

2. prodotti nelle segherie con un contenuto in acqua del 40-50%. Essi sono usati, per esempio, nell'industria cartaria.

3. derivanti dai diradamenti, privi di ramaglie e di foglie e lasciati essiccare prima della cippatura per circa 6 mesi.

Questi “*chips*” hanno un contenuto di circa il 30% di acqua e caratteristiche qualitative e di pezzatura abbastanza uniformi.

Nel secondo caso, si ricavano biocombustibili legnosi tramite **densificazione**.

In differenti settori industriali, infatti, sono prodotte ingenti quote di residui legnosi di piccola granulometria (trucioli, segatura, polvere di legno, ...) che non trovano una facile utilizzazione e talvolta pongono problemi di smaltimento.

La densificazione di questi materiali permette di ottenere un combustibile denso, in forma di cubetti, **pellet** (piccoli cilindri di 8-10mm di diametro e 20-30 mm di lunghezza) e **bricchette** (a forma di saponetta o di cilindro con lunghezza tra 50 e 300 mm), utilizzabile all'interno del processo produttivo o vendibili ad altri utilizzatori.

I prodotti densificati sono caratterizzati da elevata densità energetica, stabilità e uniformità delle dimensioni, bassa percentuale d'umidità. Essi, di conseguenza hanno minori costi di trasporto e una maggiore facilità di immagazzinamento ed uso, miglior controllo e maggiore efficienza di combustione.

La densità di questi prodotti varia da 0,9 a 1,4 g/cm³, mentre la loro umidità può variare entro “*range*” molto esteso (generalmente dal 5% al 10%).

Il processo di produzione viene articolato in tre fasi: stoccaggio e preparazione del materiale, essiccazione, densificazione. Inizialmente, il legno è separato dalle impurità, ridotto in dimensioni più piccole e uniformi e stoccato su piattaforme; da qui è trasportato all'interno di forni di essiccazione, dove l'umidità è ridotta a valori intorno al 10%.

Avviene quindi la densificazione del materiale per compressione (pressa a vite o a pistone) o estrusione. Le macchine che lavorano per estrusione riscaldano il materiale, provocando, dopo il

raffreddamento, la formazione di una pellicola protettiva di lignina che si oppone ad un ritorno di umidità.

La qualità del prodotto e il costo energetico richiesto (mediamente il 20% dell'energia contenuta nel materiale da densificare) dipendono dalle caratteristiche chimico-fisiche del materiale grezzo e dal tipo di processo impiegato.

A parità di volume i pellet hanno un contenuto energetico 4 volte superiore a quello dei chip di legno, per cui i volumi richiesti per lo stoccaggio sono considerevolmente più bassi.

I biocombustibili legnosi utilizzati nel presente lavoro, appartengono alla classificazione: frutti e semi (primo livello); residui e sottoprodotti dell'industria di lavorazione dei frutti (secondo livello); non trattati (terzo livello); noci e nocchie ed acheni (quarto livello).

Essi, a differenza dei pellet o dei chips, sono privi di una qualsiasi lavorazione prima del loro utilizzo come combustibili energetici.

2.1 Tecnologie per la conversione della biomassa

La biomassa grezza può essere trasformata direttamente in calore ed elettricità (*biopower*) con processi simili a quelli usati per i combustibili fossili, oppure essere trasformata in biocombustibili (*biofuels*) da convertire in seguito in energia o in prodotti per l'industria chimica (*bioproducts*).

Tutte le tecnologie di conversione usate per ottenere questi tre tipi di prodotti rientrano in tre grandi categorie, come mostra la figura 11:

- **Processi meccanici/chimico-fisici** → estrazione oli (filiera biodiesel)
- **Processi biochimici** → fermentazione alcolica (filiera bioetanolo)
→ digestione anaerobica (biogas)
- **Processi termochimici** → pirolisi
→ gassificazione
→ combustione

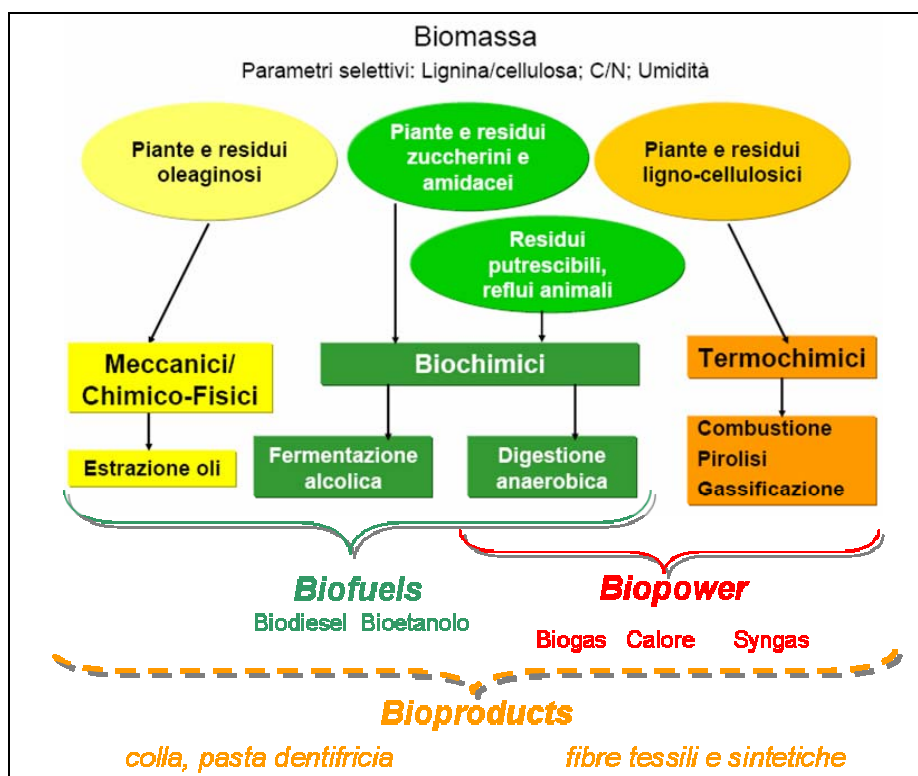


Figura 12 Principali trasformazioni della biomassa [9]

Quindi le principali applicazioni della biomassa sono: produzione di energia (biopower), sintesi di carburanti (biofuels) oppure sintesi di prodotti (bioproducts) a scopi industriali.

2.3.1 Bioproducts

Qualunque composto sintetizzabile dai combustibili fossili può essere ugualmente prodotto dalla biomassa.

Questi bioprodotto (*bioproducts*) sono realizzati pertanto da fonti energetiche rinnovabili e di solito la loro produzione necessita di quantitativi energetici inferiori rispetto ai loro omologhi basati sul petrolio.

I ricercatori hanno accertato che i processi utilizzati per produrre biofuels, possono essere combinati per ottenere antigelo, materie plastiche, colla, dolcificanti artificiali e pasta dentifricia.

Altri reagenti per ottenere bioproducts sono il monossido di carbonio e l'idrogeno (ricavabile anche dal syngas di gassificazione).

Questa miscela $\text{CO}_2\text{-H}_2$, nota come gas di biosintesi, può sintetizzare numerosi prodotti come fibre tessili e sintetiche, materie plastiche o acidi, indispensabili per la produzione di pellicole fotografiche.

Un altro esempio è dato dall'olio di pirolisi, che oltre a ricavare direttamente elettricità (dopo un opportuno trattamento, facendo uso di motori, turbine o celle a combustibile), è possibile estrarre un fenolo, usato nella produzione di adesivi per il legno, stampi di plastica e schiuma isolante.

2.3.2 Biofuels

La biomassa, diversamente dalle altre rinnovabili, può essere trasformata in combustibili solidi, liquidi e gassosi.

Il termine “**biofuels**” (= **biocombustibili**) potrebbe, quindi, riferirsi anche ai combustibili usati per la produzione di energia elettrica, ma in genere si riferisce ai combustibili *liquidi* o *gassosi impiegati nei mezzi di trasporto*.

I **biocarburanti** (traduzione impropria di “**biofuels**”), esplicitamente citati dalla direttiva europea 2003/30/CE, recepita dalla legislazione italiana con il D.L. 30/05/2005 n° 128, sono:

- bioetanolo, biodiesel, biogas, biometanolo, biodimetilene, bio-ETBE (basato sul bioetanolo; il 47% è considerato rinnovabile), biocombustibili di sintesi derivanti da biomasse (FT-liquid), bioidrogeno, oli vegetali puri.

I più comuni biofuels, attualmente in uso, sono:

- **bioetanolo**, alcool etilico, ottenuto da colture zuccherine o amidacee, e i suoi derivati chimici come l'etere etilbutilico (**ETBE**);
- **oli vegetali**, ottenuti a partire da colture oleaginose e utilizzati generalmente sotto forma di derivati modificati chimicamente (esteri metilici) con il nome di **biodiesel**.

Il **bioetanolo** - o alcool etilico, $C_2H_5(OH)$ - è ottenuto attraverso la *fermentazione* degli zuccheri ricavati da qualunque materia prima vegetale che contiene o che può essere trasformata in zuccheri, come l'amido e la cellulosa.

La produzione di etanolo da cellulosa è però ancora in fase sperimentale. Oggi, tra i carburanti alternativi per il trasporto, l'etanolo, o meglio il suo derivato ETBE^{xii}, mostra il miglior compromesso tra prezzo disponibilità e prestazioni. (Figura 12).

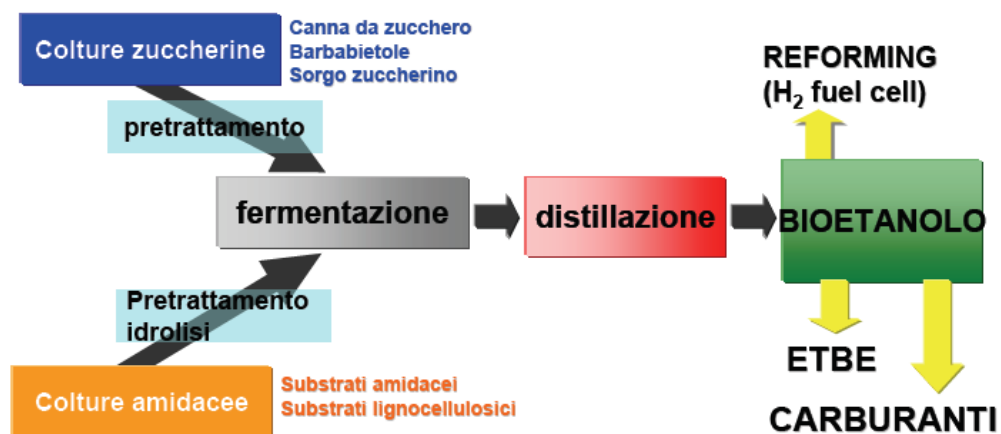


Figura 13 Filiera Bioetanolo [9]

Gli **oli vegetali** possono essere estratti dalle piante oleaginose (soia, colza, girasole, ecc.). Caratteristica comune di tutte le oleaginose è quella di essere ricche di materie proteiche che, dopo l'estrazione dell'olio, sono impiegabili nell'alimentazione animale sotto forma di panelli.

Il **biodiesel** è prodotto, invece, a partire dagli stessi **oli vegetali** (di colza o di palma), ma anche dagli oli di scarto e dal grasso animale, grazie ad una serie di tecnologie di esterificazione e transesterificazione, in condizioni operative di bassa temperatura e pressione.

Gli olii possono essere, quindi, utilizzati come combustibili nello stato in cui vengono estratti oppure dopo esterificazione.

E' interessante anche l'utilizzo dei sottoprodotti di processo come ad esempio la glicerina, utilizzata dall'industria farmaceutica. Vedi figura 14

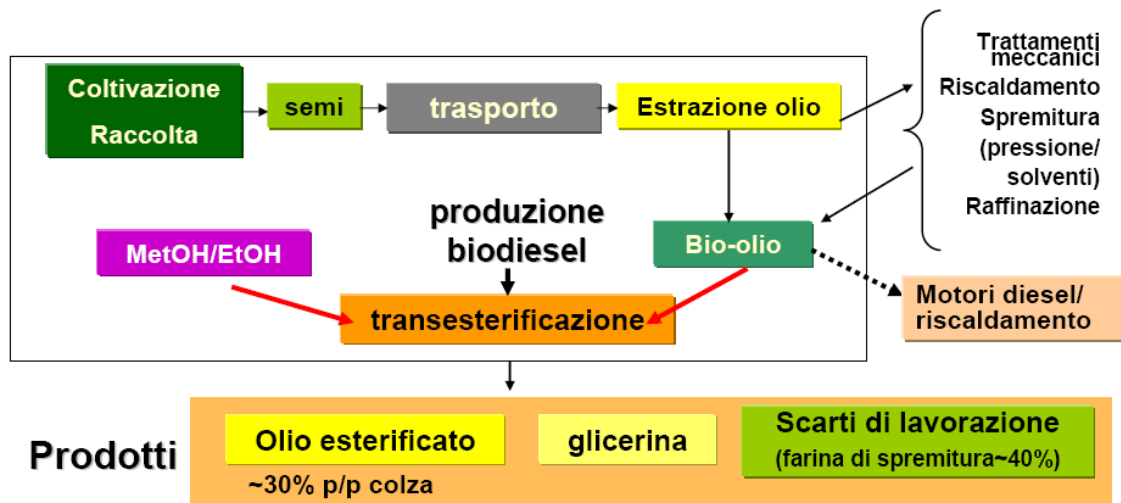


Figura 14 Filiera Biodiesel [9]

Da ricordare, inoltre, un altro biocombustibile liquido è il **biometanolo** (CH_3OH).

Infatti il metanolo, noto anche come alcool del legno, è prodotto di solito dal gas naturale ma può essere altresì sintetizzato dalla biomassa.

Una strada alternativa, quindi, è la conversione catalitica del syngas prodotto tramite gassificazione. In questo caso si trasformano l'idrogeno ed il monossido di carbonio presenti nel gas di sintesi in metanolo ($\text{CO} + 2 \text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_3\text{OH}$).

2.3.3 Biopower

Le tecnologie di biopower convertono i combustibili rinnovabili della biomassa in calore ed elettricità, usando apparecchiature simili a quelle usate con combustibili fossili.

La biomassa rappresenta la seconda fonte di energia rinnovabile, dopo quella idroelettrica, per il produrre elettricità; ma a dispetto di quest'ultima la biomassa ha il vantaggio di conservare intatta la sua energia fino al suo utilizzo.

Mentre fino a pochi anni fa, la biomassa veniva utilizzata principalmente per cucinare o per usi individuali, attualmente le tecnologie hanno raggiunto un tale sviluppo che possono generare elettricità, dall'energia contenuta nei combustibili della biomassa e soddisfare i fabbisogni energetici di piccoli villaggi e piccole città.

I principali processi biochimici e termochimici che permettono la trasformazione diretta di biomassa in energia (biopower) sono: **digestione anaerobica**, **combustione**, **pirolisi** e **gassificazione**.

In seguito si dà una breve descrizione di questi processi biochimici e termochimici, lasciando da parte la gassificazione, che sarà trattata in maniera approfondita nel capitolo successivo.

2.3.3.1 Processo biochimico (biopower): la digestione anaerobica

La digestione anaerobica è un processo di conversione di tipo biochimico che avviene in assenza di ossigeno. Consiste nella demolizione, ad opera di enzimi, funghi e micro-organismi, di sostanze organiche complesse (lipidi, protidi, glucidi) contenute nei vegetali e nei sottoprodotti di origine animale, con la produzione di biogas.

Vengono impiegate, per i processi biochimici, quelle biomasse in cui il rapporto carbonio/azoto è inferiore a 30 e l'umidità alla raccolta è superiore al 30%; ovvero: colture acquatiche, alcuni sottoprodotti colturali (foglie e steli di barbabietola, ortive, patata), i reflui zootecnici e scarti di lavorazione (acqua di vegetazione), nonché la biomassa immagazzinata nelle discariche controllate.

Il gas generato è costituito abitualmente per il 50÷70% circa da metano e per la restante parte da CO₂ ed altri componenti, il suo potere calorifico varia a seconda del contenuto di metano, un valore medio può essere posto pari a circa 23.000 kJ/Nm³.

Il biogas così prodotto viene trattato, accumulato, compresso ed immagazzinato e può essere utilizzato come combustibile per alimentare caldaie a gas per produrre calore o motori a combustione interna per produrre energia elettrica, come mostra la figura 14.



Figura 15 Produzione di biogas e suo utilizzo [10]

Al termine del processo di fermentazione dell'effluente si conservano integri i principali elementi nutritivi (azoto, fosforo, potassio), già presenti nella materia prima, favorendo così la mineralizzazione dell'azoto organico; l'effluente risulta in tal modo un ottimo fertilizzante (figura 15).

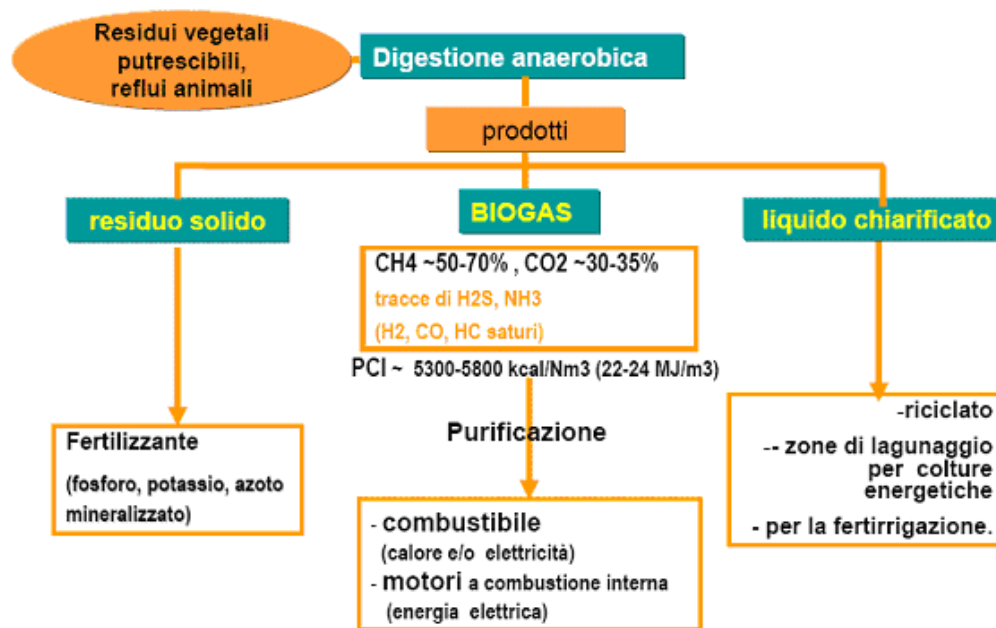


Figura 16 Filiera del biogas [15]

2.3.3.2 Processi termochimici (biopower): combustione e pirolisi

I processi termochimici, sono basati sull'azione del calore che innesca le reazioni chimiche necessarie a trasformare la materia in energia.

Risultano idonee biomasse in cui il rapporto C/N abbia valori superiori a 30 ed il contenuto di umidità non superi il 30%; ovvero: la legna e tutti i suoi derivati (segatura, trucioli, ecc.), i sottoprodotti colturali di tipo ligno-cellulosico (paglia di cereali, residui di potatura della vite e dei fruttiferi, ecc.) ed alcuni scarti di lavorazione (lolla, pula, gusci, noccioli, ecc.). Vedi figura 17.

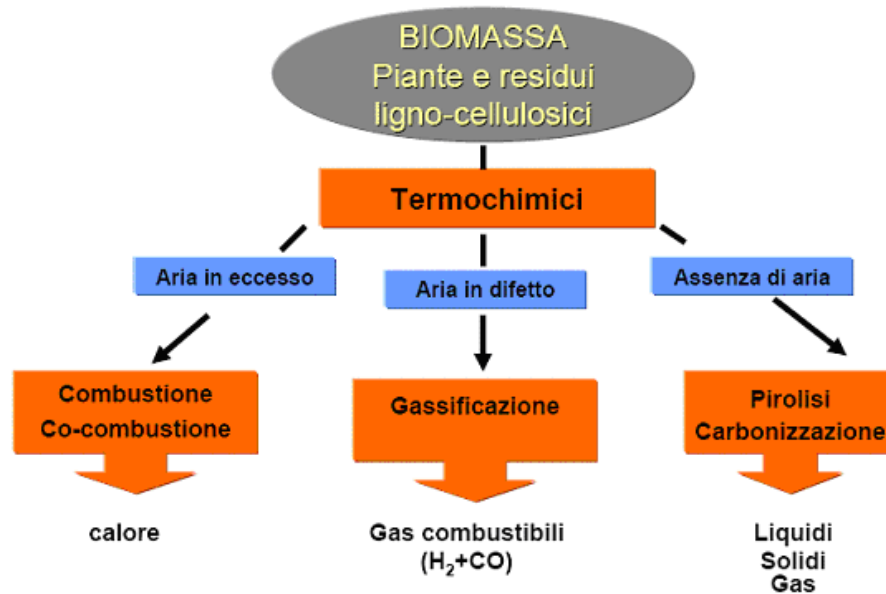


Figura 17 Principali processi termochimica [15]

Combustione

Dal punto di vista termodinamico, la combustione è un processo di conversione dell'energia chimica del combustibile in calore, provocato da una ossidazione completa della biomassa (figura 18).

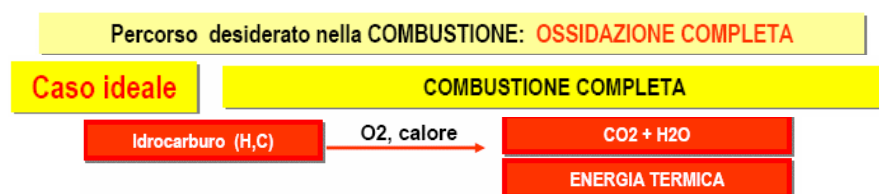


Figura 18 Caso ideale di combustione [4]

In realtà i principali processi in gioco sono la disidratazione, la devolatilizzazione/pirolisi e per finire la combustione (ossidazione).

La complessità delle reazioni è dovuto principalmente al:

- trasferimento non omogeneo della massa in calore
- reazioni eterogenee solido/gas
- reazioni omogenee tra gas
- diffusione dei gas verso l'interfaccia solido/gas
- diffusione di composti gassosi dall'interfaccia del solido verso la fase gas.

Per questo nella realtà, avendo aria in eccesso (O_2 e N_2), si ha la produzione oltre che di energia termica, anche di prodotti solidi come ceneri e incombusti ed emissioni gassose come CO , N_2 , SO_x e particolato, vedi figura 19:

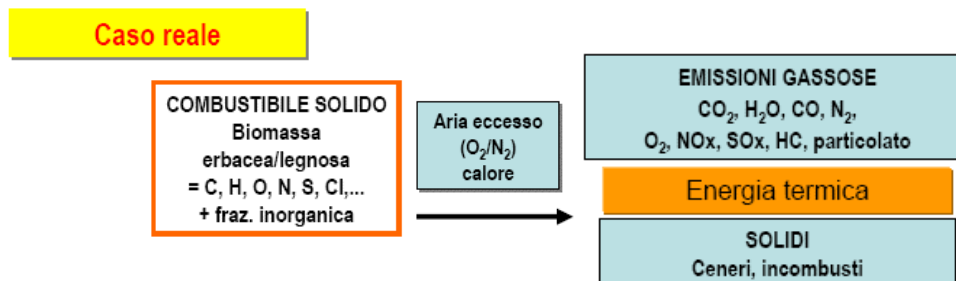


Figura 19 Caso reale di combustione di biomassa [4]

L'energia termica recuperata viene poi utilizzata per riscaldamento oppure per generare elettricità grazie a cicli a gas o a vapore.

La combustione si effettua generalmente in caldaie, con buoni rendimenti (80÷85%) se si utilizzano combustibili (legno, piante lignee, residui legnosi di potatura) ricchi in glucidi strutturati (cellulosa e lignina) e con contenuti di H_2O inferiori al 35%.

La combustione di combustibili poveri, infatti, presenta alcune problematiche dovute, sostanzialmente, a bassi valori di potere calorifico inferiore^{xiii}, alla scarsa applicazione di essiccamento e al basso punto di fusione delle ceneri.

Varie sono le tecnologie di combustione (in sospensione, a griglia fissa, a griglia mobile ed altre) ma quella per cui si raggiungono rendimenti di combustione più elevati (>90%) ed emissioni inquinanti assai ridotte è la tecnologia a letto fluido.

Molto importante è la granulometria della biomassa che deve essere molto ridotta al fine di avere un elevato rapporto superficie/volume necessario per mantenere stabile la combustione.

Un'alternativa alla combustione è la **co-combustione**: la biomassa viene convertita in energia elettrica in centrali tradizionali alimentate con combustibile fossile (carbone), sostituendo una frazione di questo con biomassa (co-combustione).

Una immediata opportunità per l'utilizzo massiccio delle biomasse, quindi, è data dalla tecnologia della **co-combustione (cofiring)**. Fin dal 1990 molte verifiche sperimentali hanno dato esito positivo nella sostituzione di una porzione di carbone con biomassa da utilizzare nella stessa caldaia dell' impianto preesistente, ciò può essere fatto miscelando la biomassa con carbone prima che il combustibile venga introdotto nella caldaia o utilizzando alimentazioni separate per la biomassa e il carbone.

Si può arrivare a sostituire il 20% di carbone con biomasse, riducendo le emissioni di protossido d'azoto, di anidride solforosa e di anidride carbonica.

Pirolisi

Il processo di pirolisi consiste in una conversione termochimica che consente di trasformare la sostanza organica presente nel rifiuto in prodotti finali (solidi, liquidi e gassosi) combustibili. La pirolisi avviene in assenza di agenti ossidanti (come invece accade nel processo di gassificazione), o con una presenza così limitata di questi, tale da poter trascurare le reazioni di ossidazione.

Il calore necessario per l'evoluzione del processo può essere fornito indirettamente, attraverso le pareti del reattore (trasporto di calore per convezione ed irraggiamento), oppure direttamente ricircolando un mezzo riscaldante nel letto (trasporto di calore per conduzione).

I prodotti di pirolisi, pur variando a seconda del materiale alimentato, possono essere classificati nel seguente modo:

- un gas combustibile avente un medio potere calorifico (13–21 MJ/Nm³), costituito principalmente da CO, CO₂ (se è presente ossigeno nel materiale base), H₂, e idrocarburi leggeri sia saturi che insaturi;
- un prodotto liquido che si separa in due fasi: una fase acquosa contenente specie organiche solubili a basso peso molecolare ed una fase non acquosa costituita prevalentemente da molecole organiche ed oli ad alto peso molecolare, denominata tar o bio-olio;
- un prodotto solido (char), costituito da residuo carbonioso e da ceneri.

Le rese relative di questi prodotti dipendono dal tipo di processo di pirolisi realizzato e dai parametri operativi del reattore.

Le più comuni modalità di esecuzione del processo di pirolisi sono:

- ⇒ la “**carbonizzazione**”, il più antico e conosciuto processo di pirolisi, che avviene a temperature comprese tra i 300 e 500°C. Da tale processo si recupera solo la frazione solida (carbone vegetale), per cui si procede in modo da minimizzare le altre frazioni;
- ⇒ la “**pirolisi convenzionale**”, a temperature minori di 600°C, con moderati tempi di reazione, da cui si ottengono approssimativamente le tre frazioni in uguali proporzioni;
- ⇒ la “**fast pirolisi**”, a temperature comprese tra 500 e 650°C, in cui le reazioni di conversione avvengono velocemente e con tempi di contatto brevi in modo da ridurre il riformarsi di composti intermedi, favorendo la produzione della frazione liquida fino al 70–80% in peso del materiale organico alimentato;

⇒ la “**flash pirolisi**”, realizzata in modo da mantenere gli stessi tempi di contatto della “fast pirolisi”, ma a temperature superiori a 700°C e con tempi di contatto inferiori ad 1 secondo, in modo da favorire la produzione di una frazione liquida intorno all’80% in peso dell’alimentazione, ma con una variazione di composizione più ristretta.

I prodotti di pirolisi presentano le seguenti possibilità di impiego:

- **il gas**: può essere bruciato per fornire calore allo stesso reattore di pirolisi, oppure può essere impiegato come combustibile per turbogas o motori a combustione interna (nel qual caso il suo contenuto in tar deve essere molto basso per problemi di incrostazione);
- **il tar**: nella maggior parte dei casi non è direttamente impiegabile come combustibile, a causa della sua elevata viscosità ed acidità dovuta alla presenza di composti organici ossigenati. Prima della combustione è necessario procedere ad una idrogenazione catalitica (upgrading) che consiste in pratica nella rimozione dell’ossigeno presente;
- **la soluzione acquosa**: è la frazione acquosa prodotta dalla pirolisi derivante essenzialmente dall’umidità dell’alimentazione. Essa costituisce un inconveniente non indifferente perché vi si sciolgono le specie organiche ossigenate generate dalla pirolisi come acidi organici, aldeidi, chetoni, fenoli, ecc., in modo tale da generare delle correnti liquide ad alto tenore di C.O.D. e B.O.D., difficili da smaltire;
- **il char**: residuo solido carbonioso, può essere usato come combustibile o come intermedio nell’industria chimica (nerofumo). A seconda del tipo di alimentazione si può prevedere un recupero di metalli.

I principali parametri che influenzano il processo sono:

- temperatura e pressione di processo;
- velocità di riscaldamento dell’alimentazione;
- dimensioni e forma delle particelle solide;
- tempo di residenza della fase solida e della fase volatile nel reattore;
- eventuale presenza di catalizzatori.

In generale si può comunque affermare che un processo di pirolisi deve minimizzare la produzione delle correnti liquide, tar e soluzione acquosa che, specialmente nel caso della seconda, creano i maggiori problemi tecnici e ambientali.

Nonostante che il processo di pirolisi sia tutt’altro che consolidato dal punto di vista tecnologico, esistono diversi esempi di impianti industriali. Tali impianti, nella maggior parte dei

casi, sono stati realizzati per il trattamento di alcune categorie particolari di rifiuti, quali scarti di pneumatici o gomma, biomasse e Combustibile da Rifiuto (CdR).

Un impianto di pirolisi è articolato generalmente nelle seguenti sezioni:

- zona di ricezione dei rifiuti e gruppo di alimentazione;
- reattore di pirolisi;
- sezione di raffreddamento e depurazione dei gas di pirolisi: “*quenching*”, separazione della fase liquida tramite condensazione, lavaggio;
- raffreddamento del prodotto solido.

Recenti studi stanno valutando la possibilità di impiegare l’olio di pirolisi per la produzione di H_2 attraverso reforming catalitico per applicazioni su celle a combustibile (figura 20).

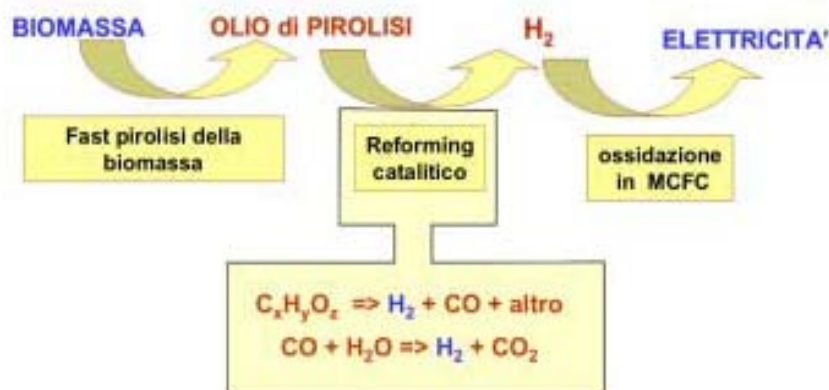


Figura 20 Schema di produzione dell'idrogeno ed elettricità dall'olio di pirolisi [10]

2.4 I vantaggi e svantaggi della biomassa

In questo paragrafo si vogliono riprendere tutte le considerazioni fatte fino ad ora per poter riassumere così tutti i vantaggi e gli svantaggi dell'uso della biomassa rispetto alle fonti tradizionali.

I principali vantaggi della biomassa sono così riassunti:

1. Ha una disponibilità maggiore rispetto ai combustibili fossili ed è distribuita sul territorio in maniera migliore. Questo è sinonimo anche di assenza di conflitti e povertà, che da sempre hanno accompagnato l'assegnazione a pochi paesi delle risorse energetiche.
2. Se sfruttata in modo opportuno costituisce una fonte rinnovabile, che può garantire un sicuro approvvigionamento energetico a lungo termine.

3. Non contribuisce al riscaldamento del globo, perché produce un'emissione nulla di CO₂ ed altri gas serra nell'atmosfera.
4. Si stanno sviluppando nuove tecnologie che permettano la conversione della biomassa in modo economicamente più vantaggioso e competitivo.
5. Rispetto alle altre fonti rinnovabili, ha il vantaggio di poter essere immagazzinata facilmente.
6. I benefici sociali sono: riduzione dell'importazione del greggio e, quindi maggiore autonomia energetica dei paesi, diversificazione delle attività agricole, sviluppo rurale, formazione di nuovi posti di lavoro e recupero dei terreni marginali (set-aside).

Gli svantaggi dell'utilizzo della biomassa sono:

1. E' spesso recepita come un combustibile poco conveniente, che richiede un uso del suolo eccessivo e produce energia ad un costo troppo elevato, poiché l'opinione pubblica non è correttamente informata;
2. A causa del basso contenuto energetico, paragonato al carbone, gas naturale ed olio, richiede dei volumi di combustibile maggiori per raggiungere lo stesso valore energetico netto, cosa che fa aumentare i costi di trattamento e trasporto.
3. Le operazioni di coltivazione, raccolta e trasporto possono incidere notevolmente sia sul prezzo finale dell'energia sia sull'impatto ambientale.
4. la trasformazione della biomassa può essere pulita quanto altamente inquinante e per questo, per ottenere alta qualità e buon rendimento, è necessario l'utilizzo di tecnologie avanzate;
5. carenza di una precisa programmazione, di una strategia nazionale e di un piano operativo di settore che si congiunga agli aspetti ambientali, agricoli, forestali, rurali e dei trasporti e mancanza di strutture di collegamento tra ricerca, industria ed amministrazioni pubbliche.

Oggi la biomassa, nonostante i suoi molteplici vantaggi, copre una percentuale ancora modesta del fabbisogno del pianeta, ma questa cifra è destinata ad aumentare.

L'ostacolo maggiore da superare è il sistema economico e sociale che si basa su fonti di energie tradizionali centralizzate.

Il secondo impedimento è di natura finanziaria: i prodotti della biomassa per entrare sul mercato dovranno essere più competitivi rispetto alle fonti fossili. Affinchè questo accada, ci deve essere una forte sinergia tra politica, ricerca e sviluppo.

Oggi esistono molte tecnologie per la conversione della biomassa in elettricità, calore, combustibili o prodotti per l'industria chimica.

La gassificazione è probabilmente la più interessante soprattutto se parliamo di piccoli impianti asserviti a singole utenze e non centralizzate, tale tematiche sono illustrate nei seguenti capitoli.

CAPITOLO 3

La Gassificazione

Capitolo 3

3.1 Un po' di storia...

Nonostante l'interesse nei confronti dei processi di gassificazione appaia recente, è opportuno ricordare come essi abbiano in realtà origini più lontane.

Il loro sviluppo iniziale risale, infatti, alla seconda metà del XVIII secolo, allorché alcuni sperimentatori inglesi notarono come riscaldando il carbone in assenza di aria si potesse facilmente produrre un combustibile gassoso (processo di pirolisi). Già nel 1816 le strade di Londra venivano illuminate bruciando il gas da pirolisi prodotto nelle “officine” del gas (da cui il nome di “gas illuminante”, con il quale esso era noto).

Il maggior impulso allo sviluppo delle tecnologie di gassificazione si ebbe, tuttavia, solamente tra il 1920 ed il 1930, grazie alla disponibilità di impianti per la produzione di ossigeno a basso costo (processo *Linde*), in quanto i processi di gassificazione differiscono dai processi di pirolisi proprio per l'utilizzo di un agente ossidante. I gassificatori sono stati utilizzati in Italia e in Francia durante la seconda guerra mondiale (1939-1945) soprattutto per alimentare i motori degli autobus adibiti a trasporto pubblico, facendo così fronte alla mancanza di petrolio.

In quegli anni la gassificazione era effettuata in condizioni di pressione atmosferica, che ne limitava le potenzialità occupando nel contempo un notevole spazio, come mostrano le seguenti fotografie dell'epoca, in figura 21:



Figura 21: Gassificatori utilizzati per il trasporto pubblico durante la seconda guerra mondiale(1939-1945) [14]

Tale processo di sviluppo conobbe una fase di stasi negli anni successivi, a causa della accresciuta disponibilità di petrolio e di gas naturale. La crisi energetica degli anni '70 e '80 e la

conseguente necessità di operare una diversificazione delle fonti energetiche primarie, ha condotto ad un rinnovato interesse nei riguardi di tale tecnologia (fig. 22).



Figura 22: Altri gassificatori utilizzati per il trasporto pubblico durante la seconda guerra mondiale(1939-1945) [14]

3.2 *Che cos'è la gassificazione*

La gassificazione è un processo termochimico, che avviene in una limitata e controllata quantità di ossigeno (o di un altro agente gassificante), in modo da ottenere la produzione di un gas combustibile, chiamato comunemente “syngas”.

La gassificazione consiste nell'ossidazione parziale (cioè con quantità d'aria inferiore a quella stechiometrica) di un materiale liquido o solido, a temperature di 800 – 1100°C, che viene trasformato in:

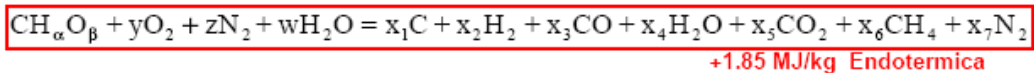
- **un gas** (“gas derivato” o “syngas”), frazione più cospicua della reazione, avente potere calorifico medio-basso (4–15 MJ/Nm³, a seconda che si usi rispettivamente ossigeno o aria come agente gassificante), costituito principalmente da CO e H₂, in misura minore da CO₂, CH₄ ed idrocarburi leggeri, con contenuto in idrocarburi pesanti (tar), condensabili a temperatura ambiente;
- **un residuo solido** (“char”) costituito dalla frazione inerte del materiale trattato, più eventuali parti organiche non convertite, una composizione intermedia tra quella di un residuo di pirolisi e di incenerimento, che deve essere smaltito in discarica (in alcuni casi può essere usato come additivo per la produzione di cemento).

Il processo di gassificazione richiede calore, fornito completamente o parzialmente dall'ossidazione parziale che si svolge all'interno dell'ambiente di reazione.

A differenza dei processi di combustione diretta, nei quali si ricerca l'utilizzo immediato dell'energia termica, nella gassificazione l'attenzione è focalizzata nella trasformazione della biomassa in combustibile gassoso.

Se assumiamo che la biomassa abbia la formula $CH_\alpha O_\beta$ possiamo rappresentare la gassificazione e la combustione rispettivamente, come mostra la figura 23:

Gassificazione: aggiunta al combustibile di aria (o O_2) in difetto rispetto a quella stechiometrica



Combustione: aggiunta al combustibile di aria (o O_2) stechiometrica o in eccesso

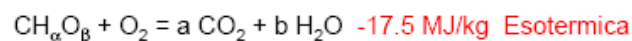


Figura 23 Confronto tra gassificazione (endotermica) e combustione (esotermica) [18]

L'impiego del gas prodotto nel processo di gassificazione, può essere di tipo:

- ⇒ **termico:** combustione diretta in caldaie, dopo depurazione non spinta;
- ⇒ **elettrico:** utilizzo in unità di generazione elettrica (turbina, motore a combustione interna), dopo trattamenti di depurazione più complessi, per la presenza di particelle solide, gas acidi e alcalini, frazioni condensabili;
- ⇒ **chimico:** come materia prima per sintesi chimiche, quali metanolo, ammoniaca, idrogeno, combustibili di sintesi, etc. Vedi figura 24.

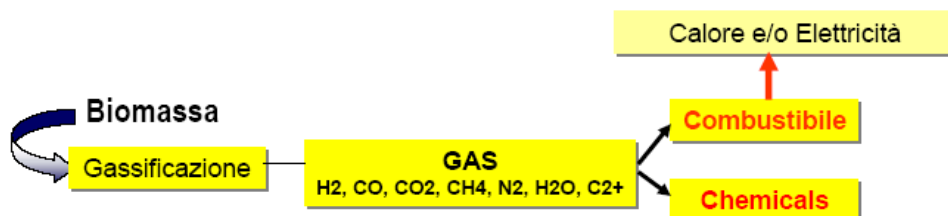


Figura 24 Impiego dei gas di gassificazione [18]

3.3 Il processo di gassificazione

L'intero processo di gassificazione (figura 25) viene schematizzato secondo tre stadi, che hanno luogo contemporaneamente in sezioni diverse del reattore:

- **essiccamento della biomassa**, a temperature relativamente modeste, per contatto con i gas caldi;
- **pirolisi**, a temperature più elevate ($T > 400^\circ\text{C}$), con formazione di volatili leggeri (gas), volatili pesanti (tar) e residuo solido (char);

- **gassificazione–combustione** del char e reazioni in fase gas dei prodotti volatili della pirolisi. Si opera a temperature intorno agli 800–1000°C con l'aria e 1000–1400°C con l'ossigeno.

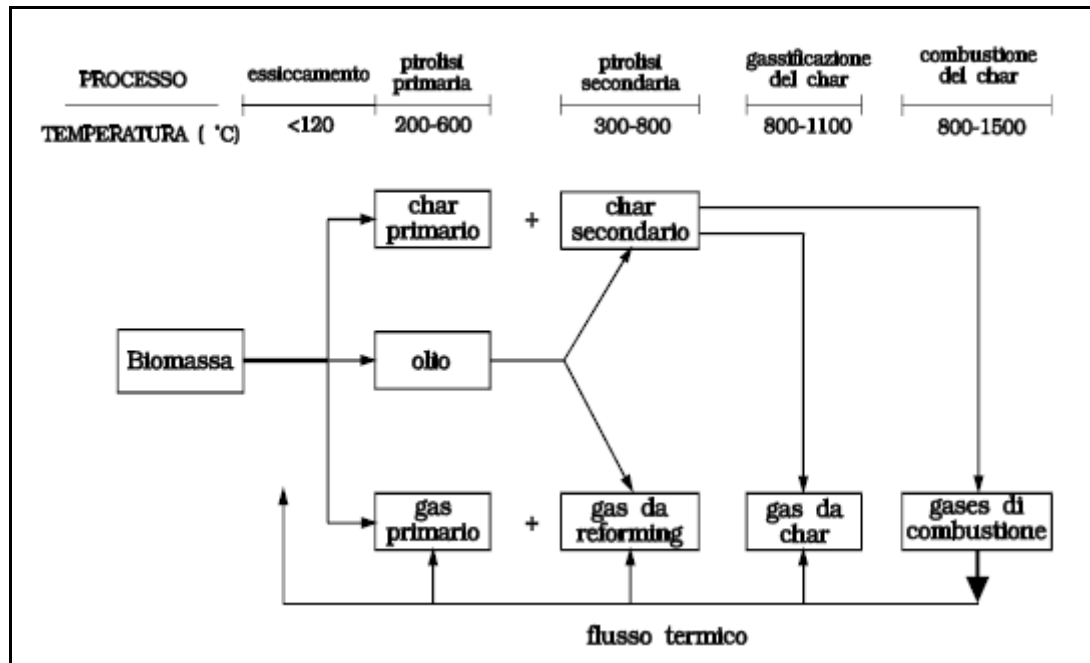


Figura 25 Processo della Gassificazione [10]

Nella prima fase di **essiccazione**, a temperature superiori a 100°C, si ha la disidratazione della biomassa, la quale non subisce alcuna modificazione chimica.

Da questo processo viene generata una certa quantità di vapore, che non contiene elementi combustibili, se non in tracce.

Nella seconda fase, tra i 300 e 500°C, si ha la **pirolisi**, ovvero la decomposizione termica in assenza di ossigeno del materiale disidratato, durante la quale, all'aumentare della temperatura, le complesse strutture molecolari del carbone vengono spezzate, dando origine alla formazione di idrocarburi pesanti (TAR), composti volatili leggeri (H_2 , CO , CO_2 , H_2O , idrocarburi leggeri) e un residuo solido, detto "char"xiv, costituito in pratica da carbonio puro.

Poiché, i combustibili ottenuti dalla biomassa hanno un contenuto di componenti volatili particolarmente elevato, nettamente superiori, per esempio, al carbone (70÷80% su base secca contro il 30% di quest'ultimo), la pirolisi gioca, più che in altri casi, un ruolo fondamentale.

Il "char" partecipa al processo di gassificazione vero e proprio secondo le reazioni sotto riportate, mentre il TAR viene gassificato solamente in presenza di opportune condizioni termodinamiche.

Nell'ultima fase di **gassificazione-riduzione** (700°C÷1100°C), le sostanze carbonizzate “char”, che hanno raggiunto ormai una struttura grafitica, sono prodotti non ulteriormente vaporizzabili.

Sono così convertiti in gas di sintesi, attraverso reazioni chimiche con ossigeno (alimentato puro o sotto forma di aria), vapore d'acqua e idrogeno.

Il gas di sintesi così prodotto è costituito da una miscela contenente principalmente CO, CO₂, H₂, H₂O, CH₄ e nel caso di gassificazione con aria, N₂, nonché piccole quantità di altri elementi per lo più indesiderati (H₂S, C.O.S^{xv}, NH₃, HCl, TAR, polveri, etc).

Le principali reazioni coinvolte nella fase di gassificazione sono le seguenti:

⇒ tra 700°C e 1000°C, i prodotti di pirolisi reagiscono con l'ossigeno (ossidazione) per produrre CO, CO₂. Entrambe queste reazioni sono esotermiche (tab. 15):

Ossidazione parziale (esotermica)	$C + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CO$
Ossidazione totale (esotermica)	$C + O_2 \rightarrow CO_2$

Tabella 15 Reazioni esotermiche [10]

⇒ tra gli 800 e 1100°C, si ha la fase della riduzione, caratterizzata da reazioni endotermiche, in cui è fondamentale il ruolo svolto dall'acqua nella formazione dell'idrogeno (tab. 16):

Boudouard	$C + CO_2 \rightarrow 2CO$
Reforming(gassificazione) del carbone	$C + H_2O \rightarrow CO + H_2$
Metanizzazione	$C + 2H_2 \rightarrow CH_4$
Reazione di shift	$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$
Reforming del metano	$CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2$
Cracking del catrame	$Catrame \rightarrow CH_4 + H_2O + C_mH_n + H_2$

Tabella 16 Principali reazioni coinvolte nel processo di gassificazione [10]

Il processo reale risulta in realtà molto complesso e comprende numerosi meccanismi intermedi e altri prodotti di reazioni secondari. Occorre tener conto del fatto che l'intero processo di conversione risulta notevolmente influenzato anche dalla cinematica delle reazioni.

Ai fini del **bilancio energetico** del processo, la gassificazione della biomassa fornisce il calore necessario al sostentamento del reattore, infatti il calore sprigionato nel reattore di gassificazione, fornisce l'energia necessaria all'avanzamento delle reazioni endotermiche della

pirolisi. Si ha, quindi, la produzione di un gas di sintesi con un processo del tutto autotermico, vedi fig. 26.

$$\Delta H_R - \sum h_1 = \sum n_i \int_{T_0}^T c_i dT + \sum n_i \Delta H_{p_i}$$

Diagram illustrating the energy balance equation for the process, with labels for each term:

- ΔH_R : calore di combustione della biomassa
- $\sum h_1$: perdita di calore dal reattore
- $\sum n_i \int_{T_0}^T c_i dT$: calore sensibile specie gassose
- $\sum n_i \Delta H_{p_i}$: calore combustione specie gassose prodotte

Figura 26 Misura dell'autosostenibilità del processo[16].

Pertanto il potere calorifico H del gas finale sarà:

$$H = x_{H_2} \cdot 10,80 + x_{CO} \cdot 12,63 + x_{CH_4} \cdot 35,80 + x_{C_2H_4} \cdot 57,80 \quad [MJ]$$

Nel calcolo si considera la frazione molare x dei vari componenti (i C_mH_n possono essere ben rappresentati dal C_2H_4) e il poter calorifico espresso in MJ/Nm³.

3.4 Fattori che influenzano la composizione del syngas

La composizione quanti-qualitativa del syngas prodotto da gassificazione, è fortemente influenzato da diversi parametri *esogeni* ed *endogeni* al reattore, che sono:

- 1) la composizione chimica e le proprietà fisiche della biomassa;
- 2) i parametri termodinamici che determinano l'intero processo all'interno del reattore: nella *fase di pirolisi*, importanti sono, la velocità di riscaldamento e la temperatura finale, mentre nella *fase di gassificazione* sono tempo di permanenza dei gas nel reattore, temperature, pressione e , non meno importanti, gli agenti ossidanti.

Nei paragrafi a seguire sono illustrati i fattori esogeni, che determinano in modo significativo la composizione chimico-fisica e le proprietà del gas prodotto.

3.4.1 Nella fase di pirolisi: $V_{riscaldamento}$, T_{finale} , t di residenza

Poiché la gassificazione non può aver luogo se non dopo la pirolisi, quest'ultima riveste un ruolo altrettanto importante.

Nella pirolisi la velocità di riscaldamento e la temperatura finale sono i parametri che maggiormente influenzano la formazione dei prodotti finali.

Il tar costituisce, infatti, una frazione indesiderata nella produzione del gas di sintesi, poiché non garantisce un corretto funzionamento dei processi a valle della gassificazione.

In generale si osserva che la produzione di tar è massima con bassi tempi di residenza, moderate temperature (500–600°C) ed alte velocità di riscaldamento.

Infatti, le reazioni di decomposizione del tar sono molto lente al di sotto dei 600°C, così come le reazioni di gassificazione diventano significative al di sopra dei 700°C.

Onde evitare, quindi, o limitare il trattamento successivo di purificazione del gas, è preferibile che:

- venga minimizzata la formazione di tar già nello stadio della pirolisi;
- vengano favorite, nello stadio successivo, le reazioni in fase gassosa del tar, in particolare quelle di cracking.

Occorre rilevare che la completa conversione del tar nello stesso gassificatore può essere ottenuta solo con alte temperature (superiori a 1000°C), o mediante l'impiego di un catalizzatore, soggetto tuttavia a disattivazione da parte del char.

3.4.2 Nella fase di gassificazione: agenti ossidanti

La composizione e le proprietà chimico-fisiche del gas generato dipende dal tipo di ossidante utilizzato:

- L'uso di **aria** produce, infatti, un gas fortemente diluito dall'azoto atmosferico, chiamato in genere, “**gas di gasogeno**”. Ha un basso potere calorifico di circa 4÷5 MJ/Nm³ (circa 1200 kcal/Nm³)^{xvi} e viene utilizzato in caldaie o motori.
- Sostituendo l'aria con l'**ossigeno** si ottiene, invece, una miscela a base di CO e H₂, chiamato comunemente “**gas di sintesi**” (o *syngas*). Ha un medio potere calorifico inferiore di circa 10-11 MJ/Nm³ e viene usato come combustibile (es. turbina a gas) oppure come base per la sintesi di prodotti chimici (metanolo, ammoniaca, idrogeno, benzina, metano).
- Se la gassificazione avviene in **vapor d'acqua**, generalmente indicata come **reforming**, si produce solo gas, a medio potere calorifico di circa 12-13 MJ/Nm³, con un alto contenuto in H₂ e CH₄.

La gassificazione con **aria** od **ossigeno** è un *processo esotermico*, cioè una reazione chimica con emissione di energia termica verso l'esterno, mentre l'ossidazione in **vapor d'acqua** è altamente *endotermica*, per cui in pratica i gassificatori non utilizzano solo vapore come agente

ossidante, ma miscelato con ossigeno, per mantenere la giusta temperatura di reazione oltre che per aumentare la resa di idrogeno.

In ogni caso il potenziale energetico dei gas ottenuti è decisamente inferiore a quello del gas naturale, che è di circa 35,8 MJ/Nm³, come possiamo vedere in tabella 17.

	Aria	Ossigeno	Vapore
CO	12 - 15	30 - 37	32 - 41
H ₂	9 - 10	30 - 34	24 - 26
CH ₄	2 - 4	4 - 6	12.4
C ₂ H ₄	0.2 - 1	0.7	2.5
CO ₂	14 - 17	25 - 29	17 - 19
N ₂	56 - 59	2 - 5	2.5
PCI (MJ/Nm ³)	4 - 5	10	12 - 13
Resa gas (Nm ³ /kg legno secco)	2 - 3	1.3 - 1.5	-
Processo	EXO	EXO	ENDO

Tabella 17 Composizione media in volume (%) prodotto in funzione del mezzo di gassificazione [17]

Gli agenti gassificanti comunemente impiegati, quindi, sono aria (o eventualmente aria arricchita con ossigeno), ossigeno puro e vapor d'acqua. Usare ossigeno puro da un lato è conveniente, perché si produce un gas a potere calorifico più elevato (10–15 MJ/Nm³ contro i 4–6 MJ/Nm³ nel caso dell'aria) e si evitano gli aggravi legati all'inerte (N₂) in termini di dimensioni dell'impianto, dall'altro comporta l'adozione di soluzioni impiantistiche più onerose, soprattutto dal punto di vista della sicurezza. Sono di seguito riportati, in tabella 18, il confronto fra gas di diversa derivazione ed il loro utilizzo in base al proprio contenuto calorico (MJ/Nm³).

TIPO DI GAS	DERIVAZIONE	RANGE DEL POTERE CALORIFICO (MJ/Nmc)	UTILIZZI
Gas a basso potere calorifico (da processi i cui si produce gas)	fornaci, processi acqua-gas	3-4	Termici industriali in sito, processi termici
Gas a basso potere calorifico (generatori di gas)	gassificazione termica in aria	5.5-7.5	Accoppiamenti gas-caldaie, motori Diesel e Otto, essiccamento di raccolti
Gas a medio potere calorifico (gas di città e di sintesi)	gassificazione termica in ossigeno, pirolisi-gassificazione	11-19	Piping regionale ad uso industriale, sintesi di combustibili e ammoniaca
Biogas	digestione anaerobica	22-26	Calore di processo, piping (dopo lavaggio)
Gas ad alto potere calorifico (gas naturale)	pozzi di gas e olio	37	Piping a lunghe distanze per scopi termici, potenza ed uso urbano
Gas naturale e sintetico	implementazione dei processi di gassificazione a medio potere calorifico e biogas	37	Piping a lunghe distanze per scopi termici, potenza ed uso urbano

Tabella 18 Utilizzo di gas di derivazione diversa. [18]

3.4.3 Nella fase di gassificazione: T , P , t di residenza, α , μ

La conversione del carbone (char) in gas combustibile dipende dal **tempo di permanenza** dello stesso all'interno del reattore e dalle condizioni termodinamiche (**temperatura e pressione**).

All'aumentare del tempo di permanenza, della temperatura e della pressione si osservano un incremento delle percentuali di conversione del carbone. Oltre alla temperatura ed alla pressione di gassificazione, fra i parametri operativi del processo risultano di notevole importanza i rapporti in massa ossigeno/carbone (α o anche detto rapporto equivalente) e vapore/carbone (μ), nonché la purezza dell'ossidante, ovvero la percentuale di ossigeno in esso contenuta.

I seguenti grafici illustrano in maniera sintetica l'effetto delle principali variabili di processo nei confronti della composizione del syngas, prendendo l'ossigeno come agente ossidante.

Come evidenziato in figura 27, l'incremento della temperatura operativa (variabile, a seconda del processo di gassificazione, fra 700 e 1500°C) favorisce le reazioni endotermiche di gassificazione, dando luogo ad un gas con elevato contenuto di CO e H₂ e basse concentrazioni di CO₂, H₂O e CH₄.

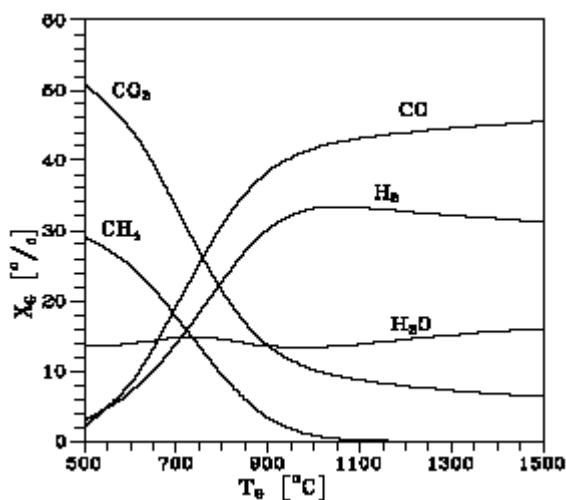


Figura 27 Composizione del gas prodotto in funzione della temperatura di gassificazione [20].

Viceversa, come mostrato dalla figura 28, l'aumento della pressione (variabile tra 1 bar e circa 80 bar) favorisce le reazioni che avvengono con diminuzione del numero di moli, conducendo complessivamente alla diminuzione della concentrazione di CO e H₂ ed all'aumento di quella di CO₂, H₂O e CH₄.

Inoltre valori elevati di temperatura e di pressione favoriscono il raggiungimento di elevati valori di conversione del carbone.

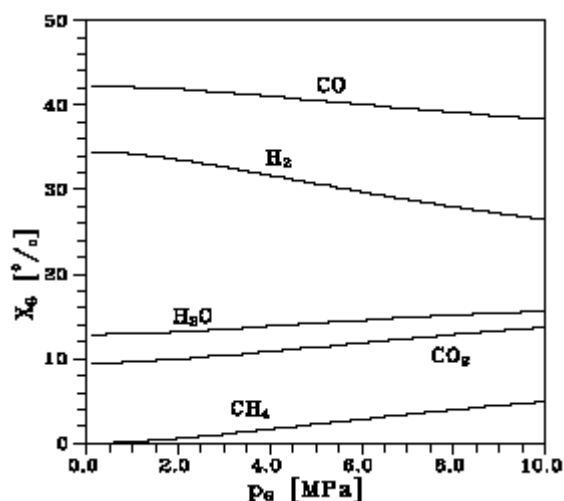


Figura 28 Composizione del gas prodotto in funzione della pressione di gassificazione [20].

All'aumentare del rapporto α (rapporto in massa di ossigeno/carbone) diminuisce la frazione molare di CO e di idrogeno mentre aumenta quella di CO₂, H₂O e CH₄, come mostra la figura 29.

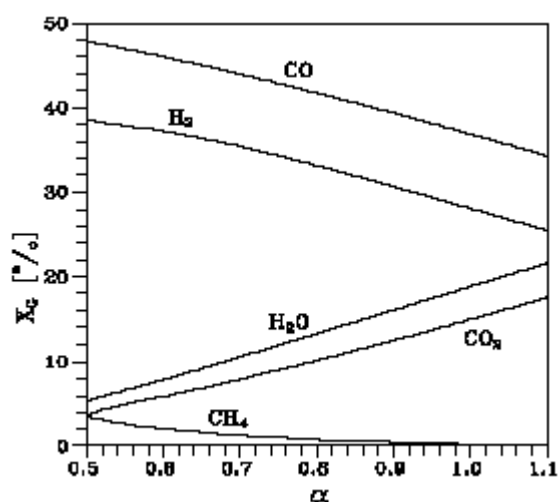


Figura 29 : composizione gassosa in funzione di α . [20]

All'aumentare del rapporto μ (rapporto in massa di vapore/carbone) aumentano invece le percentuali di CO₂, H₂O e H₂ mentre diminuiscono quelle di CO e CH₄.

Riassumendo si può dire, in generale, che le rese di gas, di tar e char dipendono da molti fattori, i più importanti dei quali sono: la composizione chimica, le proprietà fisiche dell'alimentazione, la velocità di riscaldamento, le temperature iniziali e finali, il tipo di reattore impiegato ed il mezzo gassificante.

I parametri principali governanti la fase di gassificazione sono: temperatura, tempo di residenza, pressione, rapporto equivalente e rapporto tra vapore e solido. In generale si possono

riportare i seguenti andamenti del rendimento di un gassificatore a letto fluido, (come nel caso di studio, presentato nel prossimo capitolo) :

- aumentando la temperatura, si aumenta la resa in gas (a parità di potere calorifico) e l'efficienza di conversione del char;
- aumentando il tempo di residenza dei gas, aumenta il rendimento in quanto aumenta la resa di gas prodotto (a parità di potere calorifico) e di conseguenza diminuisce il residuo solido;
- aumentando il rapporto equivalente, aumenta l'efficienza di conversione del carbonio, mentre la resa in gas e il suo potere calorifico rimangono pressoché costanti;
- aumentando il rapporto vapore/solido, aumentano sia la conversione del carbonio sia la resa in gas.

3.5 Clean-up del syngas grezzo

Il gas prodotto nel gassificatore contiene alcuni prodotti indesiderati, la cui concentrazione deve essere ridotta, perché potrebbe danneggiare o influenzare i successivi processi di trattamento e comunque perché la loro emissione in atmosfera è limitata da normative ambientali.

I principali contaminanti sono:

- Tar (idrocarburi pesanti condensabili)
- Particolato (ceneri, char)
- Impurezze gassose (H_2S , HCl , NH_3 , HCN)

I gas in uscita contengono **tar** (sostanza catramosa a temperatura ambiente) e **particolati**, in concentrazione dai 100 ai 50.000 mg/Nm^3 , che ne limitano l'impiego nei motori e nelle turbine a gas.

I gas, inoltre, possono contenere composti quali **H_2S** , **NH_3** , e sostanze contenenti **Cl**, **F** che, se non rimossi prima della combustione del gas, generano emissioni di composti inquinanti (diossine, NO_x , SO_x , ecc.) soggetti a restrittivi limiti di legge.

Le tecnologie, utilizzate per la purificazione del gas, si distinguono a seconda che il gas venga tenuto ad alta temperatura oppure raffreddato (pulizia a caldo o a freddo).

I vantaggi, nella scelta dei due tipi di trattamento, sono legati al tipo di impiego previsto per il gas di sintesi, e comunque sono possibili delle soluzioni combinate dei due sistemi.

I principali trattamenti di **purificazione a caldo**, che si applicano per particelle carboniose estremamente fini e leggere ($<5\text{--}30\text{ g/m}^3$), vengono ottenuti mediante l'impiego di **cicloni**, **filtri ceramici** e **reattori catalitici**, che operano sul gas caldo.

I primi due hanno la principale funzione di rimuovere il solido trascinato (particolato, ceneri, ecc.) e possono considerarsi dei sistemi “tradizionali”, in quanto hanno trovato numerose applicazioni in tecnologie consolidate quali la combustione e la gassificazione del carbone.

Occorre dire che, per quanto riguarda i **cicloni**, è necessario utilizzare opportuni materiali refrattari (es.: ceramica), per poter operare a temperature tra i 700 ed i 900°C e con velocità del gas in ingresso intorno ai 30 m/s.

Per quanto riguarda, invece, i **filtri ceramici**, questi possono essere di due tipi:

- granulari ad alta densità: costituiti da un letto granulare di materiale inerte, ad esempio carburo di silicio;
- fibra a bassa densità: composti da fibre ceramiche (tipicamente allumina) sinterizzate per dare una matrice rigida con un grado di impaccamento del 5–10%; il basso grado di impaccamento permette di avere una minor resistenza al flusso rispetto ai sistemi granulari.

I **reattori catalitici** sono, invece, tipici della gassificazione di biomasse, in quanto hanno la principale funzione di rimuovere il tar, favorendone le reazioni di cracking (*cracking catalitico*). Infatti il *cracking termico*, che avviene nel reattore di gassificazione, non riesce a rimuovere completamente il tar.

Principalmente vengono impiegati i catalizzatori a base di nickel e la dolomite. Le temperature ottimali per questi catalizzatori sono tra gli 800–900°C, ma il loro impiego direttamente nel gassificatore è improponibile, in quanto la presenza del char nel letto primario aumenta la velocità di disattivazione del catalizzatore.

I trattamenti di **purificazione a freddo** vengono ottenuti solitamente mediante l'impiego di **scrubbers**. Queste apparecchiature consentono di raccogliere le goccioline di vapore e di tar condensate e tutti i componenti presenti nel gas, solubili nella fase liquida utilizzata.

La corrente di gas uscente dallo *scrubber* (*lavaggio*) contiene ancora acqua e tar nella forma di nebbie, pertanto occorre predisporre l'impiego di un *demister*, che assorba la condensa dei vapori.

In ultimo, tra i trattamenti a freddo, è da citare l'impiego degli **elettrofiltri**, già utilizzati con successo negli impianti di gassificazione del carbone per eliminare le sostanze catramose condensate, anche se risultano più difficoltosi da impiegare in ambiente umido.

In sintesi, vengono riportati i principali metodi di pulizia del syngas, vedi figura 30.

Contaminante	Esempio	Problemi	Metodo di pulizia
Particolati	Ceneri, particelle di char, materiale inerte del letto	Erosione	Filtraggio, scrubbing
Metalli alcalini	Composti di Na e K	Corrosione a caldo	Raffreddamento, condensazione, filtrazione, assorbimento
Azoto del combustibile	Principalmente NH ₃ ed HCN	Formazione di NO _x	Scrubbing, riduzione catalitica selettiva
Tars	Aromatici refrattari	Intasamento filtri, difficoltà di combustione, depositi	Cracking, rimozione
Zolfo, cloro	H ₂ S, HCl	Corrosione, emissioni	Scrubbing con dolomite o calce

Figura 30 Metodi di pulizia del syngas [22]

Il livello di depurazione, che è necessario raggiungere, dipende, come si è accennato, dall'utilizzazione finale a cui il gas è destinato. Un livello di depurazione non troppo spinto può essere sufficiente nel caso di un utilizzo come gas riducente o come combustibile in forni per la produzione di cemento o mattoni.

Una depurazione maggiore è necessaria quando il syngas è utilizzato in tutti quei processi catalitici che fanno uso di catalizzatori selettivi: produzione di metanolo o di altri idrocarburi combustibili (generalmente con il nome di *synfuels*), ammoniaca o H₂, destinato a celle combustibili o turbine a gas per la produzione di energia elettrica.

Quindi come si è visto, un medio o alto livello di depurazione del syngas è necessario non solo per motivi ambientali, ma per garantire il corretto funzionamento dei processi a valle della gassificazione.

3.6 Tipologie di gassificatori

I reattori chimici nei quali si realizza la gassificazione prendono il nome di gassificatori. Dal punto di vista termodinamico non vi sono differenze nella gassificazione legate al materiale utilizzato (combustibili tradizionali o biomassa), perciò è possibile utilizzare i gassificatori presenti sul mercato per trattare biomassa.

La seguente analisi si limita alle tre tipologie commercialmente disponibili:

- 1. Gassificatori a letto fisso.**
- 2. Gassificatori a letto fluido.**
- 3. Gassificatori a letto trascinato.**

La maggior parte dei gassificatori opera in regime endotermico, con somministrazione di aria o O_2 per permettere la parziale combustione del combustibile direttamente all'interno del gassificatore. Nel caso del letto fluido, l'elevato tasso di trasferimento di calore permette di lavorare anche in regime esotermico, sia con bruciatori installati direttamente nel letto, sia con circolazione di sabbia fra il letto ed un reattore esterno dedicato alla combustione.

3.6.1 Gassificatori a letto fisso

I gassificatori a letto fisso sono utilizzati generalmente per impianti di media taglia, si adattano bene a combustibili di granulometria varia (da particelle grandi- biomassa – a molto fini) e possono suddividersi, (figura 31):

- **Updraft**, a tiraggio superiore, detti anche controcorrente.
- **Downdraft**, a tiraggio inferiore o equicorrente.
- **Crossdraft**, a tiraggio incrociato.

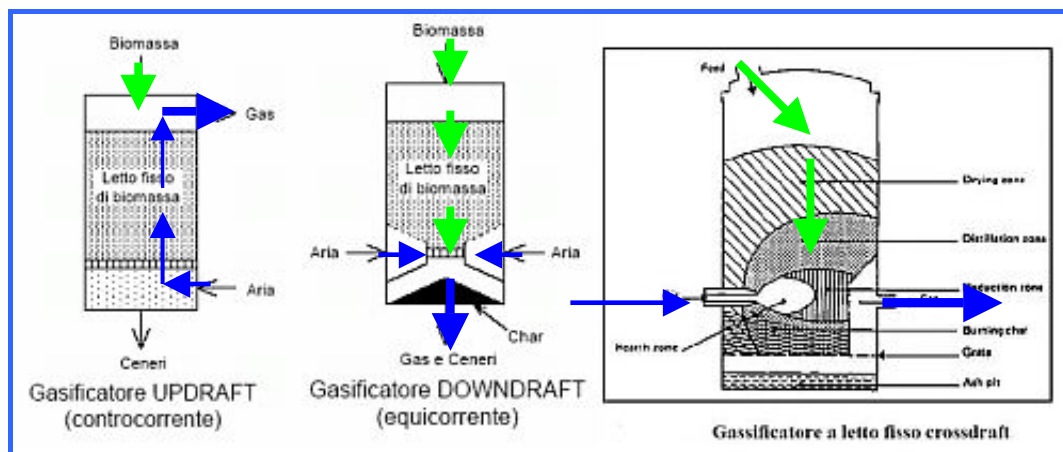


Figura 31 Principali gassificatore a letto fisso [27]

Nel primo caso, ovvero **gassificatori a letto fisso Updraft**, (figura 32) l'agente ossidante sale verso l'alto mentre il combustibile scende, permettendo così un preriscaldamento della biomassa, ad opera dei gas caldi, prima della fase di pirolisi.

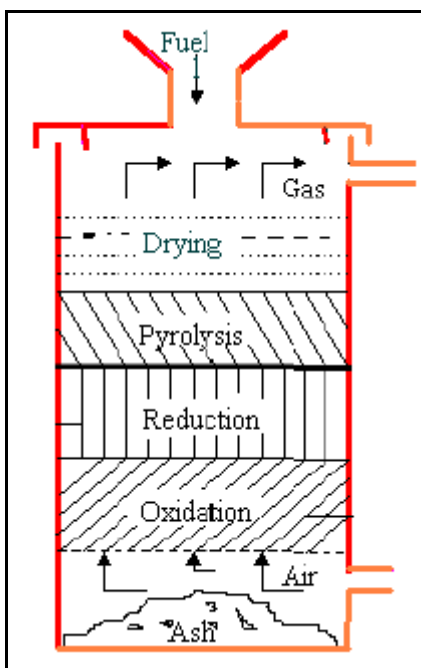
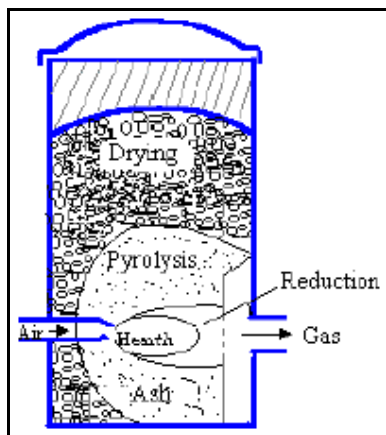


Figura 32 Updraft gasifier (controcorrente) [27]

Dopo che è avvenuta la pirolisi, il char risultante continua la discesa verso il basso per essere gassificato. I vapori di pirolisi contenenti i tar sono trascinati verso l'alto dal gas di sintesi e possono condensare, una volta a contatto con il combustibile solido discendente a bassa temperatura, oppure possono essere trascinati fuori insieme al gas di sintesi. La frazione condensata di tar viene reintrodotta nella zona di reazione, dove subisce il processo di cracking dando luogo a gas combustibile e char.

Il gas prodotto ha un alto poter calorifico dovuto ai tar non condensati e quindi deve essere sottoposto ad un accurata depurazione.

L'efficienza energetica e la semplicità costruttiva sono i principali vantaggi offerti da questi gassificatori. Infatti il grande svantaggio è nell'elevata produzione di tar nei gas prodotti rispetto al gassificatore in equicorrente in quanto i prodotti di pirolisi non sono soggetti a cracking termico sia perché le temperature sono minori sia per la configurazione del reattore che non consente ai volatili di fluire attraverso la zona in cui la temperatura è massima.



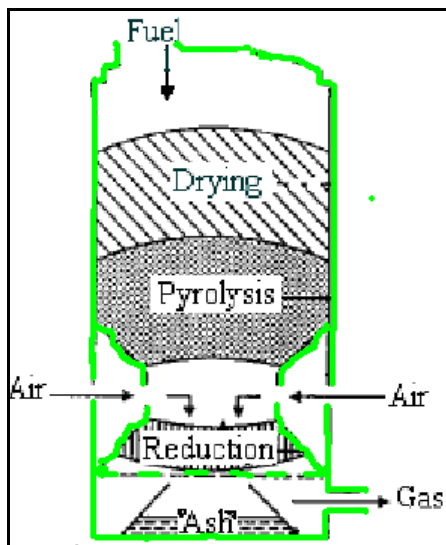
Il funzionamento **dei gassificatori a letto fisso crossdraft** (fig.33) è simile a quello degli updraft ma il combustibile si muove verso il basso mentre l'ossidante è immesso trasversalmente.

Il vantaggio di questo modello è che, utilizzando un semplice sistema di trattamento dei gas (ciclone e filtro), può essere sviluppato e gestito in piccola scala, fino a 10kWt.

Figura 33 Crossdraft gasifier (a tiraggio incrociato) [27]

Un inconveniente invece è la minima capacità di conversione dei tar, con conseguente necessità di utilizzare un combustibile di buona qualità.

Nei **gassificatori a letto fisso downdraft** (o **cross current**) (fig.34) il combustibile e l'ossidante scendono entrambi verso il basso attraversando un letto di solidi a pacco, supportati da una zona dove il diametro del reattore si riduce (gola).



Proprio in questa zona, alla presenza dei solidi, avviene la maggior parte della reazione di gassificazione ed i prodotti vengono intimamente mescolati in regime turbolento e ad alta temperatura. A causa della conformazione geometrica del reattore, si raggiunge un alto tasso di conversione dei prodotti di pirolisi e quindi una modesta presenza di tar nel gas di sintesi.

Figura 34 Crossdraft downdraft (equicorrente) [27]

Per questa caratteristica i gassificatori a letto fisso equicorrente offrono buoni rendimenti, se accoppiati a generatori elettrici di piccola taglia con motori a combustione interna.

Esiste una variante del downdraft senza gola (**open core**) utilizzata per biomasse, ma questa produce un alto contenuto in cenere, rimosse continuamente dalla grata rotante.

I gassificatori a letto fisso sia equi che controcorrente, che di solito sono a pressione atmosferica, richiedono una composizione del materiale alimentato che soddisfi ad alcuni requisiti:

- contenuto di ceneri inferiore al 5%;
- umidità inferiore al 30%;
- potere calorifico superiore a 12 MJ/kg;
- assenza di materiali fondenti alle temperature di esercizio di questi reattori.

3.6.2 Gassificatori a letto fluido (BFB,CFB,PFB)

La condizione di fluidizzazione si raggiunge quando le particelle fluide sono mantenute in sospensione dal flusso ascendente di aria o di gas.

La corrente gassosa viene, infatti, iniettata dal basso e fornisce al letto di materiale solido, costituito dall'alimentazione e da una eventuale matrice inerte, una spinta aerodinamica tale da vincere la forza peso e le forze di attrito. La matrice inerte, che in genere è sabbia, favorisce il

trasporto di calore dalle zone calde in cui si ha la combustione a quelle fredde dove avvengono le reazioni di pirolisi, e questo rende il gassificatore praticamente isoterma.

In base al diverso regime di fluidizzazione che si stabilisce, che dipende dal rapporto fra la portata di solidi e quella di gas, si distinguono due diverse configurazioni del letto:

- **a letto bollente -BFB- Bubbling Fluidized Bed**, in cui entrambe le fasi sono presenti all'interno del letto, ma sopra di esso esiste una regione di sola fase gassosa (figura 35).
- **a letto circolante -CFB- Circulating Fluidized Bed**, che opera a regime di fluidizzazione veloce senza una netta distinzione fra le fasi (figura 36).

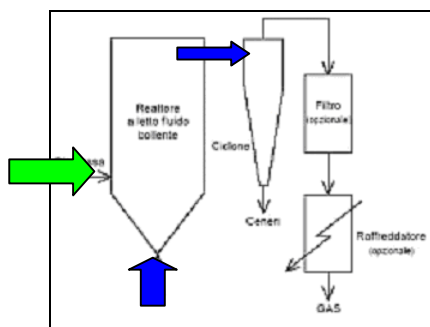


Figura 35 Reattore BFB (a letto bollente)

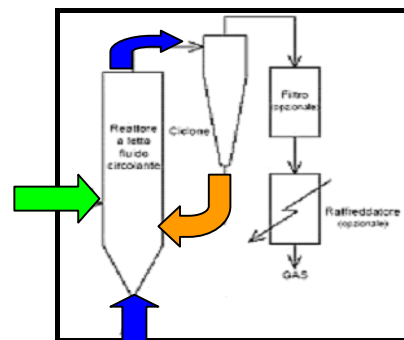


Figura 36 Reattore CFB (a letto circolante) [26]

I gassificatori a letto fluido operano a pressione atmosferica, tranne il caso del:

- **letto pressurizzato-PFB- Pressurized Fluidized Bed** (fig. 37), questi permettono di raggiungere una più elevata densità di potenza, ma richiedono una progettazione più complessa, a causa delle elevate sollecitazioni termomeccaniche alle quali il letto è sottoposto ed alle maggiori difficoltà per l'alimentazione e per la rimozione delle ceneri.

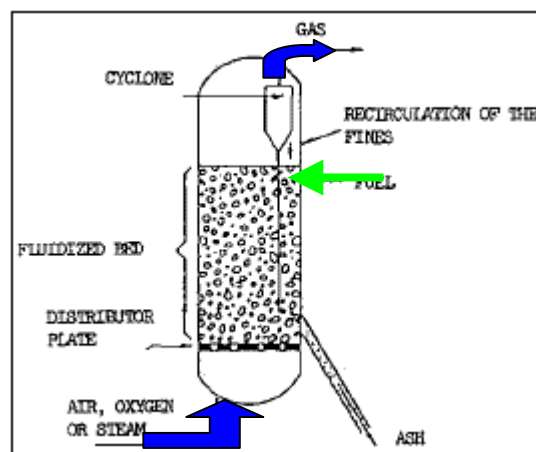


Figura 37 Reattore PFB (a letto pressurizzato) [26]

La tecnologia **a letto fluido** presenta i seguenti vantaggi rispetto a quella a letto fisso:

- ⇒ è in grado di processare materiale più eterogeneo sia per dimensione che per composizione (come è il C.d.R. "Combustibile da Rifiuto");
- ⇒ garantisce efficienze più elevate;
- ⇒ non ha limiti superiori della capacità produttiva;
- ⇒ può prevedere l'introduzione nel letto di un adsorbente per ridurre l'emissione di sostanze inquinanti nel gas prodotto;
- ⇒ riduce il problema della fusione delle ceneri in quanto la temperatura nel letto è uniforme e non troppo elevata.

Per contro, le configurazioni **a letto fisso**:

- ⇒ producono un gas combustibile a minor tenore di tar e di particolato (specialmente la soluzione in equicorrente);
- ⇒ sono caratterizzate da una maggiore semplicità costruttiva ed operativa;
- ⇒ hanno minori problemi di usura e di corrosione in quanto non hanno parti in movimento.

3.6.3 Gassificatori a letto trascinato

Utilizzando questi gassificatori (fig. 38) il combustibile solido atomizzato viene miscelato con vapore o O_2 e gassificato a temperature superiori a $1200^{\circ}C$, in un tempo di pochi secondi.

Il prodotto ottenuto è un syngas praticamente privo di tar, anche se a costo di una minore efficienza del processo: una maggiore quantità di energia, infatti, viene convertita in calore sensibile, la cui trasformazione in energia elettrica è meno efficiente della conversione del syngas in energia chimica.

Nel caso della biomassa costituita da cellulosa con fibre lunghe, il pre-trattamento prima della gassificazione comporta uno sforzo tecnico ulteriore, così come la gestione delle chiusure ermetiche durante la fase di pressurizzazione/depressurizzazione.

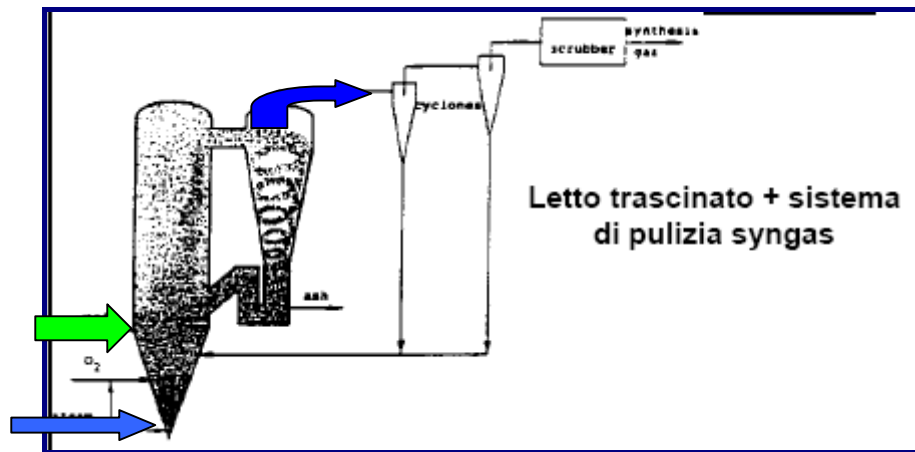


Figura 38 Letto fluido trascinato. [26]

3.6.4 Processi di gassificazione combinata della biomassa (B-IGCC)

Una altra tecnologia di conversione ad elevato rendimento è quella basata sulla gassificazione integrata con cicli termici di tipo combinato gas-vapore, con processi di sintesi chimica o *Fischer-Tropsch*.

Quest'ultima tecnologia si avvale di tutti gli studi fatti negli ultimi trent'anni sugli impianti a ciclo combinato integrati (IGCC – *Integrated Gasification Combined Cycle*) che utilizza carbon fossile come materia prima, ma recentemente sono state apportate le opportune modifiche per poter essere usata con successo anche con le biomasse. Tale processo risultante prende il nome di **B-IGCC** o **IBGCC** (*Integrated Biomass Gasification Combined Cycle*) ed è considerato una fra le tecnologie più efficaci per la produzione di energia da biomassa, con efficienze fino al 40%.

Le fasi principali del processo B-IGCC sono:

- Preparazione della biomassa: dimensionamento ed essiccamento.
- Gassificazione ad alta temperatura e pressione.
- Depurazione dei gas di sintesi.
- Utilizzo del syngas.

Attualmente, nell'ambito delle applicazioni dei processi di gassificazione, gli impianti integrati con cicli combinati gas/vapore (IGCC) costituiscono la soluzione più diffusa. A livello mondiale risultano attualmente in esercizio numerosi impianti IGCC alimentati con residui della raffinazione del petrolio e carbone e, negli ultimi anni, anche con la biomassa.

Un impianto IGCC è costituito dalle seguenti sezioni fondamentali:

- Sezione di gassificazione, dove viene prodotto il gas di sintesi a partire dal combustibile primario, dall'acqua (o dal vapore) e dall'ossigeno e che comprende essenzialmente il reattore di gassificazione ed il sistema di preparazione e di alimentazione del combustibile.
- Sezione di produzione e compressione dell'ossidante, dove mediante una unità di frazionamento criogenico dell'aria (*Air Separation Unit, ASU*) viene prodotto l'ossigeno necessario al processo di gassificazione. L'ossigeno, prodotto a pressione atmosferica, viene poi compresso fino alla pressione richiesta dal processo di gassificazione mediante un apposito compressore.
- Sezione di raffreddamento e depurazione, dove il gas grezzo, prodotto dal gassificatore ad alta temperatura, viene raffreddato in specifici scambiatori di calore (*syngas coolers*), recuperando l'energia sensibile del syngas mediante produzione di vapore, oppure per semplice miscelamento con acqua o syngas freddo (*quenching*). Il syngas raffreddato viene depurato dagli elementi inquinanti (composti dello zolfo, particolato, ammoniaca, Tar ecc.).
- Sezione di potenza, rappresentata da un impianto a ciclo combinato gas/vapore alimentato con il syngas depurato, nel quale il generatore di vapore a recupero è integrato con il syngas cooler della sezione di raffreddamento del syngas grezzo.

Un impianto IGCC è pertanto un sistema energetico caratterizzato da un forte livello di interconnessione fra le diverse sezioni, come mostra la figura 39:

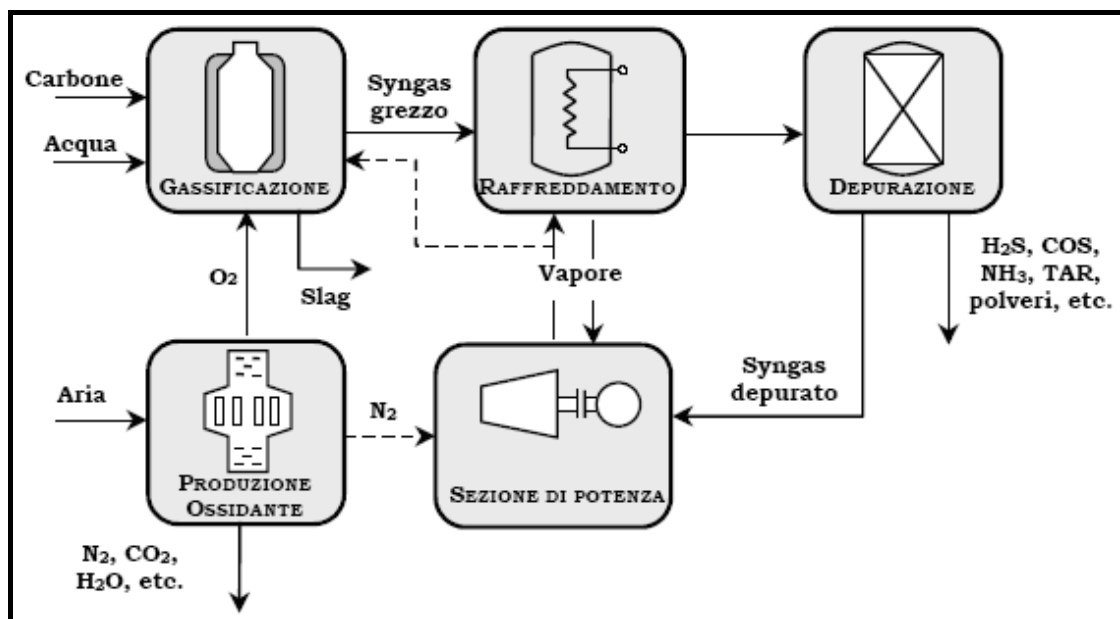


Figura 39 Rappresentazione schematica di un impianto IGCC [24]

3.7 Confronto fra gassificatori

Complessivamente, i gassificatori a letto trascinato e quelli a letto fluido sono robusti e versatili ma insieme più difficili da progettare, costruire e far funzionare, più costosi e quindi non raccomandabili per impianti di piccola scala (meno di 1 MW).

I gassificatori a letto fluido, inoltre, richiedono combustibili, come biomassa legnosa, con un elevato punto di fusione delle ceneri ($>1000^{\circ}\text{C}$), mentre sono sconsigliati con la biomassa erbacea, con punto di fusione delle ceneri talvolta inferiore ai 700°C , dal momento che questo valore rappresenta un limite per la temperatura di esercizio.

I gassificatori a letto fisso sono i più comuni, specialmente nei paesi poco avanzati, per la semplicità della progettazione e della costruzione, ed insieme per i bassi costi di investimento iniziale, di gestione e mantenimento.

I vantaggi e gli svantaggi dei differenti modelli, sono riportati nella seguente tabella 20:

Vantaggi/svantaggi dei vari tipi di gassificatori

Gassificatore	Vantaggi	Svantaggi
"Downdraft"	Alta conversione del carbonio. Bassa produzione di catrame (tar). Limitato trascinamento di ceneri. Elevato tempo di residenza dei solidi. Semplicità costruttiva.	Bassa capacità specifica. Necessità di pezzatura uniforme in ingresso. Formazione di scorie sulla griglia. Richiede materiali piuttosto secchi. Limitata flessibilità di carico.
"Updraft"	Alta efficienza termica. Può trattare materiali di differente pezzatura. Può trattare materiali molto umidi (fino al 50%). Non esistono problemi di "scale-up".	Alto contenuto di tar nel syngas. Contenuto energetico del tar >20%. Basse produzioni di H ₂ e CO. Richiede un successivo trattamento di cracking del tar.
Letto Fluido Bollente	Mescolamento e contatto gas-solido elevati. Elevati carichi termici specifici. Buon controllo della temperatura. Può trattare materiali con caratteristiche variabili. Buona flessibilità di carico. Semplicità di avvio e fermata.	Perdita di carbonio con le ceneri. Necessità di pretrattamento dell'alimentazione. Limitazioni sulla taglia.
Letto trascinato	Bassissime produzioni di tar. Basso contenuto di CH ₄ nel syngas. Elevate conversioni.	Possibile di fusione delle ceneri. Perdita di carbonio con le ceneri. Richiede la riduzione della pezzatura e la preparazione dell'alimentazione (slurrying). Mediocre contatto gas-solido. Necessita di materiali particolari. Funzionamento in pressione. Problemi di sicurezza.

Tabella 19 Vantaggi e svantaggi dei vari tipi di gassificatori [24]

Ad oggi, due delle migliori tecnologie di gassificazione sono rappresentate dai sistemi sviluppati dall'*Institute of Gas Technology* (IGT) e della *Battelle Columbus* (BCL), i quali sono praticamente indicati per l'applicazione su **larga scala**, in virtù di elevati rendimenti e di alta potenzialità produttiva.

Il primo è un sistema di gassificazione a **letto fluido** bollente, pressurizzato, a riscaldamento diretto e alimentato ad ossigeno; mentre il secondo è un gassificatore a **letto fluido** ricircolato, atmosferico, a riscaldamento indiretto e alimentato ad aria; entrambi producono gas ad **alto potere calorifico**, in quanto non c'è diluizione in azoto atmosferico.

Il sistema dell'IGT lavora bene con bagassa, paglia di riso, corteccia, ecc. mentre il sistema BCL con biomassa legnosa ed erbacea

Comunque l'esperienza europea più significativa si trova a Varnamo in Svezia (fig. 40). E' il primo impianto dimostrativo della tecnologia B-IGCC, costruito nel 1993. Produce da biomassa legnosa. 6 MWe di energia elettrica e 9 MWth di calore. E' un gassificatore a letto fluido pressurizzato con turbina a gas e turbina a vapore.



Figura 40 Sito e impianto del Varnamo Biomass Gassification Centre [2].

Altro esempio di gassificatore europeo a biomassa, si trova a Bladel nei Paesi Bassi (fig. 41); ha potenza elettrica installata di 60 kWel ed è alimentato a guano di pollame.

Il reattore è in grado di processare circa 900 t annue di guano (pollina). L'investimento è stato pari a 8.200 €/kWel.

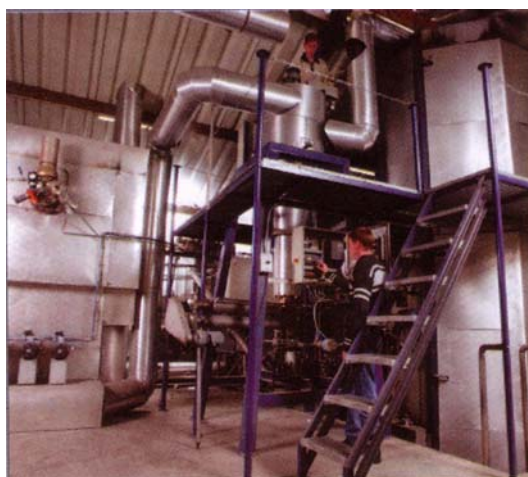


Figura 41 Impianto a Blandel nei Paesi Bassi [2].

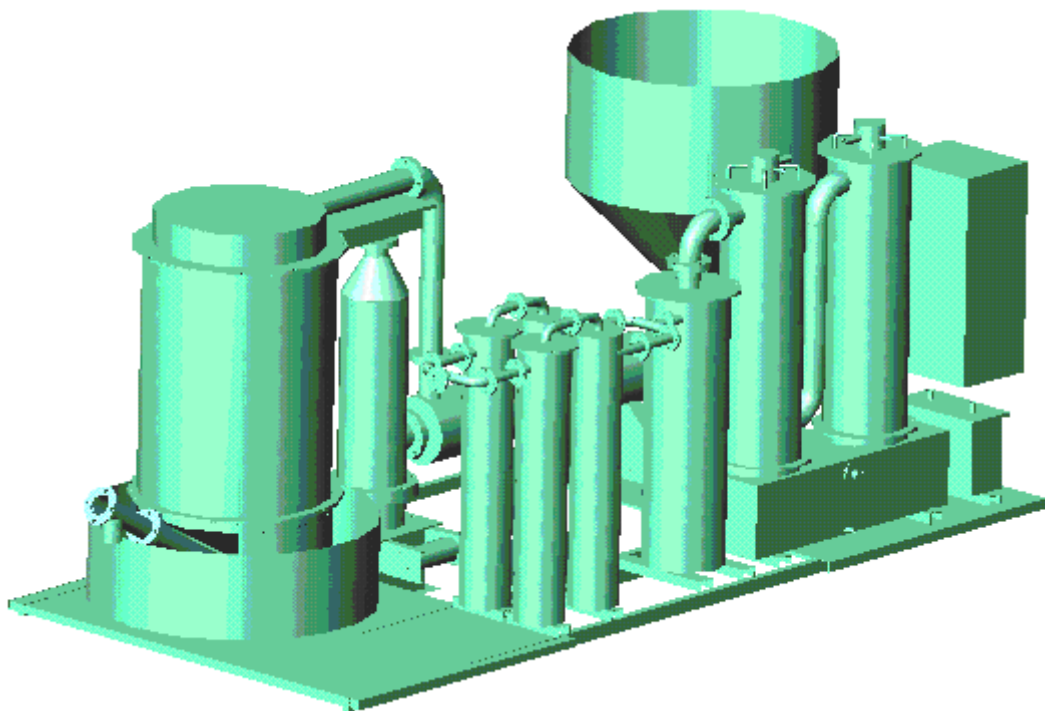
L'esperienza italiana, invece, si esplica nei due impianti uno sito a Cascina a Pisa, l'altro a Greve nel Chianti. Il primo, un gassificatore CFB, produce 14 MW di energia elettrica e 43 MWth

di calore. E' alimentato con pellet (2,5 cm max) di pioppo, castagno, salice e potature di vite e di oliva e segatura.

Il secondo è sempre un gassificatore CFB però alimentato con pellet di CdR da 1,5 cm. Produce 6,7 MW di energia elettrica e 15 MWth di calore.

CAPITOLO 4

Gassificatore Multireattore



Capitolo 4

4.1 Introduzione

Lo sfruttamento energetico della biomassa determina indubbi benefici economici ed ambientali, qualora realizzato in maniera sostenibile, e può rappresentare un'opportunità di rilancio per alcuni comparti agricoli e forestali.

Indubbi vantaggi si avrebbero da una generazione distribuita realizzata con impianti di piccola taglia, inferiore a 1 MW.

Sicuramente di minore impatto sociale, tale tecnologia permetterebbe un decentramento degli impianti nelle zone rurali laddove la disponibilità di biomassa è maggiore, minimizzando così i costi e l'impatto ambientale dei trasporti.

Inoltre i bassi costi di impianto e di ritorno economico dell'investimento, uniti agli incentivi delle politiche energetiche, rende tale tecnologia più facilmente realizzabile.

L'impianto di gassificazione di piccola taglia (25 kW), oggetto del presente studio, mostra nella sua semplicità impiantistica e nella novità di costruzione, una strada alternativa di produzione di energia elettrica da biomassa.

4.2 Gassificatore multi-reattore

Il gassificatore multireattore è una nuova tipologia d'impianto, brevettata in Italia (e al più presto anche all'estero) con regolare domanda al Ministero dell'Industria, che prende il nome di EDM002_025.

Il presente lavoro, effettua lo studio sul gassificatore con potenza elettrica nominale da 25 kW, inoltre, tale impianto può essere realizzato in altre taglie (da 6 kW, 25 kW, 50 kW, 100, kW, 150 kW, 200 kW).

La grande novità di tale impianto sta nella divisione spaziale (per questo il nome di multireattore) delle singole fasi del processo di gassificazione. Ciò non avviene, infatti, nei tradizionali gassificatori dove l'intero ciclo ha luogo in un unico reattore.

Il vantaggio di separare in più reattori le varie fasi di gassificazione (pirolisi, gassificazione e riduzione) è quello di ottimizzare le condizioni di processo, e quindi in definitiva di migliorare la qualità del syngas in uscita.

Con tale finalità è stata improntata l'analisi del syngas, prodotto da gassificazione di biomasse residuali, che è stato prelevato analizzato e confrontato con dati di letteratura.

Inoltre, tale divisione spaziale offre la possibilità di utilizzare diverse biomasse, differenti per composizione pezzatura e contenuto in umidità, poiché la completa formazione delle singole reazioni permette di non incidere in modo rilevante sulla composizione finale del gas, definendo così un più “ampio range” dei combustibili da utilizzare.

Altro vantaggio di tale prototipo è dato dalla semplicità impiantistica e dalla piccola taglia, che ne riduce fortemente i costi di costruzione, di manutenzione e soprattutto i tempi di ritorno di investimento, calcolato in seguito dall'analisi economica.

Primo perché si utilizzano materiali non particolarmente costosi (es. acciaio AISI304 o simile), questo è anche possibile grazie alle temperature non eccessivamente elevate che si raggiungono (< ai 800°C).

Secondo perché tutti i singoli pezzi che lo compongono sono facilmente reperibili sul mercato ed eventualmente sostituibili.

La tecnologia del multireattore, basato su una gassificazione del combustibile, divisa spazialmente in tre fasi è capace di produrre energia elettrica per autoconsumo, ed per essere al Gestore della rete elettrica (ENEL).

4.3 Descrizione tecnica dell'impianto

La tecnologia del gassificatore multireattore prevede un impianto costituito principalmente da tre elementi funzionali, che sono:

- **Sistema di alimentazione e gassificazione**, costituito dalle seguenti parti (fig.42):
 - tramoggia di carico della biomassa;
 - reattore di pirolisi (1);
 - reattore di ossidazione (2);
 - reattore di riduzione (3) o anche detta camera di calma.
- **Sistema di trattamento dei gas di sintesi**, caratterizzato da (figura 2):
 - n° 2 filtri a pioggia (4)
 - n° 1 gorgogliatore (5)
 - n° 2 cicloni di abbattimento (6);
 - n° 2 cartucce filtranti (7)
- **Motore endotermico** marca Ford modello ESG 642 collegato ad un gruppo elettrogeno per la produzione di energia elettrica.

La novità introdotta dal gassificatore in questione (figura42) è stata quella di separare le tre reazioni: pirolisi (1), ossidazione (gassificazione) (2) e riduzione (3) in tre reattori distinti, come mostra la figura seguente.

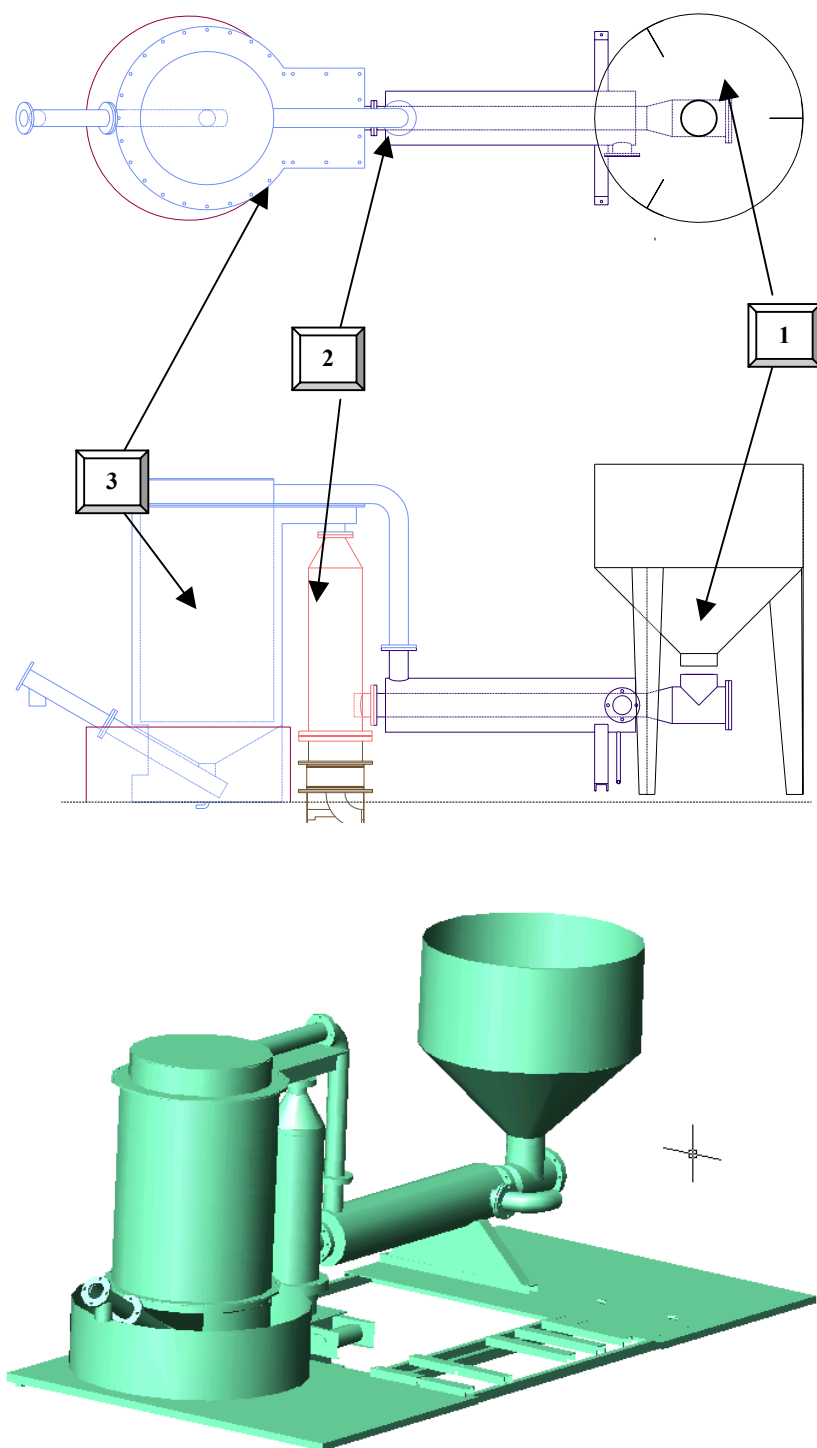


Figura 42 Impianto di stoccaggio e gassificazione

L'impianto di raffreddamento e di depurazione dei gas di sintesi è caratterizzato da un sistema di filtri per il “*clean-up*”, studiato per ottenere una maggiore purezza del syngas in uscita prima di arrivare al motore endotermico.

In figura 43 vengono mostrati i seguenti elementi :

- n° 2 filtri a pioggia (4)
- n° 1 gorgogliatore (5)
- n° 2 cicloni di abbattimento (6);
- n° 2 cartucce filtranti (7)

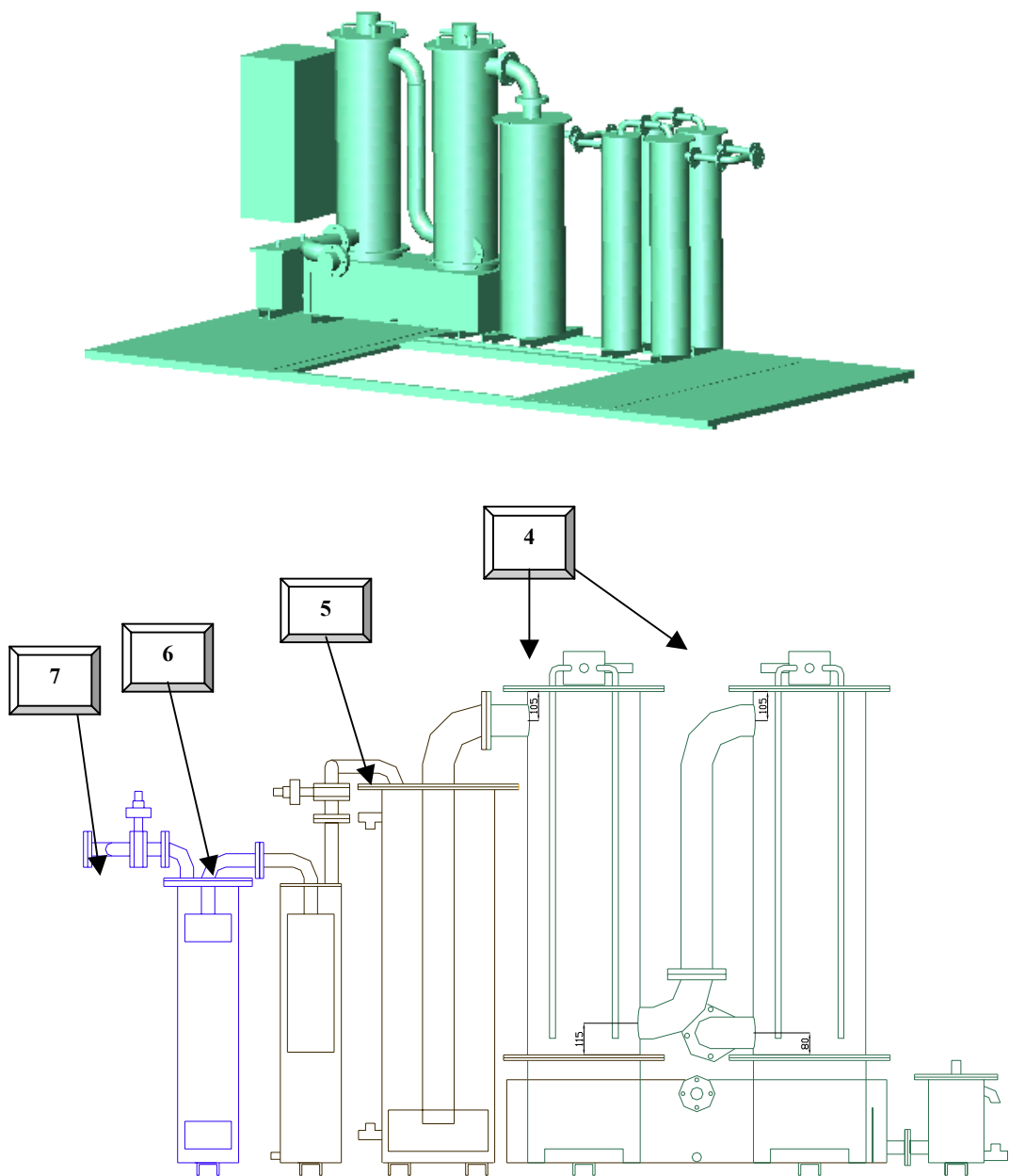


Figura 43 Impianto di depurazione del syngas

Il gassificatore, si presenta nell'insieme come mostrato in fig. 44 -45

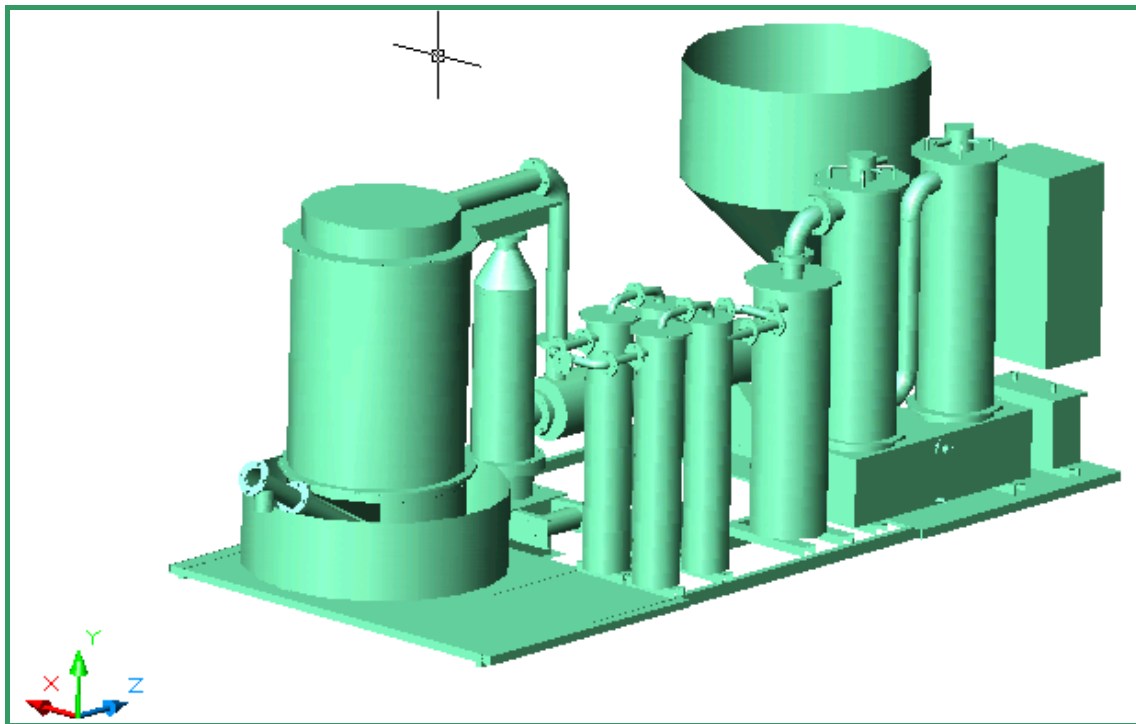


Figura 44 Schema 3D del gassificatore multireattore



Figura 45 Vista della linea dei filtri del gassificatore multireattore

4.3.1 Impianto di alimentazione e gassificazione della biomassa

La **tramoggia** è l'elemento iniziale del sistema: è qui che viene caricata la biomassa da gassificare. La tramoggia è caratterizzata da un sistema tri-pala, ruotante intorno ad un asse verticale e azionato da un motoriduttore. Tale rotore ha lo scopo di agevolare la caduta della biomassa all'interno del reattore di pirolisi (figura 46).



Figura 46 Tramoggia di carico della biomassa.

Dalla tramoggia di carico la biomassa viene immessa, mediante un sistema a coclea nel cilindro interno del pirolizzatore; il sistema rotante favorisce il mescolamento della biomassa per ottimizzare così il trasferimento di calore.

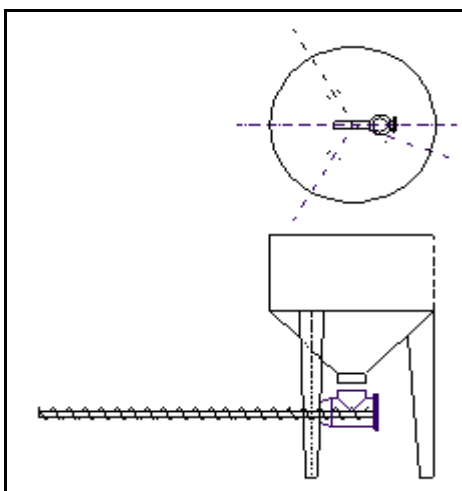


Figura 47 Coclea del pirolizzatore

Il reattore di pirolisi, infatti, è uno scambiatore di calore realizzato nella configurazione di tubo in tubo (figura 47-48). La biomassa scorre nel cilindro più interno, tramite coclea, fino ad arrivare al reattore di gassificazione.

Figura 48 Reattore di pirolisi

Nell'intercapedine tra il cilindro interno e quello esterno circolano, invece, i gas caldi provenienti dalla camera di calma (o reattore di riduzione), che prima di arrivare al sistema di “clean-up”, vengono convogliati qui per alimentare i processi endotermici di pirolisi.

In un futuro prossimo si vuole incrementare la temperatura anche con i gas caldi di scarico del motore.

La coclea facilita, quindi, il movimento della biomassa e lo scambio termico con le pareti. Modulando opportunamente la velocità di rotazione della coclea, si regola il tempo di permanenza della biomassa all'interno del reattore, ottimizzando la produzione di gas e di "char" ed eliminando al massimo la formazione di "tar" (fig. 49-50).

All'interno del reattore di pirolisi la biomassa, ad una temperatura di circa 50-60°C in assenza di ossigeno e con un tempo di permanenza di circa 30-40 minuti, subisce prima un processo di essiccazione poi un processo di pirolisi lenta per ottenere una fase gassosa, composta da syngas, vapore acqueo e tar allo stato di vapore ed una fase solida (char).

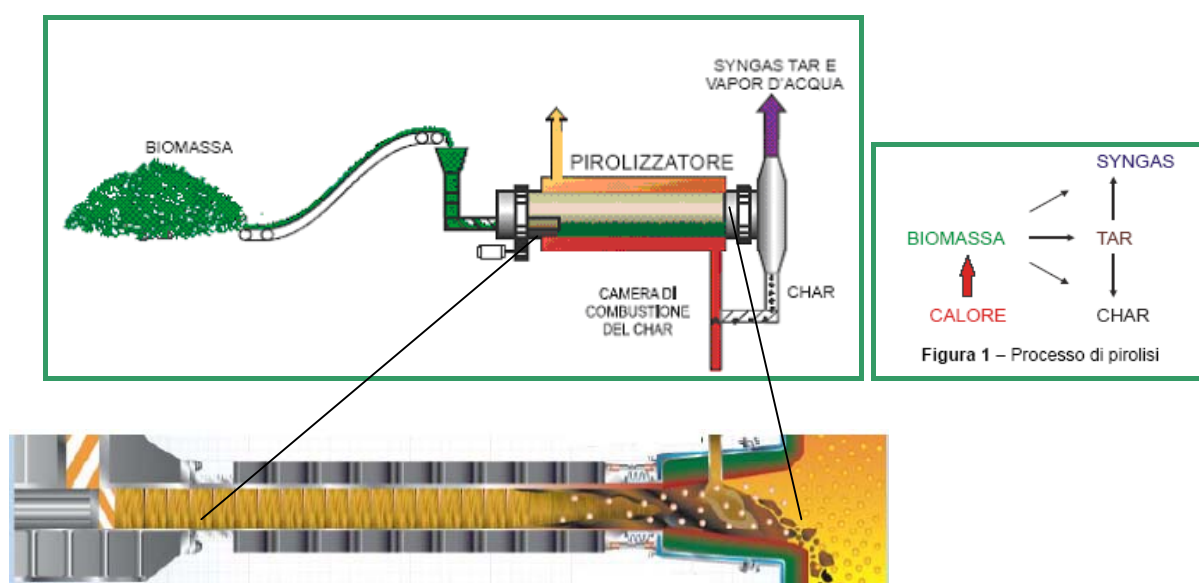


Figura 49 Schema del reattore di pirolisi



Figura 50 Reattore di pirolisi

La pirolisi gioca, più che in altri casi, un ruolo fondamentale nella conversione della biomassa, poiché il contenuto di componenti volatili all'interno di essa risulta particolarmente

elevato, nettamente superiori per esempio al carbone (70÷80% su base secca contro il 30% di quest'ultimo).

Il materiale solido pirolizzato (char), in seguito, arriva al **reattore di gassificazione**, (figura 50-51); qui reagisce con l'aria, che proviene dalla griglia sottostante, creando un letto fluidizzato.

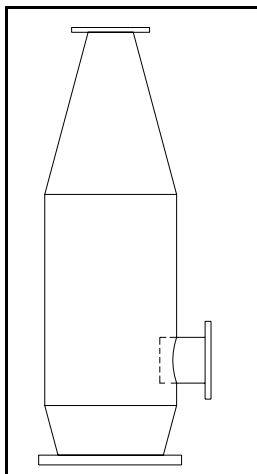


Figura 51 Schema del reattore di gassificazione

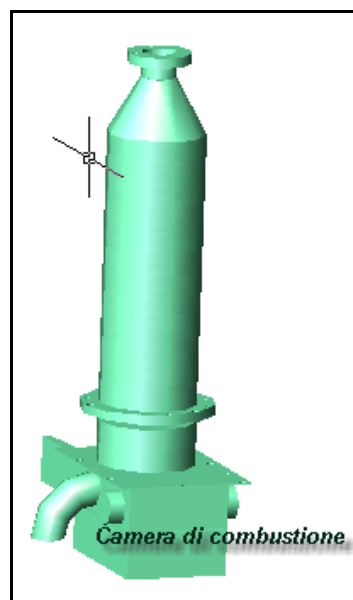


Figura 9 Camera di combustione

Il calore prodotto, dall'ossidazione parziale della gassificazione, raggiunge temperature circa i 700°C, potendo alimentare il processo di pirolisi che è al contrario endotermico.

Il reattore di gassificazione è costituito alla base, da una **camera di combustione**, importante per l'avvio di tutto il processo: infatti, la biomassa nelle fasi iniziali non viene pirolizzata ma combusta.

Una volta raggiunta la giusta temperatura per l'avvio dei processi pirolitici, tale camera viene chiusa e viene eliminata gradualmente l'aria, bloccando così la combustione di avviamento e attivando la gassificazione.

Dal reattore di gassificazione, il gas secondario insieme al gas primario (gas di pirolisi), cioè quello prodotto nel primo reattore, raggiungono il **reattore di riduzione**, che viene detto anche *camera di calma* (fig. 52).

Questo è costituito da due cilindri, posizionati l'uno dentro l'altro, di grandi dimensioni.

Il cilindro esterno diametralmente più grande ha un volume ridotto, che viene quindi occupato dal secondo cilindro interno, che è rialzato rispetto al primo.

Lo spazio sottostante è invece occupato dall'acqua, che sfiora la base del cilindro interno.

Tale struttura obbliga il gas che entra dall'alto a scendere nell'intercapedine dei due cilindri fino a invertire il moto, solo dopo aver raggiunto il pelo libero dell'acqua (riducendosi) ed abbandonando frazioni di particolato più pesanti.

Il diametro del tubo interno è dimensionato in modo tale che il syngas abbia una velocità di risalita inferiore a 0,1 m/s: ciò consente di evitare il trascinamento di particelle di diametro superiore al micron.

I gas, quindi, in questo reattore oltre a subire processi di riduzione da parte dell'acqua, vengono raffreddati e filtrati da frazioni di *tar* (particelle di idrocarburi pesanti) e ceneri più pesanti.

Il syngas ancora caldo, dalla camera di calma, passa nella camicia del reattore di pirolisi, con tempi di permanenza dai 10-15 secondi .

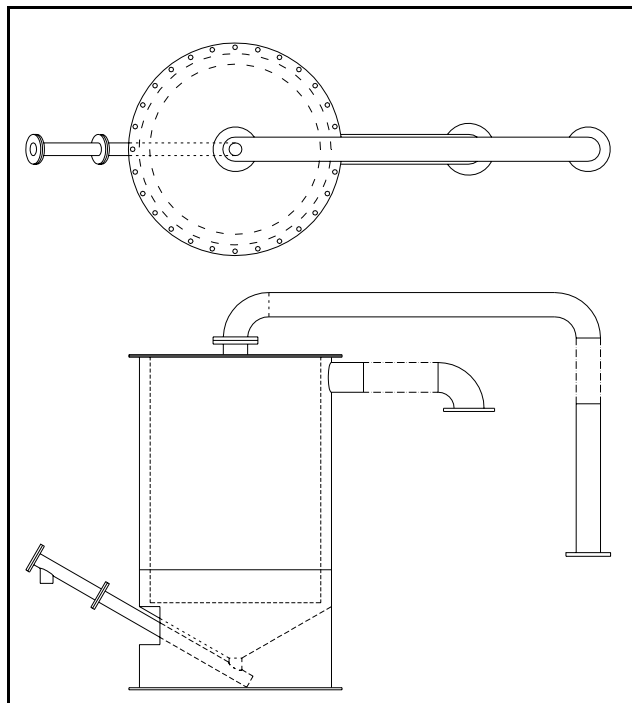


Figura 52 Reattore di riduzione o camera di calma

Riassumendo in figura 53 viene illustrato il passaggio della biomassa e del combustibile prodotto all'interno del sistema di alimentazione e di gassificazione:

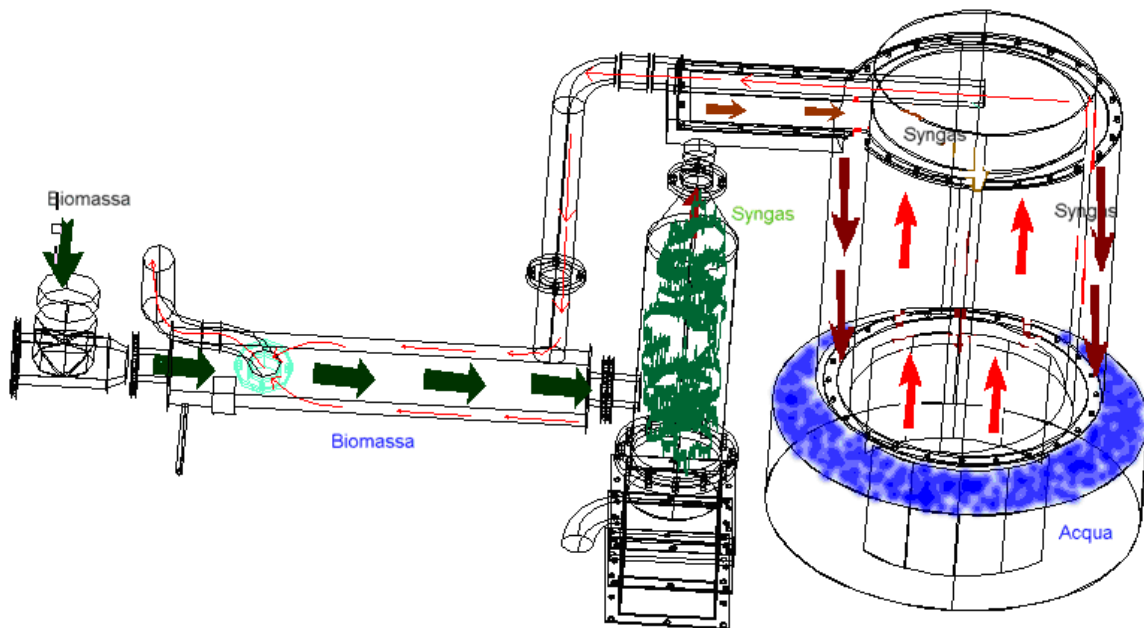


Figura 53 Schema della conversione termochimica della biomassa e percorso del syngas

4.3.2 Impianto di clean-up del gas grezzo

I gas in uscita dal processo di gassificazione contengono **tar** (idrocarburi pesanti condensabili a temperatura ambiente) **particolato** (ceneri, char) e in minor percentuali anche **impurezze gassose** (H_2S , HCl , NH_3 , HCN), che ne limitano l'impiego nei motori poiché danneggiano i componenti a valle. Tale fase prevede il raffreddamento del gas e la sua pulizia tramite vari elementi, che sono in ordine:

- n° 2 filtri a pioggia (4)
- n° 1 gorgogliatore (5)
- n° 2 cartucce filtranti (6);
- n° 2 cicloni di abbattimento (7)

Nei **filtri a pioggia** (figura54) il gas viene investito da spruzzi di acqua, uscenti da due piccole cannule poste all'interno di camere cilindriche, che lo raffreddano favorendo la condensazione degli idrocarburi presenti, sia miscibili, che immiscibili (come catrame).

Il gas viene fatto entrare dal basso verso l'alto, in modo tale che nella salita gli idrocarburi appesantiti dall'acqua cadano nel fondo. Questo processo è ripetuto due volte in due camere diverse, per migliorare la pulizia del gas dai composti chimici aggressivi.

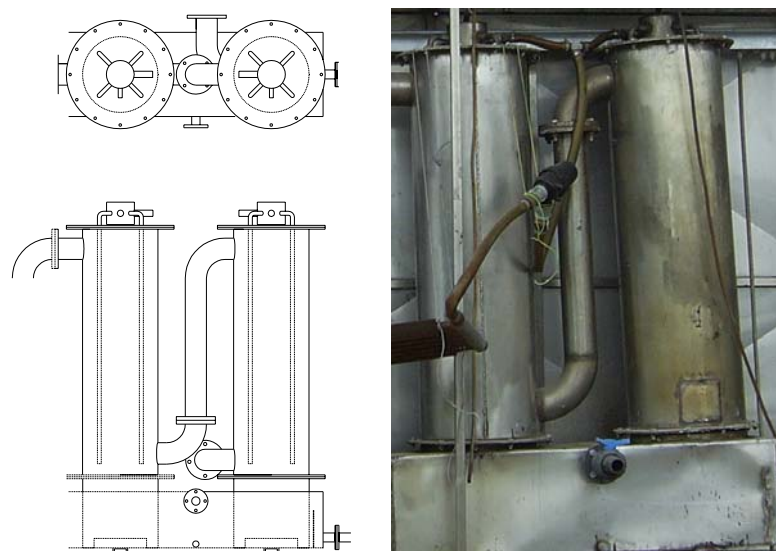


Figura 54 Schema e raffigurazione dei filtri a pioggia

L'acqua utilizzata per il lavaggio viene riciclata tramite pompa, dopo essere stata depurata dalle polveri e dal catrame, tramite un decantatore. Nel decantatore, il catrame, più leggero dell'acqua, si porta in superficie e fuoriesce dall'apposito tubo per riversarsi nel contenitore sottostante.

Qualora vi sia un aumento del livello dell'acqua (per una maggiore condensazione di vapore o per effetto della condensazione degli idrocarburi solubili) nel recipiente di raccolta catrame, questa tramite opportuna valvola, viene convogliata al di fuori; svuotando parzialmente il serbatoio si ripristina il volume iniziale di acqua.

Dopo essere passato nei filtri a pioggia, il gas viene inviato al **gorgogliatore** (figura 55), dove riceve una secondo lavaggio con acqua.

In questo caso il gas viene immerso nel liquido, depositando alla base le polveri e altro particolato, per poi risalire "gorgogliando" dal pelo libero dell'acqua, che riempie solo in minima parte il gorgogliatore.

Al salire del livello dell'acqua, anche in questo caso, si procede alla sua evacuazione tramite apposito rubinetto, posto alla base del gorgogliatore ad una determinata altezza predefinita.

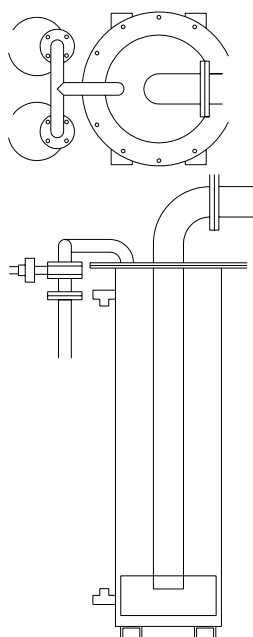


Figura 55 Schema e raffigurazione del gorgogliatore

I **sistemi ad umido**, appena descritti, consentono di raggiungere rendimenti particolarmente elevati nella rimozione degli inquinanti gassosi, per contro danno luogo a residui liquidi da trattare, che riducono il recupero totale energetico conseguibile.

Si tratta, come si è visto, di sistemi che sfruttano l'azione di colonne di lavaggio ("scrubber"), solitamente a più stadi che garantiscono sì una migliore efficienza di rimozione, ma necessitano di elevati quantitativi di acqua e della possibilità di trattarla a valle del processo, prima di poterla scaricare.

Tale tecnologia comunque riesce ad abbattere le polveri solo in parte e quindi necessitano spesso di un filtro depolveratore posto a valle del sistema (filtri, cicloni etc).

Per questo motivo, dopo un primo lavaggio con l'acqua, si utilizza un sistema di depolverizzazione, costituito da due **cicloni di abbattimento** collegati rispettivamente a due **cartucce filtranti** (fig.56).

Il gas una volta lavato con l'acqua passa al **ciclone di abbattimento** polveri, un'apparecchiatura di depurazione centrifuga di tipo statico.

La corrente gassosa entra tangenzialmente nella parte superiore, venendo in tal modo sottoposta all'azione di una forza centrifuga, che tende a portare le particelle sospese verso la periferia della camera.

Il moto a spirale del fluido impartisce alla particella un'accelerazione radiale verso le pareti dell'apparecchiatura mentre, simultaneamente, la forza di gravità la spinge verso il basso; ne risulta

un movimento discendente a spirale fino a quando la particella, per urto contro le pareti si separa dalla corrente gassosa che esce dall'alto attraverso un condotto centrale.

Essendo la velocità radiale inversamente proporzionale al raggio del ciclone, si tende in genere a realizzare delle batterie formate da tanti piccoli cicloni posti in parallelo, di alcune decine di centimetri di diametro ciascuno, o gruppi di cicloni posti in serie (multicicloni). Non è il caso del gassificatore multireattore che ha solamente due cicloni separati, che si ripartiscono il flusso del gas in arrivo.

Sono comunque apparecchiature semplici ed affidabili, anche se è sempre presente il rischio di intasamento e quello di perdita di efficienza a causa della variazione della portata del gas.

Tali apparecchiature non consentono di captare le particelle di diametro inferiore ai 5-10 micron, lasciando così passare la maggior parte dei metalli pesanti condensati sulle particelle di diametro inferiore.

Per questo ogni ciclone è collegato ad una **cartuccia filtrante**; questa è costituita da un tessuto tubolare fissato nella parete superiore del cilindro, che funge da zona di filtrazione per i gas, quest'ultimi attraversandolo, vi depositano le particelle.

Per un mezzo filtrante, sia feltro che tessuto, la permeabilità all'aria è un indice abbastanza significativo della capacità di trattenimento: a minore permeabilità corrisponde una maggiore capacità di captazione.

La capacità di filtrazione dipende da diversi fattori quali:

- le caratteristiche della polvere da filtrare;
- la velocità di attraversamento del filtro;
- il tipo di filtro;
- le caratteristiche del mezzo filtrante.

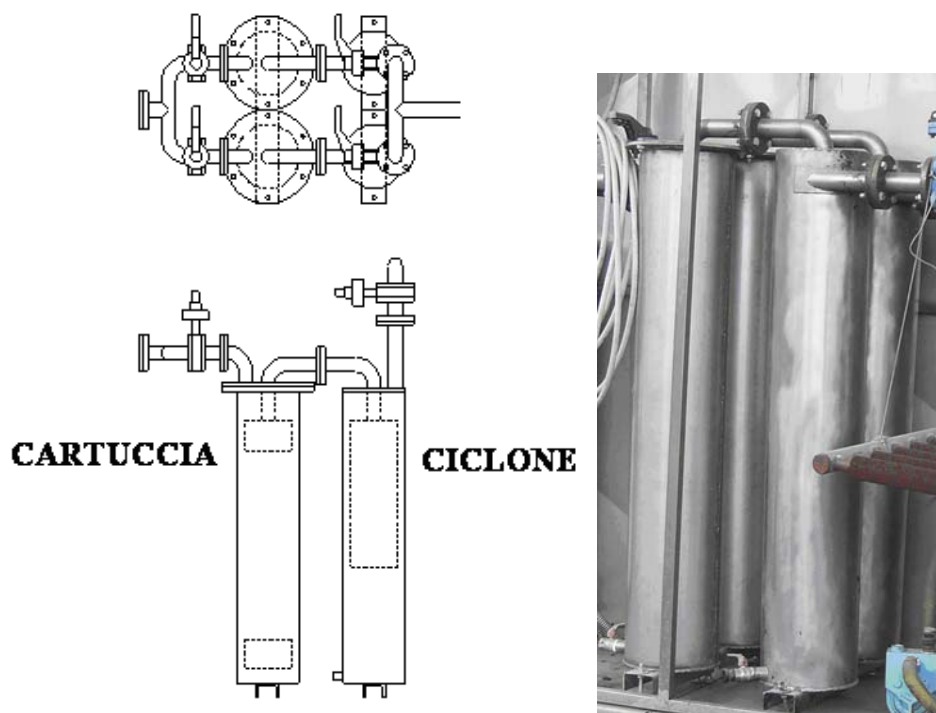


Figura 56 Schema dei Cicloni di abbattimento e Cartucce filtranti

La scelta del mezzo filtrante è molto vasta. Si impiegano sia tessuti che feltri: **i tessuti** agiscono come un supporto sul quale la polvere, depositandosi, forma uno strato microporoso capace di fermare le particelle più fini; i **feltri** sono essi stessi uno strato di fibre che, intrecciandosi, formano dei micropori.

I feltri permettono rapporti di filtrazione più elevati ma richiedono sistemi di pulizia più sofisticati, mentre i tessuti vengono usati con velocità di attraversamento più basse e necessitano di cicli di pulizia meno frequenti.

Il syngas così depurato viene raccolto e condensato dalle particelle d'acqua in un apposito **condensatore** (figura 57), dopodiché viene, prima miscelato e poi iniettato come combustibile nella camera di combustione interna del **motore**, (figura 58).



Figura 57 Condensatore

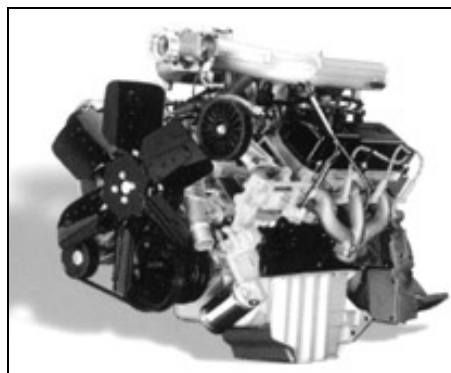


Figura 58 Motore Ford ESG 642

Il motore endotermico, alimentato dal syngas, trasforma l'energia chimica in energia meccanica, che viene a sua volta convertita, tramite generatore, in energia elettrica.

Il motore utilizzato nello studio è un Motore FORD a gas naturale modello ESG 642 avente le seguenti principali caratteristiche:

- ⇒ 4 tempi, iniezione diretta, aspirazione: naturale;
- ⇒ 6 cilindri disposti a V, raffreddati ad acqua, alesaggio: mm 96,8;
- ⇒ cilindrata: 4.2 litri, rapporto di compressione 9,3 : 1
- ⇒ potenza continua: 41.2 kW a 1500 giri/min.

Il gruppo elettrogeno è composto da:

- ⇒ potenza in servizio continuo: kW 32;
- ⇒ potenza in servizio d'emergenza: kW 35,2;
- ⇒ frequenza: 50 Hz;
- ⇒ regolazione automatica della tensione contenuta nei limiti di $\pm 1,5\%$ da vuoto a pieno carico ed a varie temperature.

Alternatore di primaria marca

- ⇒ sincrono, senza spazzole, a campo rotante, 4 poli salienti
- ⇒ potenza continua nominale: 40 kVA
- ⇒ fattore di potenza: 0,8 , tensione: 400 V, frequenza: 50 Hz

PREZZO NETTO DEL GRUPPO: € 10.500,00

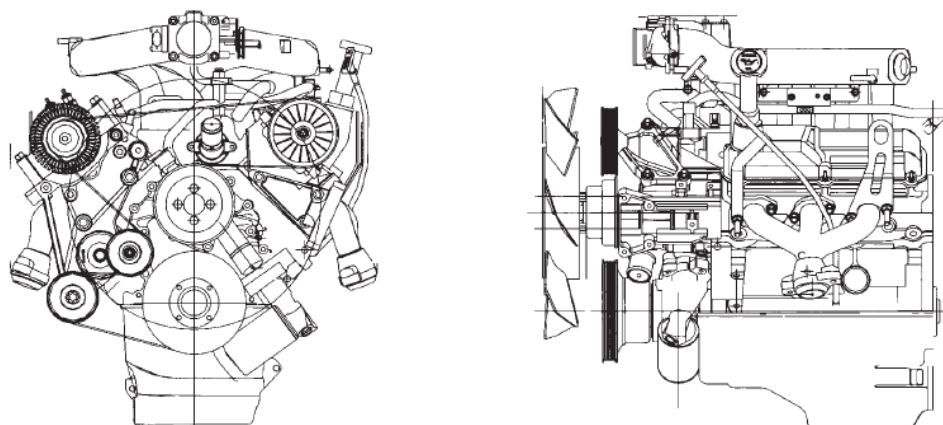


Figura 59 Motore Ford ESG 642

Una volta avviato il motore a combustione interna, il sistema viene tenuto in depressione dal condotto di aspirazione del motore stesso: ciò comporta che, in caso di rottura con la conseguente entrata di aria nel motore, la macchina si blocca garantendo la sicurezza del sistema.

Di seguito, si riportano i dati tecnici principali del gassificatore multireattore (Tab. 20).

GASSIFICATORE MULTIREATTORE

Potenza elettrica nominale	25 kW _e
Potenza termica nominale	125 kW _t
Potenza termica recuperabile	45 kW _t
Rendimento elettrico	20%
Rendimento termico	36%
Rendimento globale	56%

Tabella 20 dati principali del gassificatore multireattore

Il gassificatore è dotato, inoltre, di sistema elettronico di controllo (figura 60), questo è costituito da un “*touch screen*”, che rileva, tramite sensori, i principali parametri della gassificazione, tra cui:

- temperatura, tramite termocoppia situata nel reattore di gassificazione;
- anemometro a filo caldo, che rileva la velocità dell’aria in ingresso;
- sensori per il livello del serbatoio dell’acqua nei filtri;
- inverter per regolare, la velocità della coclea nel reattore di pirolisi.

Quest’ultimo insieme alla termocoppia, risulta essere fondamentale per regolare il rapporto biomassa/aria.

Fondamentale è il controllo della temperatura, che ci permette di ottimizzare il processo di gassificazione. Infatti l’ingresso di un quantitativo eccessivo di biomassa, abbassa il rapporto

stechiometrico tra carbonio ed ossigeno, rallentando l'ossidazione parziale del char e diminuendo la temperatura.

Per evitare ciò si agisce, tramite inverter, sulla velocità di rotazione della coclea, riducendo l'ingresso di biomassa nel reattore di gassificazione.

Di seguito, si mostra lo schema elettronico dell'impianto multireattore.

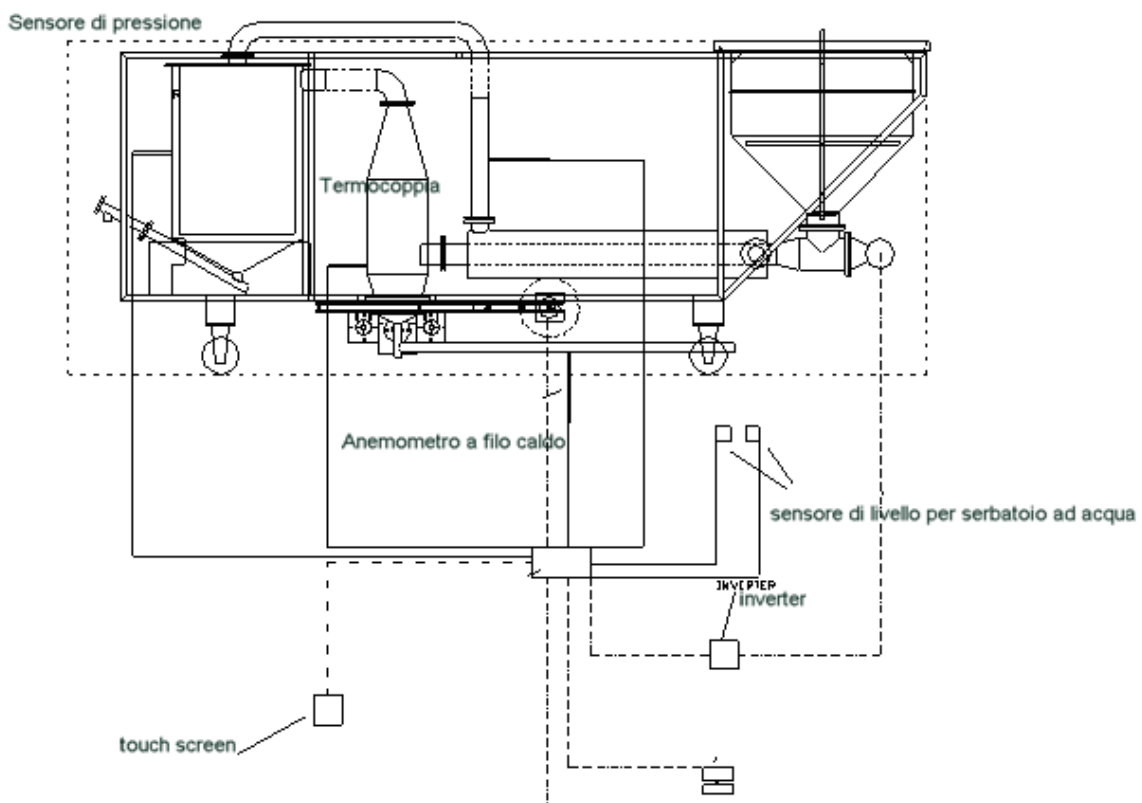


Figura 60 Sistema di controllo del gassificatore

4.4 Materiali e metodi per l'analisi del syngas

Il gassificatore, oggetto di tale studio, è installato e funzionante in una azienda agro-zootecnica presente in prossimità di Mazzano Romano (RM), di proprietà della famiglia Palombini. (fig. 61). Nell'azienda, produttrice di latte, sono presenti 500 bovini a stabulazione fissa.



Figura 61 Azienda agro-zootecnica Palombini.

Il gassificatore è situato in un capannone coperto di 700 m², utilizzato per lo stoccaggio delle balle di fieno, come viene mostrato in figura 62.



Figura 62 Impianto di gassificazione multi-reattore presente nell'azienda agro-zootecnica

La scelta del combustibile da utilizzare è stata fatta considerando la biomassa presente in abbondanza in tale azienda: gusci e potature di nocciolo, principale coltura di questa zona, e reflui zootecnici, derivanti direttamente dalle stalle dell'azienda.

In seguito sono state effettuate le prove di gassificazione con queste tipologie di biomasse:

- 1) gusci di nocciolo (figura 63), prodotte dalla sgusciatura, che diventano rifiuto da smaltire.



Figura 63 Gusci di nocciolo

Caratteristiche chimico-fisiche dei gusci di nocciolo

Sostanza secca (%)	9,31	
Umidità (%)	6,69	
Sostanza volatile (%)	77,93	
P.C.I.		
	MJ/kg (sul secco)	18,96
	Kcal./kg	3940
C (%)	47,78	
H (%)	5,61	
O (%)	46,26	
N (%)	0,35	

Tabella 21 Caratteristiche chimico-fisiche dei gusci di nocciolo

2) potature di nocciolo (figura 64), residui derivati da tagli estivi ed invernali.



Figura 64 residui di potatura del nocciolo

Caratteristiche chimico-fisiche dei potature di nocciolo

Sostanza secca (%)	9,31	
Umidità (%)	9,50	
Sostanza volatile (%)		78,15
P.C.I.		
	MJ/kg (sul secco)	15,50
	Kcal./kg	3500
C (%)	47,25	
H (%)	5,70	
O (%)	38,82	
N (%)	0,19	

Tabella 22 Caratteristico chimico-fisiche delle potature

- 3) refluo zootecnico, prodotto dall'allevamento dei bovini da latte (Frisone) presenti in azienda (fig. 65)



Figura 65 Letame zootecnico

La scelta della biomassa da utilizzare nelle prove di gassificazione rientra, inoltre, nell'idea di azienda agro-energetica, cioè di un'azienda che sia autonoma sotto il profilo energetico.

Creare dei distretti indipendenti dal punto di vista energetico, dislocati nelle diverse zone rurali, dove è più alta l'abbondanza di biomassa agroforestale, contribuirebbe ad ottimizzare i benefici di tale tecnologia, evitando quindi perdite energetiche per il trasporto su lunghe distanze e incrementando contemporaneamente i benefici ambientali, non solo per la riduzione di CO₂ immessa in atmosfera ma anche per l'eliminazione di quelle biomasse che molto spesso, considerate rifiuti, finiscono per essere bruciate.

La biomassa agroforestale dunque non è più considerata rifiuto ma risorsa per l'azienda, che tramite il processo termochimico della gassificazione ed al un motore endotermico accoppiato viene convertita in energia elettrica.

4.4.1 Prelievo del syngas

Le prove di gassificazione sono state effettuate in giorni diversi, ed hanno riguardato come detto precedentemente tre tipologie di biomassa; due di queste sono state gassificate ed si è analizzato il syngas prodotto, prelevato prima che andasse ad alimentare il motore – elettrogeneratore.

Per i gusci di nocciolo ed il refluo zootecnico, non è stato necessario nessun pre-trattamento, le potature, invece, hanno dovuto subire una riduzione dimensionale prima di essere utilizzate per la gassificazione.

Per analizzare le caratteristiche chimiche del syngas, delle diverse biomasse scelte, si sono utilizzate delle SKC - SACCHE TEDLAR 1 LITRO BLACK LAYERED con setto in acciaio (figura 66).



Figura 66 Sacca Tedlar utilizzate per il prelievo del syngas

Per il prelievo del syngas è stata apportata una modifica al serbatoio di accumulo (condensatore), in particolare è stata aggiunto un “rubinetto” che permettesse la compatibilità con il setto d’acciaio delle sacche Tedlar (fig. 67).

Tale modifica ha permesso di prelevare il syngas praticamente in assenza di aria.

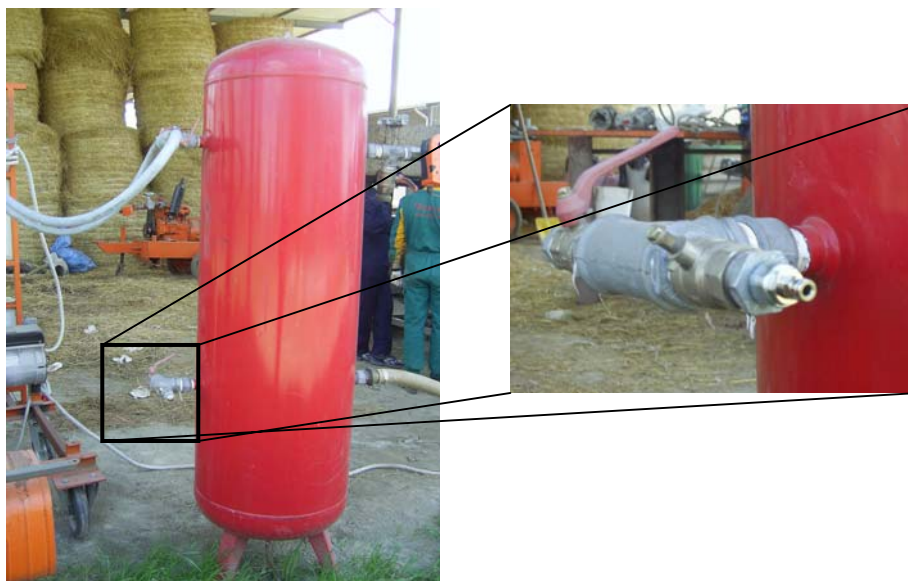


Figura 67 Particolare modifica(applicatione di un rubinetto) al condensatore per il prelievo del syngas.

Dopo aver riempito la tramoggia di carico con la biomassa, si è avviato il gassificatore, controllando con la centralina (*touch screen*) di comando, sia la velocità della coclea che la temperatura.

Essendo un processo termochimico, all'inizio è stato opportuno fornire energia per far partire la reazione di gassificazione; questo è stato possibile tramite la fiamma di una torcia, alimentata da una bombola di gas (fig. 68).



Figura 68 Energia fornita tramite torcia, per avviare la gassificazione.

Il calore, viene immesso all'interno della camera di combustione sottostante il reattore di gassificazione, a tutti gli effetti la reazione iniziale è una combustione; una volta che si raggiunge la temperatura idonea a pirolizzare, si provvede ad eliminare gradualmente l'aria presente all'interno del reattore, per far partire definitivamente la gassificazione. Il gas prodotto una volta pulito, raggiunge il condensatore dove avviene la condensazione dell'acqua in eccesso. In seguito, chiudendo il serbatoio che alimenta il motore, si è reso possibile il prelievo (fig.69).



Figura 69 Prelievo del syngas

Le sacche Tedlar riempite di syngas (v. fig70) sono state inviate al laboratorio privato “SAPIO” ed analizzate, tramite gas cromatografia.

Le risposte sono pervenute all'università dopo 48 ore dal prelievo.



Figura 70 Sacca Tedlar con syngas

4.5 Risultati dell'analisi del syngas

Sono state effettuate tre prove con tre diverse tipologie di biomassa:

- reflui zootecnici,
- gusci di nocciolo,
- potature di nocciolo, previo pre-trattamento.

La prima biomassa mostra una serie di problemi: il refluo, presentando una umidità molto elevata (>30%), non risulta idoneo nei processi termochimici, poiché gran parte dell'energia termica prodotta viene spesa per l'essiccazione della biomassa.

Dalla letteratura, infatti tale biomassa residuale è principalmente utilizzata per processi di tipo bio-chimico, come la digestione anaerobica, dove la demolizione, ad opera di micro-organismi ed in assenza di ossigeno, produce un gas finale detto “biogas”, composto dal 50-70% da metano (CH₄).

Per questa tipo di problematica, si prevede una futura prova con il refluo misto a paglia (tipico prodotto di scarto delle azienda agro-zootecniche) in modo da aumentare il rapporto C/N a valori superiori a 30.

Un'altra problematica, deriva dall'elevata concentrazione di azoto che si libera dal refluo al momento della gassificazione, diluendo in maniera sostanziale il syngas.

Pertanto sono stati analizzati solo i gas provenienti dalla gassificazione delle altre due biomasse scelte: gusci di nocciolo e potature di nocciolo.

I campioni osservati, sono identificati in:

- CAMPIONE 1 – I° PROVA, con gusci di nocciolo (figura 71).
- CAMPIONE 2 – II° PROVA con potature di nocciolo.



Figura 71 Campione 1 – I PROVA

L'analisi dei campioni, ha mostrato i seguenti risultati (tab. 23/24 – fig. 72/73):

Per taratura	C
PRIMA PROVA	
Ossigeno	< 0.1%
Biossido di carbonio	19.1%
Idrogeno	12.9%
Ossido di carbonio	8.5%
Metano	5.0%

Tabella 23 Composizione chimica del syngas da gusci di nocciolo (I prova)

Caratteristiche chimico-fisiche del syngas, da gusci di nocciolo (aria)

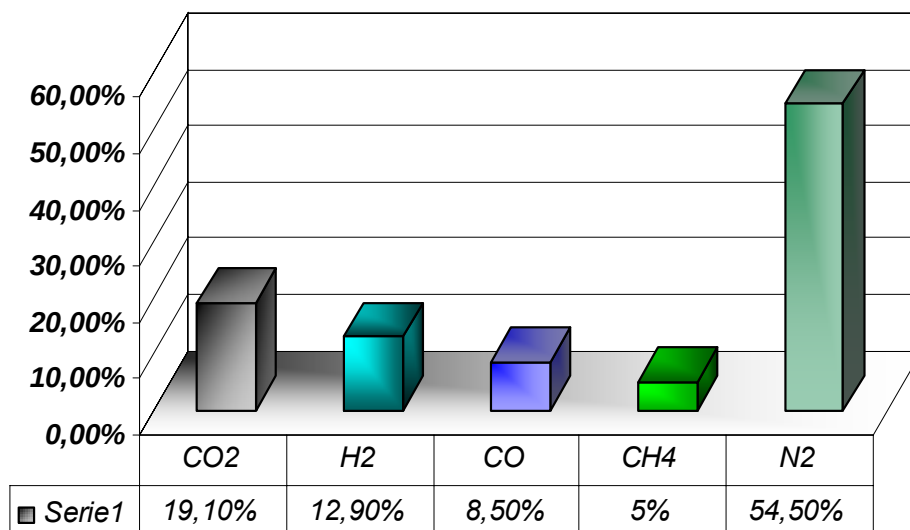


Figura 72 Caratteristico chimico-fisiche del syngas da gusci di nocciolo

Tabella 24 Composizione chimica del syngas da patate

Per taratura	C
SECONDA PROVA	
Ossigeno	< 0.5%
Biossido di carbonio	13,80%
Idrogeno	14,50%
Ossido di carbonio	11,6%
Metano	3.0%

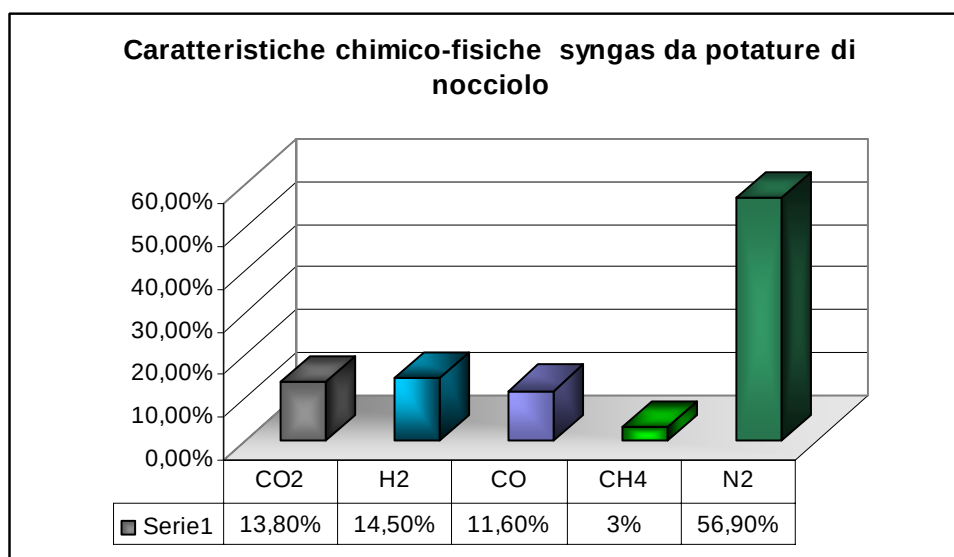


Figura 73 Composizione chimica del syngas da potature di nocciolo (II prova)

Dalle figure 72 e 73, si evince che i componenti chimici del syngas, sia di nocciolo, che delle patate, presentano caratteristiche simili, in particolare si riscontrano per entrambi maggiori valori di idrogeno (12,90% per la prima prova, 14,50% per la seconda prova) e di anidride carbonica (19,10% per la prima prova – 13,80% per la seconda prova), se non si considera l’azoto.

In particolare, maggiori valori sono stati riscontrati nella gassificazione dei gusci di nocciolo, rispetto alle patate, derivati da una pezzatura del biocombustibile solido molto omogeneo, un minor contenuto di umidità e con un più alto potere calorifico, importantissimo per i processi termochimici come la gassificazione.

Inoltre si mette a confronto i dati ricavati dalla prova sperimentale con i dati da letteratura, questa definisce la qualità del syngas in funzione degli agenti ossidanti.

Considerando che l'agente ossidante in questa sperimentazione è aria, si riscontrano valori maggiori rispetto ai dati forniti dalla bibliografia, in particolare idrogeno per entrambi. (fig. 74).

	Aria	Ossigeno	Vapore
CO	12-15	30-37	32-41
CO ₂	14-17	25-29	17-19
H ₂	9-10	30-34	24-26
CH ₄	2-4	4-6	12,4
N ₂	56-59	2-5	2,5

caratteristiche chimico-fisiche del syngas da biomassa da bibliografia (aria)

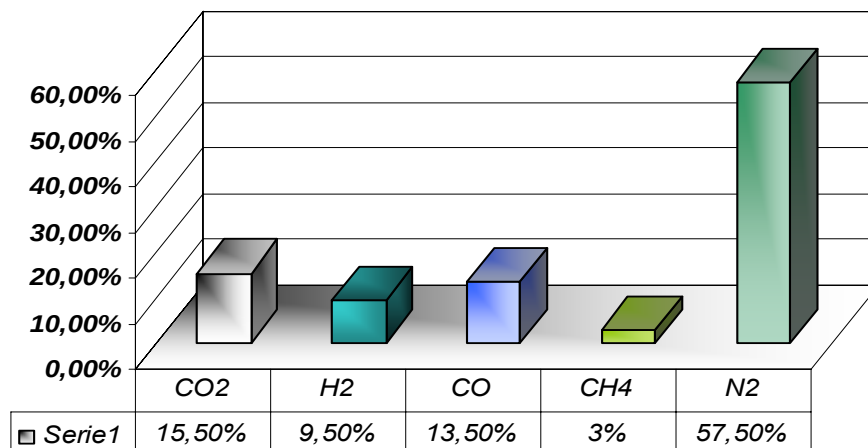
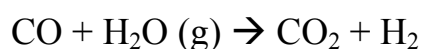


Figura 74 Composizione del syngas da letteratura da impianto di gassificazione di residui legnosi [17]

Inoltre, il monossido di carbonio che dovrebbe essere, insieme all'idrogeno, uno dei componenti presenti in maggiore concentrazione, risulta inferiore all'anidride carbonica.

Si ipotizza che si siano incrementate le reazioni di water/gas/shift, dovuto all'elevata presenza di acqua, utilizzata per l'80% del clean-up del syngas.

Il monossido di carbonio in presenza di acqua allo stato gassoso, reagisce per formare anidride carbonica e idrogeno, secondo la reazione:



L'equilibrio della reazione è maggiormente spostato a destra, questo si evince dalla prima prova, in quanto il basso valore di CO (8,50%) e gli alti valori di idrogeno e anidride carbonica,

sono determinati dalla interazione del monossido di carbonio con l'acqua e dalla sua parziale conversione in anidride carbonica ed idrogeno.

In ogni caso più alte risultano le temperature e più lunghi sono i tempi in cui possono avvenire le reazioni, più i prodotti si avvicineranno a quelli previsti dall'equilibrio chimico, quindi minori saranno le quantità di tar, char e idrocarburi leggeri gassosi e maggiori le quantità di idrogeno e monossido di carbonio, principali prodotti e obiettivi del processo[17].

Si può considerare, che anche con impianti di piccola taglia, che soddisfano le esigenze energetiche di singole utenze, si possono realizzare sistemi energetici funzionanti, come nell'esempio della gassificazione, dove il syngas analizzato, ha le stesse caratteristiche chimico-fisiche del syngas derivato da impianti di maggiore potenza.

4.6 Considerazioni economiche

È stata condotta una analisi economica per valutare il “*pay back*” (tempo di ritorno) dell'investimento, tramite un foglio excel, realizzato considerando i costi di installazione, le voci di costo annuo a carico dell'imprenditore per la messa in funzione dell'impianto, ed i ricavi derivati dalla vendita dei certificati verdi, bianchi e dal risparmio in bolletta per auto-consumo.

L'analisi economica ha considerato, tutti gli incentivi definiti dalle principali normative in ambito energetico, in particolare sostegni derivati dai Piani di Sviluppo Rurale 2005 che finanzia circa il 40% a fondo perduto, per le aziende agricole, sugli investimenti di impianti da fonti rinnovabili per la produzione di calore ed elettricità.

All'interno dell'analisi, si sono considerati due aspetti, il primo è il tempo di ritorno dell'investimento senza l'incentivo a fondo perduto, mentre il secondo prende in considerazione tale finanziamento.

Di seguito lo studio del “*pay back*” riferito a diverse taglie di impianti.

Abbiamo analizzato sei taglie di impianti per comprendere la capacità produttiva ideale che consente di ottenere il massimo risultato in termini di efficienza, e per rendere lo studio il più esaustivo possibile in grado di rispondere ai diversi impegni finanziari.

Per ogni taglia mostriamo:

1. le caratteristiche tecniche dell'impianto;
2. il dettaglio dei costi per la realizzazione dell'impianto, con una'analisi grafica dell'impatto delle diverse categorie rispetto all'investimento totale;

3. il calcolo del “*pay back*”, con e senza finanziamento, a otto anni , ipotizzando un andamento della gestione flat, successivamente invece presenteremo la proiezione dell’andamento della gestione a breve, medio e lungo periodo.

Per una corretta lettura dello studio, crediamo necessarie alcune precisazioni:

1. La voce “valore della biomassa” sta ad indicare il valore, in kWe, che la biomassa acquista quando la si utilizza per produrre energia elettrica nell’ambito della propria azienda;
2. il tempo di ammortamento è riferito alla vita media dell’impianto, che è di 15 anni;
3. l’ impianto è modulare, quindi è possibile in ogni momento aumentare la potenza per adeguarla alla capacità di produrre biomassa dell’azienda;
4. tutti i prezzi indicati sono considerati senza IVA (se la si considera ad ogni voce di costo andrebbe aggiunta l’IVA al 10%);
5. si prende in considerazione che il tempo di funzionamento dell’impianto, in ore annue, sia di 4000 dall’inizio installazione, tutto questo per rientrare nel forme di incentivazione ovvero i Certificati verdi o RECS (1 CV= 1000 MWh, mentre 1 RECS=1 MWh).
6. si considera il rapporto kgbiomassa/kWelettrici pari a 1,30 , considerando la media dei poteri calorifici delle principali biomasse presenti sul territorio viterbese. Per 1 kW elettrico si necessita in media di 33 kg di biomassa (tab. 25).
7. Caratteristiche delle principali biomasse presenti sul territorio di Viterbo:

BIOMASSA	Umidità	Potere calorifico [kcal/kg]	Potere calorifico [MJ/kgsecco]
Legna faggio	18,20%	3440	17,60
Legna olmo	6,50%	4180	18,71
legna segatura	14,70%	3750	18,40
legna mista	15,50%	3630	17,98
pula di riso	6,80%	3450	15,50
pula di cotone	9,80%	3760	17,45
pericarpi di girasole	9%	4860	22,36
pannello di girasole	8,70%	4800	22,01
sansa delle olive	7,40%	5057	22,86
gusci di nocciola	13%	3940	18,96
gusci di mandorle	10,40%	3970	18,55
tutoli di mais	4,50%	3983	17,46
Stoppie di granturco	16%	3810	18,99

Tabella 25 Caratteristiche delle principali biomasse presenti sul territorio di Viterbo

IMPIANTO 6 kWe	
Caratteristiche dell'impianto	
Potenza installata [kW]	6
Ore di funzionamento annue	4000
Percentuale di utilizzo dell'impianto	46%
Efficienza	20%
Kg biomassa/kWh elettrici	1,30
Durata dell'impianto [anni]	15
Investimenti	
Costo dell'impianto [€/kW]*	3.000
Costo totale dell'impianto [€]	18.000
Costo finale dell'impianto	18.000
Allaccio alla rete [€]	1.200
Trasporto e montaggio	2.000
Assistenza pratiche burocratiche [€]	2.000
opere civili [€]	1.000
magazzino biomassa [€]	300
Progettazione del sito	2.000
Messa a norma del sito [€]	2.000
Totale investimenti [€]	28.500
Finanziamenti	
contributo a fondo perduto [%]	40%
contributo a fondo perduto netto [%]	35%
Totale investimenti con finanziamento[€]	18.525
Pay -Back	
PAY-BACK con incentivo	10
PAY-BACK senza incentivo	15

Analisi grafica dei costi di realizzazione dell'impianto:

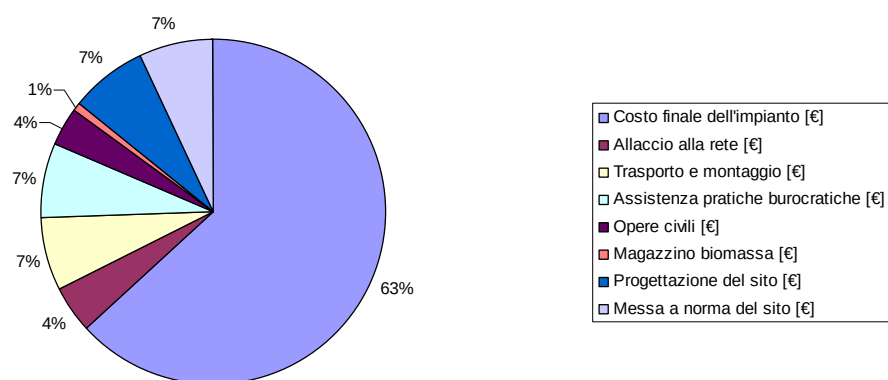


Figura 75 Analisi economica per la taglia da 6 kWe

I costi per la realizzazione dell'impianto di 6 KWe sono caratterizzati da una forte incidenza dei costi "accessori" come l'allaccio alla rete o la progettazione del sito.

IMPIANTO 25 kWe	
Caratteristiche dell'impianto	
Potenza installata [kW]	25
Ore di funzionamento annue	4000
Percentuale di utilizzo dell'impianto	46%
Efficienza	20%
Kg biomassa/kWh elettrici	1,30
Durata dell'impianto [anni]	15
Investimenti	
Costo dell'impianto [€/kW]*	3.000
Costo totale dell'impianto [€]	75.000
Costo finale dell'impianto	75.000
Allaccio alla rete [€]	5.000
Trasporto e montaggio	2.000
Assistenza pratiche burocratiche [€]	2.000
opere civili [€]	4.167
magazzino biomassa [€]	1.250
Progettazione del sito	2.000
Messa a norma del sito [€]	2.000
Totale investimenti [€]	93.417
Finanziamenti	
contributo a fondo perduto [%]	40%
contributo a fondo perduto netto [%]	35%
Totale investimenti con finanziamento[€]	60.721
Pay -Back	
PAY-BACK con incentivo	5
PAY-BACK senza incentivo	7

Analisi grafica dei costi di realizzazione dell'impianto:

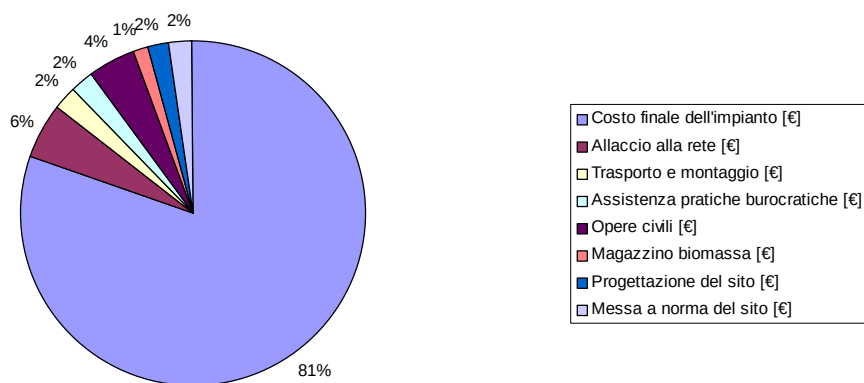


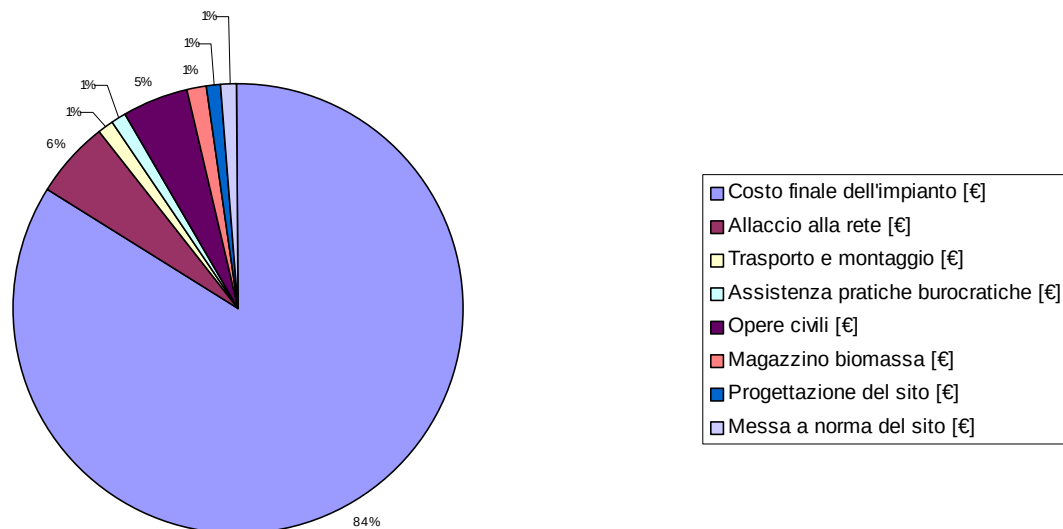
Figura 76 Analisi economica taglia da 25 kWe

Per la realizzazione dell'impianto dei 25 KWe i costi accessori hanno ancora una rilevanza consistente ma rispetto all'impianto di 6KWe si sono ridotti dal 37% al 24%. Dai grafici successivi si può dedurre che tali costi incidono sempre meno.

IMPIANTO 50 kWe	
Caratteristiche dell'impianto	
Potenza installata [kW]	50
Ore di funzionamento annue	4000
Percentuale di utilizzo dell'impianto	46%
Efficienza	20%
Kg biomassa/kWh elettrici	1,30
Durata dell'impianto [anni]	15
Investimenti	
Costo dell'impianto [€/kW]*	3.000
Costo totale dell'impianto [€]	150.000
Costo finale dell'impianto	150.000
Allaccio alla rete [€]	10.000
Trasporto e montaggio	2.000
Assistenza pratiche burocratiche [€]	2.000
opere civili [€]	8.333
magazzino biomassa [€]	2.500
Progettazione del sito	2.000
Messa a norma del sito [€]	2.000
Totale investimenti [€]	178.833
Finanziamenti	
contributo a fondo perduto [%]	40%
contributo a fondo perduto netto [%]	35%
Totale investimenti con finanziamento[€]	116.242
Pay -Back	
PAY-BACK con incentivo	4
PAY-BACK senza incentivo	7

Figura 77 Analisi economica taglia da 50 kWe

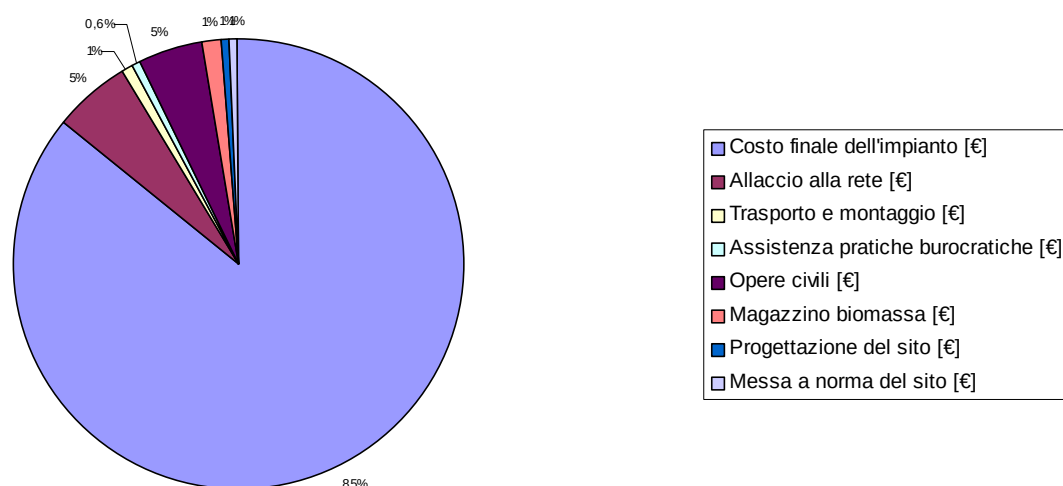
Analisi grafica dei costi di realizzazione dell'impianto:



IMPIANTO 100 kW _e	
Caratteristiche dell'impianto	
Potenza installata [kW]	100
Ore di funzionamento annue	4000
Percentuale di utilizzo dell'impianto	46%
Efficienza	20%
Kg biomassa/kWh elettrici	1,30
Durata dell'impianto [anni]	15
Investimenti	
Costo dell'impianto [€/kW]*	3.000
Costo totale dell'impianto [€]	300.000
Costo finale dell'impianto	300.000
Allaccio alla rete [€]	20.000
Trasporto e montaggio	2.000
Assistenza pratiche burocratiche [€]	2.000
opere civili [€]	16.667
magazzino biomassa [€]	5.000
Progettazione del sito	2.000
Messa a norma del sito [€]	2.000
Totale investimenti [€]	349.667
Finanziamenti	
contributo a fondo perduto [%]	40%
contributo a fondo perduto netto [%]	35%
Totale investimenti con finanziamento [€]	227.283
Pay -Back	
PAY-BACK con incentivo	4
PAY-BACK senza incentivo	6

Figura 78 Analisi economica taglia da 50 kW_e

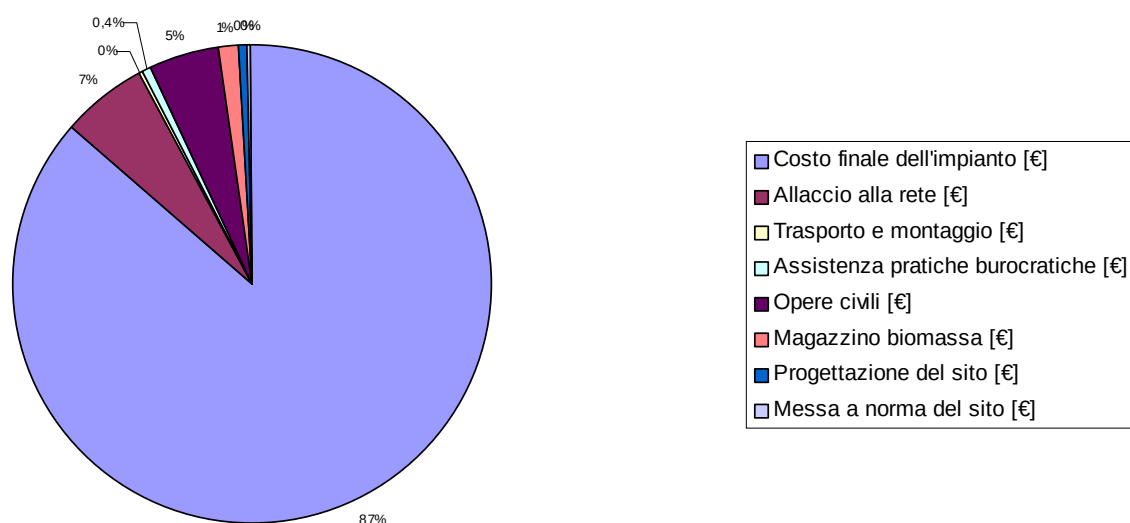
Analisi grafica dei costi di realizzazione dell'impianto:



IMPIANTO 150kW _e	
Caratteristiche dell'impianto	
Potenza installata [kW]	150
Ore di funzionamento annue	4000
Percentuale di utilizzo dell'impianto	46%
Efficienza	20%
Kg biomassa/kWh elettrici	1,30
Durata dell'impianto [anni]	15
Investimenti	
Costo dell'impianto [€/kW]*	3.000
Costo totale dell'impianto [€]	450.000
Costo finale dell'impianto	450.000
Allaccio alla rete [€]	30.000
Trasporto e montaggio	2.000
Assistenza pratiche burocratiche [€]	2.000
opere civili [€]	25.000
magazzino biomassa [€]	7.500
Progettazione del sito	2.000
Messa a norma del sito [€]	2.000
Totale investimenti [€]	520.500
Finanziamenti	
contributo a fondo perduto [%]	40%
contributo a fondo perduto netto [%]	35%
Totale investimenti con finanziamento[€]	338.325
Pay -Back	
PAY-BACK con incentivo	4
PAY-BACK senza incentivo	6

Figura 79 Analisi economica taglia da 25 kW_e

Analisi grafica dei costi di realizzazione dell'impianto:



IMPIANTO 200kW _e	
Caratteristiche dell'impianto	
Potenza installata [kW]	200
Ore di funzionamento annue	4000
Percentuale di utilizzo dell'impianto	46%
Efficienza	20%
Kg biomassa/kWh elettrici	1,30
Durata dell'impianto [anni]	15
Investimenti	
Costo dell'impianto [€/kW] *	3.000
Costo totale dell'impianto [€]	600.000
Costo finale dell'impianto	600.000
Allaccio alla rete [€]	40.000
Trasporto e montaggio	2.000
Assistenza pratiche burocratiche [€]	2.000
opere civili [€]	33.333
magazzino biomassa [€]	10.000
Progettazione del sito	2.000
Messa a norma del sito [€]	2.000
Totale investimenti [€]	691.333
Finanziamenti	
contributo a fondo perduto [%]	40%
contributo a fondo perduto netto [%]	35%
Totale investimenti con finanziamento[€]	449.367
Pay -Back	
PAY-BACK con incentivo	4
PAY-BACK senza incentivo	6

Figura 80 Analisi economica taglia da 25 kW_e
Analisi grafica dei costi di realizzazione dell'impianto:

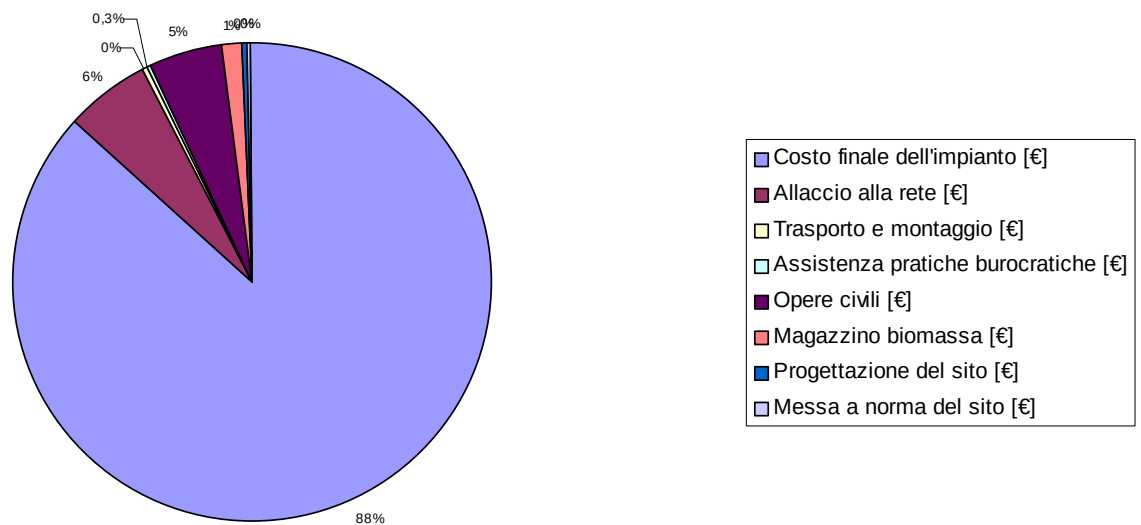


Figura 81 Analisi economica taglia da 25 kWe

Per il calcolo del “pay-back”, abbiamo utilizzato uno dei metodi più comunemente usati.

La formula è la seguente:

$$TR_{(recupero\ in\ anni)} = Inv.\ iniz. / \sum Utili\ annui$$

Per quantificare l’utile annuale abbiamo strutturato un Budget economico sulla base di molteplici ipotesi.

Il **valore della produzione** di energia è stato trasformato in entrate monetarie, considerando la possibilità di auto-consumare l’energia elettrica e il calore prodotto e quella di vendere la parte di energia non consumata all’interno dell’azienda.

Abbiamo quindi ricercato valori quanto mai verosimili sia per l’ipotesi di autoconsumo, per la quale appare credibile destinare il 30% dell’energia prodotta, ipotizzando il costo risparmiato €/kWe, e il possibile prezzo di vendita applicabile considerando la normativa vigente:

1. valore del Certificato verde 0,11 €/kWe;
2. valore del kWt è di 0,04 €.
3. valore del kWe ceduto al Gestore della Rete 0,095 €.

Il *costo della produzione* è costituito da:

1. acquisto di materie e merci, che comprende il costo della biomassa utilizzata per la produzione di energia. Tale costo è stato incluso ma esiste l'ipotesi, molto probabile, che sia pari a zero poiché potrebbe provenire dal ciclo produttivo aziendale, come ad esempio molte biomasse residuali.
2. costi per servizi, costituiti da:
 - a. *costo smaltimento dell'acqua* dei filtri per il “*clean-up*” del syngas;
 - b. *costo smaltimento catrame*;
 - c. *costo smaltimento ceneri*;
 - d. *manutenzione*, ad esempio lavaggio delle cartucce, smaltimento dell'acqua in eccesso nei filtri;
 - e. *costi per la gestione delle pratiche burocratiche* (certificato verde).
 - f. *spese generali*, (avviamento della macchina, controllo periodico dei parametri di funzionamento ecc), anche se possiamo ipotizzare una forte riduzione di tale voce poiché tale spesa potrebbe rientrare nelle normali operazioni agricole di un'azienda, dato che il costo della manodopera incide tra il 30-40% sui costi totali.
3. ammortamenti, abbiamo ipotizzato di ammortizzare l'investimento in otto anni usufruendo per i primi tre anni dell'ammortamento anticipato che permette di tener conto della maggiore riduzione di valore del bene nei primi anni di vita.

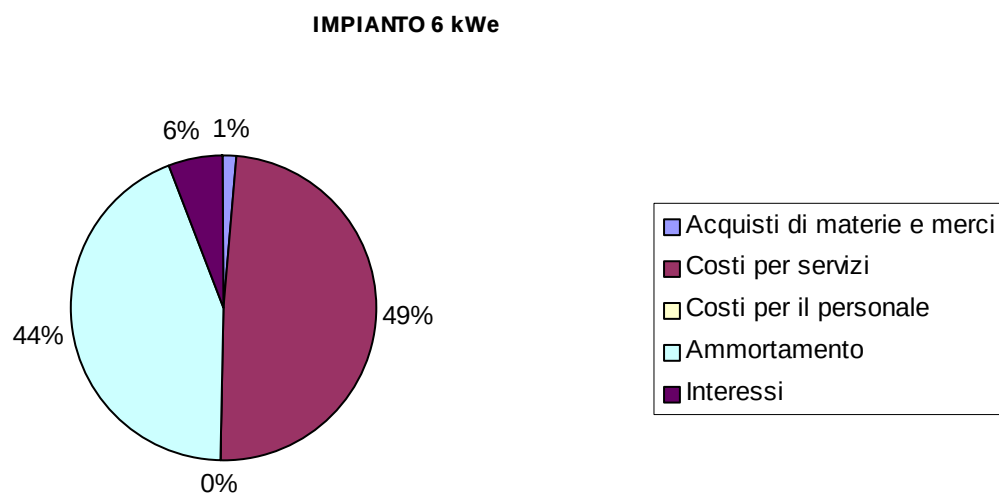
Dalla differenza tra il Valore della Produzione e il Costo della Produzione verrà dedotto il valore degli interessi passivi dovuti, ipotizzando l'accensione di un prestito per sostenere la parte dell'investimento non coperta dal finanziamento pubblico. Nell'ipotesi considerata il prestito è a tasso fisso del 5% e viene rimborsato in dieci anni.

Il budget economico che segue è costruito sulla base delle ipotesi suddette, che valgono per lo studio di tutte le taglie di impianti, il che risulta esemplificativo ma ha consentito di rendere l'analisi più agevole.

Budget economico esercizio n

	IMPIANTO 6 kWe	IMPIANTO 25 kWe	IMPIANTO 50 kWe	IMPIANTO 100 kWe	IMPIANTO 150kWe	IMPIANTO 200kWe
Valore della Produzione						
Produzione di energia destinata a terzi	7.116,00	29.650,00	59.300,00	118.600,00	177.900,00	237.200,00
Produzione di energia per autoconsumo	1.512,00	22.750,18	45.500,18	91.000,18	136.500,18	182.000,18
Totale [€/anno]	8.628,00	52.400,18	104.800,18	209.600,18	314.400,18	419.200,18
Costi della Produzione						
Acquisti di materie e merci	109,20	455,00	910,00	1.820,00	2.730,00	3.640,00
Costi per servizi	3.975,44	14.031,02	27.262,03	53.724,07	80.186,10	106.648,13
Costi per il personale						
Ammortamento	3.562,50	11.677,08	22.354,17	43.708,33	65.062,50	86.416,67
Totale [€/anno]	7.647,14	26.163,10	50.526,20	99.252,40	147.978,60	196.704,80
Differenza tra Valore e Costi della Produzione	980,86	26.237,08	54.273,98	110.347,78	166.421,58	222.495,38
Proventi e Oneri Finanziari						
Interessi	(463,13)	(1.518,02)	(2.906,04)	(5.682,08)	(8.458,13)	(11.234,17)
Totale [€/anno]	(463,13)	(1.518,02)	(2.906,04)	(5.682,08)	(8.458,13)	(11.234,17)
Utile	517,73	24.719,06	51.367,93	104.665,69	157.963,45	211.261,21

Analisi grafica dei costi di gestione dell'impianto, inseriamo soltanto l'analisi dei costi per l'impianto da 6 KWe, poiché le percentuali di incidenza dei diversi costi rispetto al costo totale risulta molto simili per le diverse taglie:



Il costo del personale è pari a zero poiché l'impianto per funzionare ha bisogno di una manodopera marginale.

La voce di costo che incide maggiormente è quella dei costi per servizi , che comprende i costi per la manutenzione , la quale come già accennato in precedenza potrebbe essere svolta dal personale dell'azienda, con una conseguente riduzione del peso economico sulla gestione.

Anche l'ammortamento ha un incidenza rilevante, ma possiamo verosimilmente ipotizzare che l'impianto avrà una vita superiore alla vita economica , quindi negli anni successivi al periodo d'ammortamento la gestione risentirà fortemente della mancanza di tale costo.

Gli interessi passivi non hanno un peso rilevante, vò però ricordato che abbiamo considerato l'ipotesi che prevede il finanziamento a fondo perduto.

Il budget economico ci consente di affermare che l'investimento risulta economicamente vantaggioso per tutti gli impianti.

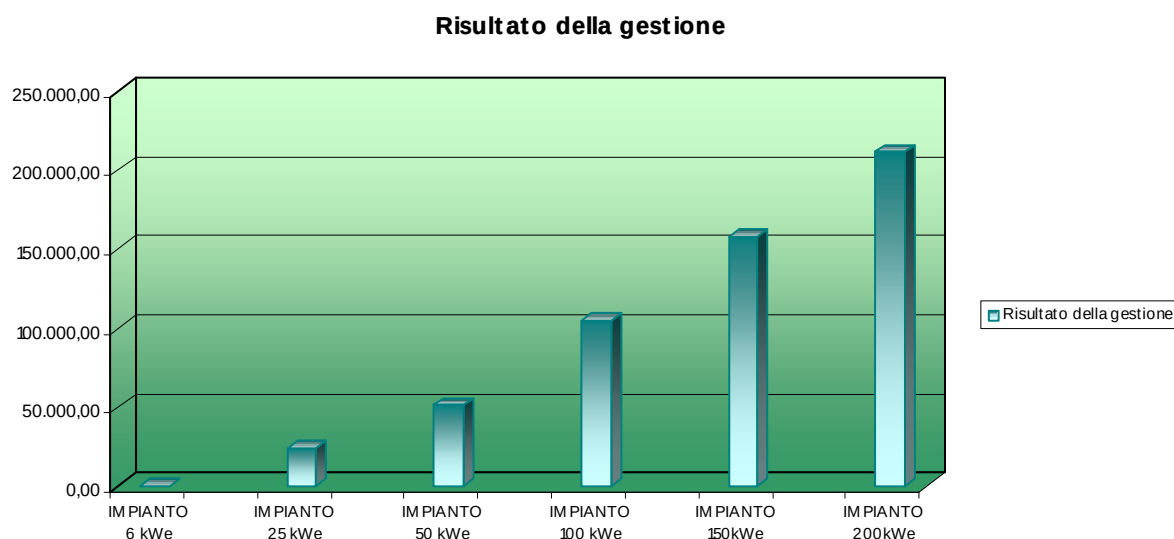


Figura 82 Andamento della gestione

Per un'analisi più chiara può essere utile mettere a confronto i diversi indici di ritorno del capitale investito, il ROI (*return on investment*), valore sintetico altamente significativo.

	IMPIANTO 6 kWe	IMPIANTO 25 kWe	IMPIANTO 50 kWe	IMPIANTO 100 kWe	IMPIANTO 150kWe	IMPIANTO 200kWe
Totale Investimento	28.500	93.417	178.833	349.667	520.500	691.333
Reddito operativo lordo	981	26.237	54.274	110.348	166.422	222.495
ROI Return on Investment	3%	28%	30%	32%	32%	32%

Il calcolo del ROI, indice che consente di analizzare il ritorno in termini percentuali, va comunque analizzato con criticità considerando le esigenze e le necessità che le diverse taglie di impianti possono soddisfare. L'impianto da 6 KWe è il meno vantaggioso da un punto di vista economico, naturalmente rispetto agli altri investimenti è anche il meno impegnativo, quindi può essere adatto ad esigenze specifiche, piccole aziende che grazie all'attività svolta possono ridurre i costi della produzione, ad esempio eliminando quello per l'acquisto di biomasse, sopperendo con i residui della produzione, e riducendo quello per le spese generali (avviamento della macchina, controllo periodico dei parametri di funzionamento ecc) poiché queste attività possono rientrare nelle normali operazioni agricole di un azienda.

Andamento della gestione.

L'ultimo step dello studio è la proiezione dell'andamento della gestione a breve, medio e lungo termine.

Mostriamo immediatamente il risultato di tale studio per poi esporre i metodi di calcolo.

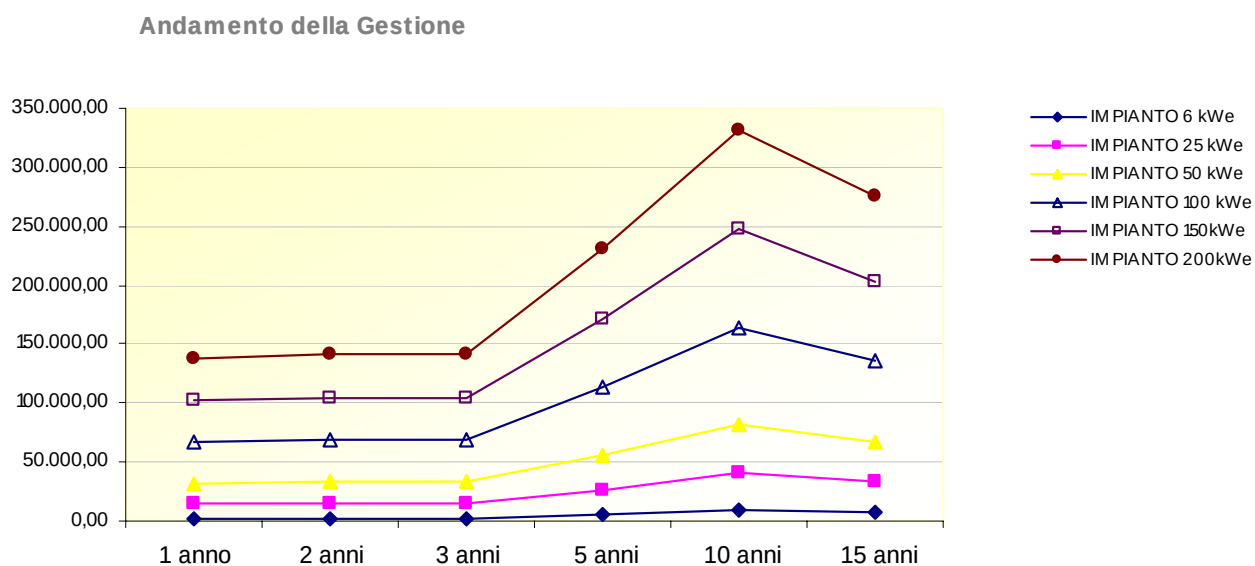


Figura 83 Andamento della gestione andamento lineare

La proiezione è a valori correnti, ovvero tiene conto delle previsioni inflative. L'inflazione è stimata per il quinquennio 2007-2011 sulla base del DPEF 2007-2011 e ipotizzata flat per gli anni successivi^{xvii}.

Quindi i tassi d'inflazione utilizzati sono i seguenti:

- 2007: 2,0%
- 2008: 1,7%
- 2009: 1,5%
- 2010: 1,5%
- 2011: 1,5%
- 2012-2016: 1,5%

Per proiettare il budget nei periodi oggetto di studio abbiamo applicato la legge di capitalizzazione esponenziale:

$$C_{n+1} = C_n (1+i)^{n+1}$$

Alla base della proiezione esistono ipotesi diverse, a seconda del periodo preso in considerazione, con le quali tentiamo di prevedere i possibili cambiamenti economici, per rendere la proiezione il più verosimile possibile.

Per il primo anno non abbiamo ipotizzato grandi cambiamenti, quindi la proiezione tiene conto soltanto del fattore di capitalizzazione suggerito da Documento di Programmazione Economico Finanziario.

Budget economico esercizio (n+1)

	IMPIANTO 6 kWe	IMPIANTO 25 kWe	IMPIANTO 50 kWe	IMPIANTO 100 kWe	IMPIANTO 150kWe	IMPIANTO 200kWe
Valore della Produzione						
Produzione di energia destinata a terzi	2.986,56	12.444,00	24.888,00	49.776,00	74.664,00	99.552,00
Produzione di energia per autoconsumo	10.049,04	41.871,00	83.742,00	167.484,00	251.226,00	334.968,00
Totale [€/anno]	13.035,60	54.315,00	108.630,00	217.260,00	325.890,00	434.520,00
Costi della Produzione						
Acquisti di materie e merci	111,38	464,10	928,20	1.856,40	2.784,60	3.712,80
Costi per servizi	4.054,95	14.311,64	27.807,27	54.798,55	81.789,82	108.781,10
Costi per il personale						
Ammortamento	7.125,00	23.354,17	44.708,33	87.416,67	130.125,00	172.833,33
Totale [€/anno]	11.291,34	38.129,90	73.443,81	144.071,61	214.699,42	285.327,23
Differenza tra Valore e Costi della Produzione	1.744,26	16.185,10	35.186,19	73.188,39	111.190,58	149.192,77
Proventi e Oneri Finanziari						
Interessi	(463,13)	(1.518,02)	(2.906,04)	(5.682,08)	(8.458,13)	(11.234,17)
Totale [€/anno]	(463,13)	(1.518,02)	(2.906,04)	(5.682,08)	(8.458,13)	(11.234,17)
Utile	1.281,14	14.667,08	32.280,15	67.506,30	102.732,45	137.958,60

Il costo della produzione è più alto rispetto al periodo n Per l'effetto dell'ammortamento anticipato, che consente di elevare la misura dell'ammortamento ordinario fino a due volte nel primo esercizio^{xviii}, e nei due successivi (prescindendo dall'intensità dell'utilizzo del bene). Ciò consente di tener conto dell'obsolescenza che, in tempi di rapida innovazione tecnologica, può causare una forte riduzione del valore economico del bene soprattutto nei primi anni di vita.

Budget economico esercizio (n+2)

	IMPIANTO 6 kWe	IMPIANTO 25 kWe	IMPIANTO 50 kWe	IMPIANTO 100 kWe	IMPIANTO 150kWe	IMPIANTO 200kWe
Valore della Produzione						
Produzione di energia destinata a terzi	3.016,50	12.568,75	25.137,49	50.274,98	75.412,47	100.549,96
Produzione di energia per autoconsumo	10.149,78	42.290,74	84.581,47	169.162,95	253.744,42	338.325,89
Totale [€/anno]	13.166,28	54.859,48	109.718,96	219.437,93	329.156,89	438.875,85
Costi della Produzione						
Acquisti di materie e merci	113,06	471,10	942,19	1.884,38	2.826,58	3.768,77
Costi per servizi	4.103,27	14.487,04	28.087,04	55.475,62	82.801,35	109.872,58
Costi per il personale						
Ammortamento	7.125,00	23.354,17	44.708,33	87.416,67	130.125,00	172.833,33
Totale [€/anno]	11.341,33	38.312,30	73.737,56	144.776,68	215.752,92	286.474,69
Differenza tra Valore e Costi della Produzione	1.824,95	16.547,18	35.981,40	74.661,25	113.403,96	152.401,16
Proventi e Oneri Finanziari						
Interessi	(463,13)	(1.518,02)	(2.906,04)	(5.682,08)	(8.458,13)	(11.234,17)
Totale [€/anno]	(463,13)	(1.518,02)	(2.906,04)	(5.682,08)	(8.458,13)	(11.234,17)
Utile	1.361,82	15.029,16	33.075,36	68.979,17	104.945,84	141.167,00

Nel periodo n+2 oltre al fattore di capitalizzazione l'andamento della gestione è influenzato anche dall'aumento stimato del prezzo

- della biomassa, per il quale si ipotizza un aumento di cinque punti base;
- del costo delle manutenzioni, per il quale si ipotizza un aumento uguale a quello previsto per l'acquisto delle biomasse.

Budget economico esercizio (n+3)

	IMPIANTO 6 kWe	IMPIANTO 25 kWe	IMPIANTO 50 kWe	IMPIANTO 100 kWe	IMPIANTO 150kWe	IMPIANTO 200kWe
Valore della Produzione						
Produzione di energia destinata a terzi	7.485,12	31.188,00	62.376,00	124.752,01	187.128,01	249.504,02
Produzione di energia per autoconsumo	5.743,41	23.930,27	47.860,36	95.720,53	143.580,70	191.440,87
Totale [€/anno]	13.228,53	55.118,27	110.236,36	220.472,54	330.708,72	440.944,89
Costi della Produzione						
Acquisti di materie e merci	115,44	480,99	961,99	1.923,98	2.885,97	3.847,96
Costi per servizi	4.193,40	14.807,74	28.677,18	56.706,48	84.638,98	112.181,19
Costi per il personale						
Ammortamento	7.125,00	23.354,17	44.708,33	87.416,67	130.125,00	172.833,33
Totale [€/anno]	11.433,84	38.642,91	74.347,50	146.047,13	217.649,95	288.862,48
Differenza tra Valore e Costi della Produzione	1.794,69	16.475,37	35.888,86	74.425,41	113.058,77	152.082,41
Proventi e Oneri Finanziari						
Interessi	(463,13)	(1.518,02)	(2.906,04)	(5.682,08)	(8.458,13)	(11.234,17)
Totale [€/anno]	(463,13)	(1.518,02)	(2.906,04)	(5.682,08)	(8.458,13)	(11.234,17)
Utile	1.331,57	14.957,35	32.982,82	68.743,32	104.600,64	140.848,24

Nel periodo n+3 non abbiamo ipotizzato un aumento ulteriore per il costo delle biomasse, ma abbiamo incrementato ulteriormente il costo della manutenzione.

Può essere utile a questo punto un'analisi grafica che consenta una immediata sintesi dell'andamento della gestione dei diversi impianti negli n esercizi presi in considerazione.

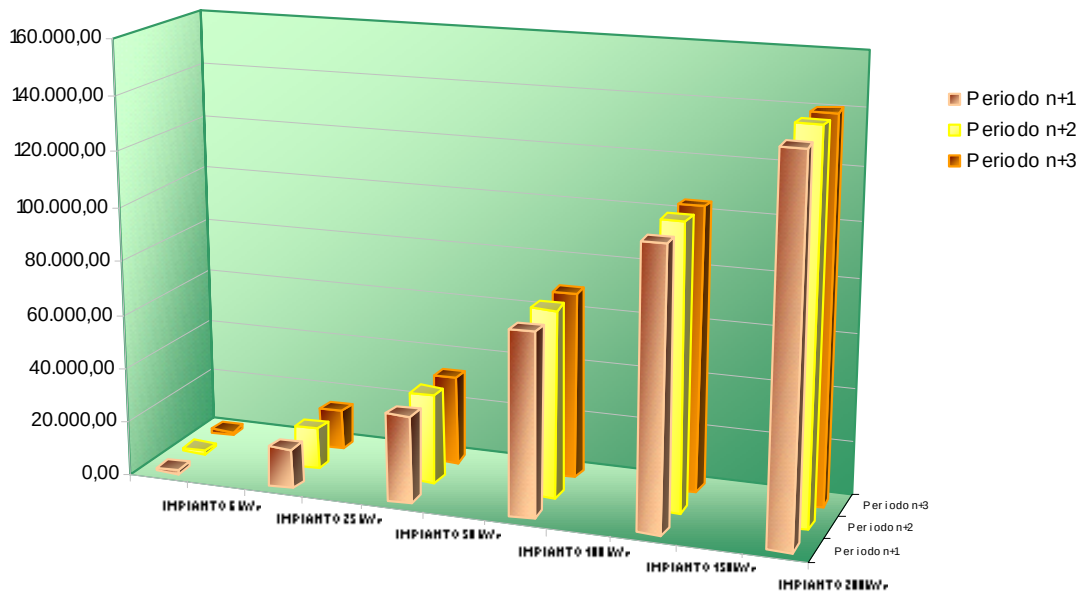


Figura 84 andamento delle proiezioni (5-10-15 anni)

La gestione risulta in lieve crescita per tutti gli investimenti, considerando che abbiamo esaminato l'ipotesi dell'ammortamento anticipato che raddoppia il peso di tale costo per i primi anni di vita degli impianti è un risultato soddisfacente.

Budget economico esercizio (n+5)

	IMPIANTO 6 kWe	IMPIANTO 25 kWe	IMPIANTO 50 kWe	IMPIANTO 100 kWe	IMPIANTO 150kWe	IMPIANTO 200kWe
Valore della Produzione						
Produzione di energia destinata a terzi	7.741,78	32.257,41	64.514,82	129.029,63	193.544,45	258.059,26
Produzione di energia per autoconsumo	5.940,34	24.750,82	49.501,44	99.002,69	148.503,94	198.005,19
Totale [€/anno]	13.682,12	57.008,22	114.016,26	228.032,32	342.048,39	456.064,45
Costi della Produzione						
Acquisti di materie e merci	120,59	502,44	1.004,88	2.009,75	3.014,63	4.019,50
Costi per servizi	4.682,48	16.478,61	31.819,32	63.042,26	94.084,70	124.453,64
Costi per il personale						
Ammortamento	3.562,50	11.677,08	22.354,17	43.708,33	65.062,50	86.416,67
Totale [€/anno]	8.365,56	28.658,13	55.178,36	108.760,34	162.161,82	214.889,80
Differenza tra Valore e Costi della Pr	5.316,56	28.350,10	58.837,90	119.271,98	179.886,56	241.174,65
Proventi e Oneri Finanziari						
Interessi	(463,13)	(1.518,02)	(2.906,04)	(5.682,08)	(8.458,13)	(11.234,17)
Totale [€/anno]	(463,13)	(1.518,02)	(2.906,04)	(5.682,08)	(8.458,13)	(11.234,17)
Utile	4.853,43	26.832,08	55.931,86	113.589,89	171.428,44	229.940,48

Nel periodo n+5 abbiamo considerato l'ipotesi di un ulteriore aumento per il costo della manutenzione e dell'acquisto delle biomasse e un aumento considerevole circa il 10 % per i contratti delle utenze.

Budget economico esercizio (n+10)

	IMPIANTO 6 kWe	IMPIANTO 25 kWe	IMPIANTO 50 kWe	IMPIANTO 100 kWe	IMPIANTO 150kWe	IMPIANTO 200kWe
Valore della Produzione						
Produzione di energia destinata a terzi	8.422,59	35.094,11	70.188,22	140.376,44	210.564,66	280.752,88
Produzione di energia per autoconsumo	6.462,73	26.927,39	53.854,58	107.708,94	161.563,31	215.417,68
Totale [€/anno]	14.885,32	62.021,50	124.042,79	248.085,38	372.127,97	496.170,55
Costi della Produzione						
Acquisti di materie e merci	136,36	568,16	1.136,33	2.272,65	3.408,98	4.545,31
Costi per servizi	5.644,54	19.770,79	38.138,70	75.532,33	112.706,69	149.148,23
Costi per il personale	-	-	-	-	-	-
Ammortamento	-	-	-	-	-	-
Totale [€/anno]	5.780,89	20.338,95	39.275,03	77.804,98	116.115,67	153.693,54
Differenza tra Valore e Costi della Pr	9.104,42	41.682,55	84.767,77	170.280,40	256.012,30	342.477,02
Proventi e Oneri Finanziari						
Interessi	(463,13)	(1.518,02)	(2.906,04)	(5.682,08)	(8.458,13)	(11.234,17)
Totale [€/anno]	(463,13)	(1.518,02)	(2.906,04)	(5.682,08)	(8.458,13)	(11.234,17)
Utile	8.641,30	40.164,53	81.861,72	164.598,32	247.554,17	331.242,85

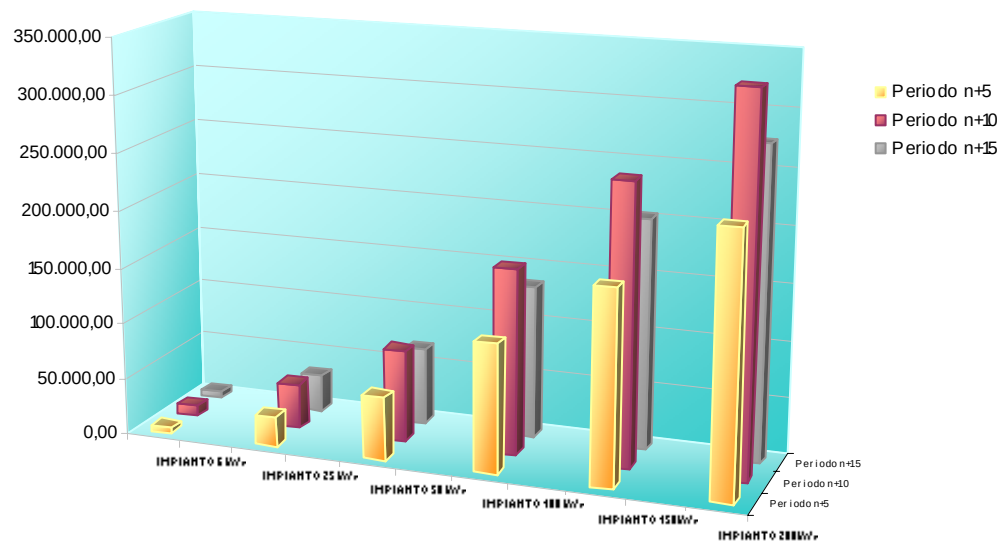
Nel periodo n+10 abbiamo previsto un aumento del costo delle biomasse, tale ipotesi è avvalorata dalla tesi di un probabile aumento del costo del petrolio che renderà più concorrenziale la produzione di energia alternativa, alla maggior concorrenza seguirà probabilmente un aumento della domanda della materia prima , quindi un aumento del costo della biomassa.

Viene inoltre ipotizzato un ulteriore aumento del 15% per il rinnovo dei contratti, che hanno cadenza quinquennale.

Budget economico esercizio (n+15)

	IMPIANTO 6 kWe	IMPIANTO 25 kWe	IMPIANTO 50 kWe	IMPIANTO 100 kWe	IMPIANTO 150kWe	IMPIANTO 200kWe
Valore della Produzione						
Produzione di energia destinata a terzi	7.827,60	32.615,00	65.230,00	130.460,00	195.690,00	260.920,00
Produzione di energia per autoconsumo	6.006,19	25.025,19	50.050,19	100.100,19	150.150,19	200.200,19
Totale [€/anno]	13.833,79	57.640,19	115.280,19	230.560,19	345.840,19	461.120,19
Costi della Produzione						
Acquisti di materie e merci	161,67	673,61	1.347,21	2.694,43	4.041,64	5.388,86
Costi per servizi	6.930,59	24.274,58	46.036,15	92.737,72	138.379,81	180.017,71
Costi per il personale	-	-	-	-	-	-
Ammortamento	-	-	-	-	-	-
Totale [€/anno]	7.092,25	24.948,19	47.383,36	95.432,15	142.421,45	185.406,57
Differenza tra Valore e Costi della Pr	6.741,54	32.692,00	67.896,83	135.128,05	203.418,74	275.713,62
Proventi e Oneri Finanziari						
Interessi						
Totale [€/anno]	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Utile	6.741,54	32.692,00	67.896,83	135.128,05	203.418,74	275.713,62

Nel periodo n+15 gli aumenti previsti interessano un po' tutte le voci di costo. Abbiamo previsto importanti aumenti per i costi di manutenzione giustificati dal logoramento degli impianti. Tale aumento ha un effetto cospicuo sulla gestione.



Come già accennato nel periodo n+15 la gestione risulta meno vantaggiosa rispetto al periodo n+10.

Andamento della Gestione

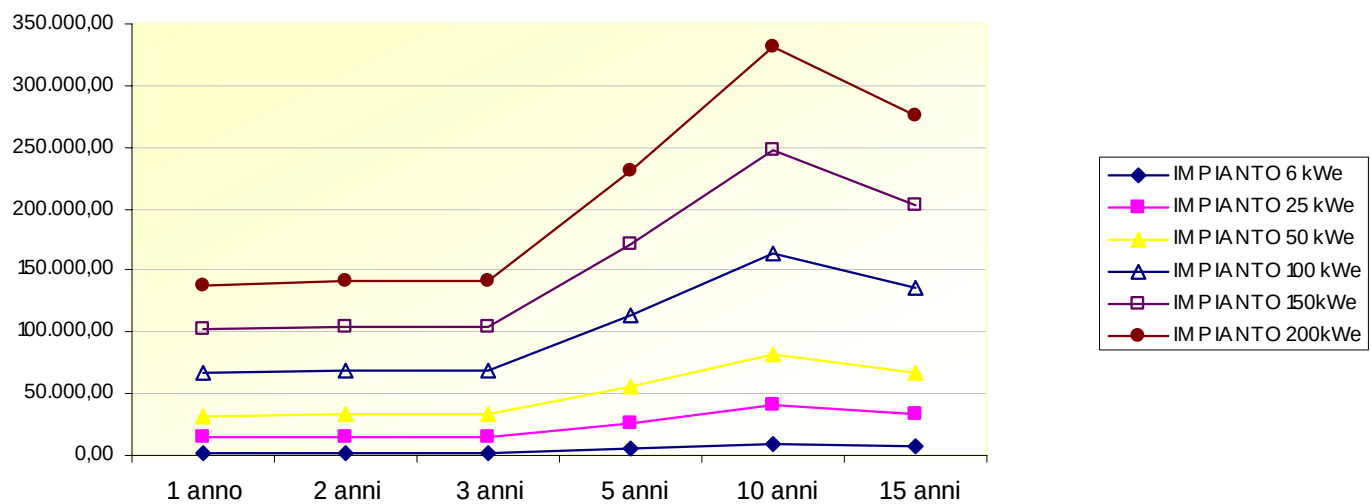


Figura 85 Andamento della gestione

4.5 Risultati dell'analisi economica

Dal calcolo dei vari pay-back, si evincono tempi di ritorno inversamente proporzionali alla potenza della taglia installata.

Possiamo quindi ora confrontare i valori dei pay-back (con o senza incentivo) in funzione della taglia; tale relazione è descritta in tabella 26

Da ciò si evince che i tempi di ritorno sono relativamente accettabili soprattutto se confrontati con tempi di ritorno di altre tecnologie (fotovoltaico).

Considerando che la realtà italiana è costituita principalmente da piccole e medie imprese, molto spesso a conduzione familiare, e quindi con quantitativi di biomassa relativamente bassi, comporta la scelta verso piccole taglie che purtroppo offrono tempi di ritorno dell'investimento molto lunghi.

Per ovviare a ciò possiamo considerare due vie: aumento della produzione di biomassa da utilizzare (colture energetiche) oppure creare una forma di maggiore incentivazione per queste piccole taglie.

Taglia Impianto (kW)	PAY-BACK (senza incentivo)	PAY-BACK (con incentivo)
6	11,3	7,3
25	5,3	3,4
50	4,7	3,1
100	4,4	2,9
150	4,3	2,8
200	4,3	2,8

Tabella 26 Confronto dei pay-back delle rispettive taglie considerate e ore minime di funzionamento

L'andamento del pay-back con incentivi, in funzione della taglia installata è descritto dalla figura 81.

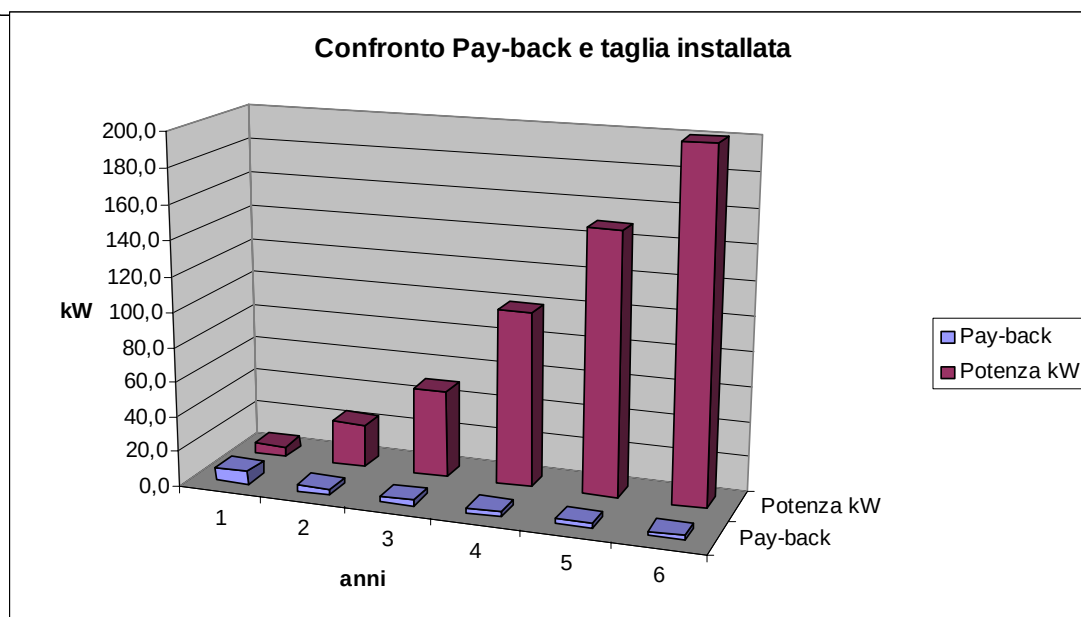


Figura 87 Confronto pay-back impianti

maggiore, in percentuale sul costo di investimento, attribuibile ai costi di manutenzione (34%), ed ai costi di ammortamento (32%).

Quanto detto evidenzia una maggiore ricerca sulla tecnologia e il fabbisogno di maggiore incentivi sul capitale investito (minore tassi d'interesse).

CONCLUSIONI

Gli aspetti economici e sociali legati all'avvio di una filiera bioenergetica possono, se appositamente studiati e promossi, rappresentare un fattore di interesse per imprenditori e pubbliche amministrazioni.

Il concetto di sviluppo locale, inteso anche come sistema culturale di valorizzazione delle risorse territoriali, risulta quindi ovviamente collegato anche allo sfruttamento delle risorse energetiche locali.

L'attivazione di una filiera bioenergetica implica necessariamente l'avvio e il coordinamento di una serie complessa di relazioni sul territorio. Tale peculiarità rende il settore delle biomasse bisognoso di supporto, coordinamento e promozione, considerando che si tratta del meccanismo più complesso fra le fonti rinnovabili.

Lo sviluppo di progetti efficienti per la valorizzazione energetica delle biomasse agro-forestali necessita di un iter complesso poiché l'intersecarsi di plurime competenze rende il processo pieno di difficoltà collegate principalmente al vasto numero di attori coinvolti, oltre che ad una notevole complessità progettuale insita nella realizzazione di una filiera economica e produttiva economicamente autosufficiente.

Elemento di particolare difficoltà è il raggiungimento di un equilibrio su scala locale tra domanda e offerta di biomassa. La massima valorizzazione della filiera avviene infatti prevedendo di mantenere le attività di raccolta, trasformazione e utilizzo in ambito locale attraverso l'adozione di impianti **medio piccoli** che utilizzino le risorse disponibili in zone ristrette e servite da una buona rete stradale.

Va notato quindi che la disponibilità di sistemi di **piccola-media taglia** darebbe la possibilità di promuovere la generazione distribuita sul territorio, offrendo l'opportunità agli imprenditori rurali di considerare attività alternative o perlomeno integrative a quelle tradizionali.

Orientarsi verso la produzione di energia elettrica mediante impianti di gassificazione di piccola taglia utilizzando motori a combustione interna, come l'impianto oggetto di tale studio, è una strada preferibile se pensiamo che nel

territorio nazionale sono diffuse molte aziende agro-forestali di limitate dimensioni (2-3 ha).

La pratica, tuttavia, indica come sono **necessari consistenti incentivi di carattere economico**, soprattutto quando si pensa di utilizzare a fini energetici il territorio agricolo-forestale.

Risulta quindi del tutto evidente che, a fianco delle necessarie migliorie tecnologiche da apportare a tali impianti, mirate soprattutto al contenimento dei costi e alla massimizzazione del rendimento, l'imprescindibilità di un quadro normativo e finanziario particolarmente favorevole che va costruito sulla base di un quadro politico **realmente** aperto allo sviluppo delle energie rinnovabili.

E' quindi auspicabile, riferendoci in particolare al caso studio, la continuazione di una attività di ricerca finalizzata principalmente all'ottimizzazione del processo di gassificazione unita ad una sempre crescente incentivazione, che incoraggi e promuova la sostituzione di combustibili fossili con quelli di origine vegetale.

CAPITOLO 5

LA DIGESTIONE

ANAEROBICA

5.1 Potenzialità settore agrozootecnico italiano

5.1.1 Tutela delle acque e utilizzazione agronomica dei liquami

Il Decreto Legislativo n 152 dell'11 maggio 1999 disciplina la tutela delle acque dall'inquinamento; esso si presenta come una normativa quadro di settore, relativa agli scarichi e all'inquinamento idrico, ed opera una totale inversione di rotta rispetto alla normativa precedente.

In particolare, mentre la L. 319/79, cosiddetta "Legge Merli" privilegiava lo strumento della regolamentazione degli scarichi, demandando alle regioni le modalità di attuazione dei piani di risanamento dei corpi idrici e l'imposizione di limiti di concentrazione massima ammissibile delle sostanze inquinanti, il D.Lgs. n. 152/99 mette in primo piano l'esigenza di valutare gli effetti sinergici tra i diversi scarichi recapitanti nei corpi idrici ricettori per una efficace tutela dall'inquinamento delle acque.

L'art. 2, lett. n bis) del D. Lgs. n. 152/1999 definisce l'utilizzazione agronomica come la gestione di effluenti di allevamento, di acque di vegetazione residue dalla lavorazione delle olive, ovvero di acque reflue provenienti da aziende agricole e piccole aziende agro-alimentari, dalla loro produzione all'applicazione al terreno di cui alla lettera n), finalizzata all'utilizzo delle sostanze nutritive e ammendanti nei medesimi contenute, ovvero al loro utilizzo irriguo o fertirriguo.

La nozione si completa, quindi, con quella di applicazione al terreno che, ai sensi dell'art.2, lett. n) del D. Lgs. 152/99, consiste in un apporto di materiale al terreno mediante spandimento sulla superficie agricola, iniezione nel terreno, interrimento, mescolatura con gli strati superficiali del terreno.

In particolare, l'art. 2, lett. s) del D. Lgs.152/99 definisce "effluente di allevamento" le deiezioni del bestiame o una miscela di lettiera e di deiezione di bestiame, anche sotto forma di prodotto trasformato.

IMPIANTI DI TRATTAMENTO REFLUI ZOOTECNICI				
ESISTENTI			NUOVI	
Scarico di insediamento civile (L.R.)	Scarico da insediamento produttivo		Scarico (D.Lgs. 152/99)	Rifiuto liquido assimilato ad acque reflue (DL.gs. 22/97)
	Scarico domestico	Scarico industriale	Rifiuto liquido non pericolosi	Rifiuto liquido pericoloso

Tabella 27 Adempimenti degli impianti trattanti reflui zootecnici

La definizione contenuta nel punto 37 dell'allegato 1 del Regolamento CE n. 1774/2002 qualifica lo "stallatico" come "gli escrementi e/o l'urina d'animali d'allevamento, con o senza lettiera, nonché il guano".

L'art.38 del D.Lgs.152/99 dispone che, "fatta salva la normativa sulle aree vulnerabili e quanto previsto dal D.Lgs.4 agosto 1999, n. 372 per gli allevamenti intensivi di pollame o di suini, l'utilizzazione agronomica degli effluenti di allevamento, delle acque di vegetazione dei frantoi oleari, sulla base di quanto previsto dalla legge 11 novembre 1996, n. 574, nonché delle acque reflue provenienti dalle aziende di cui all'articolo 28, comma 7, lettere a), b) e c) e da altre piccole aziende agro-alimentari a esse assimilate, è soggetta a comunicazione all'autorità competente".

La norma, dunque, stabilisce l'assimilazione alle acque reflue domestiche delle acque provenienti da imprese:

- dedite esclusivamente alla coltivazione del fondo ed alla silvicoltura;
- dedite ad allevamento di bestiame, che dispongono di almeno un ettaro di terreno agricolo funzionalmente connesso con le attività di allevamento e di coltivazione del fondo, per ogni 340 chilogrammi di azoto presente negli effluenti di allevamento prodotti per un anno;
- che esercitano anche attività di trasformazione o di valorizzazione della produzione agricola, inserita con carattere di normalità e complementarietà funzionale nel ciclo produttivo aziendale e con materia prima lavorata proveniente per almeno due terzi

esclusivamente dall'attività di coltivazione dei fondi di cui si abbia a qualunque titolo la disponibilità.

Tuttavia l'art. 8 del D. Lgs. 22/97 esclude dal campo di applicazione del decreto gli effluenti gassosi emessi nell'atmosfera, nonché, in quanto disciplinati da specifiche disposizioni di legge (Direttiva comunitaria generale sui rifiuti n 75/442/CEE) i seguenti rifiuti agricoli: materie fecali ed altre sostanze naturali non pericolose utilizzate nell'attività agricola ed in particolare i materiali litoidi o vegetali riutilizzati nelle normali pratiche agricole e di conduzione dei fondi rustici e le terre da coltivazione provenienti dalla pulizia dei prodotti vegetali eduli.

La legge n 319 del 1976 regola gli scarichi di qualsiasi tipo in tutti i corpi recettori, superficiali e sotterranei, nelle reti fognarie, sul suolo e nel sottosuolo, dunque riguarda lo spandimento dei reflui di origine zootecnica; in particolare per lo smaltimento dei liquami zootecnici la legge rimanda all'allegato 5 (Delibera C.M. 4/02/1977).

Le norme tecniche a riguardo pongono dei limiti alle quantità di letame proveniente da allevamenti zootecnici in funzione dei capi rispetto alla superficie agronomica a disposizione dell'azienda. La massima quantità spandibile corrisponde a un carico zootecnico di 4 t pv /ha (tonnellate di peso vivo per ettaro).

I fanghi residuali del trattamento dei reflui zootecnici, ovvero il sottoprodotto biologico dei processi di aerobici o anaerobici dei liquami zootecnici, tal quali o ispessiti e disidratati, secondo la comune pratica agricola, si spandono (se pompabili o palabili) sul suolo agricolo con i dovuti vincoli normativi. Sono lampanti i pro e contro di questa metodica di recupero, come pro abbiamo:

- miglioramento della tessitura del suolo;
- apporto di elementi nutritivi o comunque agronomicamente utili;
- risoluzione della problematica dello smaltimento dei fanghi che comunque dovrebbe seguire vie alternative;
- contro:
- odori da fermentazioni anaerobiche; rischio sanitario;

-
- presenza di sostanze organiche indesiderate; rischio biologico;
 - presenza di sostanze inorganiche indesiderate; rischio chimico;
 - deriva incontrollata (ruscellamenti, percolazione); rischio biologico-chimico;
 - produzione di aerosol (mezzo di propagazione di odori e colonie batteriche); rischio sanitario;

5.1.2 Trattamento dei reflui zootecnici: prospettive

Dall'esperienza di molti Paesi Europei e non si intravede la possibilità di accedere ad un nuovo ciclo sostenibile di smaltimento rifiuti, in particolare zootecnici e agricoli, da cui ricavare energia nel modo più semplice e meno costoso possibile.

Ci rifaremo spesso alla legge 372/99 che prescrive le norme da seguire per lo smaltimento dei reflui zootecnici.

Secondo quanto stabilito dai recepimenti delle direttive europee più recenti, una qualsiasi azienda agricola di vacche da latte, per fare un esempio tangibile, risulta, ad oggi, molto vincolata nell'ottenimento delle quote latte dallo smaltimento dei reflui. E' noto, infatti, che le quote latte siano correlate appunto come da normativa agli ettari di terreno disponibile allo smaltimento dei reflui.

Non è casuale che già dal 2000 un certo numero d'aziende che si occupano di zootecnia si siano dotate di depuratori biologici, di tipologia da accertare, per lo smaltimento dei reflui zootecnici e agro industriali; tale affermazione è sostenuta dalla tabella sottoriportata emersa dallo studio, risalente a giugno 2000, del Consiglio Nazionale delle Ricerche- Dip. Attività Scientifiche- e del MURST- Ministero dell'Università e della Ricerca Scientifica e Tecnologica di Roma- nell'ambito del Progetto di Ricerca RICICLO DEI REFLUI DEL SISTEMA AGRICOLO-INDUSTRIALE:

Dunque non solo i reflui vanno smaltiti in modo anche alternativo, con i conseguenti costi, ma costituiscono un vero e proprio vincolo alla possibilità per

un allevamento di vacche da latte di accrescersi in termini di latte vendibile. Una prima parte essenziale a questo lavoro consisterà nell'effettuare una grossolana mappatura degli allevamenti partendo dalla Provincia di Roma, cercando poi di allargare al panorama laziale ed italiano, rappresentando in modo chiaro ed essenziale le Unità Bovine Adulte complessivamente presenti sul territorio, a partire dai dati statistici e dai censimenti disponibili (Associazione Italiana Allevatori, Anagrafe Bovina, Banca dati quote latte AGEA). L'intenzione è quella di censire le aziende mappate, proponendo a quelle grandi e piccole i vantaggi del sistema in esame. In sostanza, alle aziende medio-grandi, in proporzione alla produzione in deiezioni delle unità bovine, si suggerisce l'opportunità di scegliere se dotarsi ognuna di singoli digestori, mentre a quelle di dimensioni minori, motivate dall'opportunità di accrescere il proprio numero di quote latte (vincolate dagli ettari di terreno disponibili allo smaltimento, post maturazione, delle deiezioni bovine), potrebbero contemplare l'idea di consorziarsi per smaltire e quindi ottenere ulteriori quote.

Il problema dello smaltimento dei reflui potrebbe divenire una risorsa energetica, in quanto è ormai da parecchio che si focalizza l'attenzione di ricercatori in tutto il mondo sulle potenzialità dei settori agro-zootecnici in termini di biogas.

Prendendo in considerazione solo le classi di bovini e suini, è stata fatta una stima delle potenzialità italiane **in termini di sfruttamento biogas, confrontando tre diverse tipologie di cogeneratori: motore a combustione interna, turbina a gas e cella a combustibile a carbonati fusi.**

Focalizzando l'attenzione sui bovini, da latte e da carne, si osserva produzione di gas biologici anche negli intestini stessi dei ruminanti.

I ruminanti, come tutti i mammiferi, non sono in grado di assimilare direttamente la cellulosa dai vegetali di cui si nutrono, infatti, nel rumine sono presenti batteri grazie ai quali avviene la decomposizione della cellulosa in acidi grassi semplici ed in gas, gli acidi così prodotti sono assorbiti dalle pareti stesse intestinali, mentre i gas sono evacuati. In una fase successiva i ruminanti rimasticando il cibo, eliminano l'eccesso di batteri, che digeriti nell'intestino, forniscono le proteine e le vitamine necessarie all'animale; le deiezioni allo stesso

tempo sono già ricche di batteri metanigeni, i quali già da soli senza alcun condizionamento esterno sono in grado di innescare la fermentazione metanogena.

Partendo dal patrimonio bovino e suino italiano, e formulando diverse ipotesi sul biogas prodotto, si è arrivati alla determinazione, per tutte e tre le tipologie, della quantità d'energia elettrica e termica prodotta, % rispetto al fabbisogno elettrico nazionale, CO₂ evitata, ecc.

5.1.3 Manure zootecnico, binomio biogas ed energia

Il crescente caro-prezzi energetico e l'ampia regolamentazione vigente ormai preannunciano tra i diversi continenti, dagli Usa all'Europa un rinnovato interesse per le fonti alternative e in particolare sul binomio biogas ed energia da tempo sottovalutato.

Facendo da parte la questione energetica e l'ampia Normativa Italiana, oltre alla 152/99 svariati sono i Regolamenti Comunali e Regionali che disciplinano la gestione dei reflui zootecnici con differenze a volte anche marcate, e comunque a prescindere da qualsivoglia normativa a riguardo numerosi sono i vantaggi derivanti dal trattamento anaerobico dei reflui zootecnici:

- innanzitutto la produzione di energia contestualmente alla riduzione del carico organico del refluo; ricordiamo che da reflui zootecnici quali quello bovino, in particolare, si arriva a produzioni di metano intorno al 65÷70% in volume contro il restante composto quasi esclusivamente da anidride carbonica;
- attraverso un processo anaerobico si ottiene l'abbattimento di odori ed emissioni di inquinanti, caratteristici purtroppo dei trattamenti aerobici e degli stoccaggi momentanei dei reflui; le sostanze maleodoranti prodotte nella digestione come mercaptani, acido solfidrico e ammoniaca subiscono in ogni caso dei trattamenti prima che il biogas arrivi alla sua destinazione finale;
- l'abbattimento del carico organico, funzione del tempo di residenza del liquame nel corso del trattamento, conferisce al refluo un

sufficiente stabilità in modo da poter essere anche stoccato senza particolari problemi di emissioni dopo aver subito il trattamento;

- non in ultimo, va ricordata la riduzione della carica patogena alle temperature caratteristiche del processo mesofilo, mentre l'igienizzazione totale del refluo non può che avvenire in campo termofilo (oltre quindi i 55°C).

È, infatti, dagli anni settanta che nel management dei reflui zootecnici si contempla non solo più lo smaltimento in termini di costi ma anche la possibilità di produrre energia con un certo profitto abbinando alla tradizionale digestione anaerobica i più efficienti sistemi energetici, in primis le microturbine di ultimissima generazione e le celle a combustibile ad alta temperatura, in grado di ottenere idrogeno direttamente dal biogas.

Inoltre è d'obbligo rilevare che gli impianti della taglia 250 kW ÷ 3 MW, caratteristici degli impianti dell'industria alimentare, del settore zootecnico e caseario, sono considerati la futura nicchia di mercato delle MCFC le celle a carbonati fusi ad alta temperatura.

5.1.4 Caratteristiche tecniche delle deiezioni zootecniche

La dieta applicata dagli allevatori influenza notevolmente la quantità e la composizione delle deiezioni, in figura 88 sono riassunti alcuni dati di letteratura dell'ASAE.

Un' importante distinzione va fatta anche a seconda che il bovino sia libero in pascoli o tenuto confinato in capannoni o strutture similari, non tenere conto di questo fattore può compromettere la valutazione a priori del contenuto in nutrienti del letame.

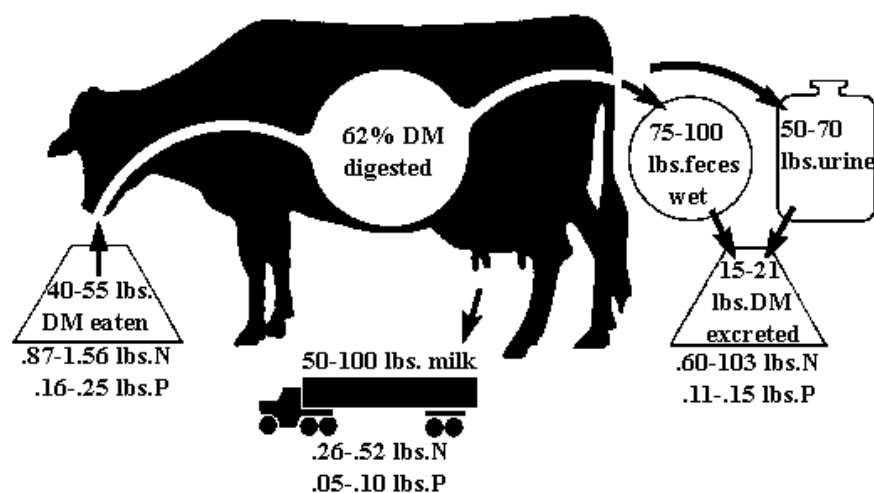


Figura 88 Ciclo alimentare in un ruminante

Gli antibiotici nelle diete

Tipo di antibiotico	Conc.nella dieta base (mg/kg)
Carbadox	55
Tylosin	110
Penicillin	16
Tetraciline	550
Sulphamethazine	110
Lyncomicin	220

Tabella 28 Antibiotici usati nelle diete dei suini

5.2 Consistenza bovini e suini in Italia

Sfruttando la fonte ISTAT relativa all'anno 2003 è stato possibile classificare gli allevamenti Italiani in base alla consistenza aziendale, ovvero al numero di capi, di unità bovine, per azienda in base ad una semplice ripartizione geografica dell'Italia.

Italia Nord-occidentale	2.478.514
Italia Nord-orientale	1.842.845
Italia Centrale	483.788
Italia Meridionale	684.133
Italia Insulare	557.226
Totale	6.046.506

Tabella 29 Bovini in Italia

Tabella 30 Ripartizione fra le aziende dei capi di bovini

Classe	Consistenza aziendale (n° capi)	Bovini	
		N° capi	%
1	1—2	45.068	1
2	3—5	106.854	2
3	6—9	161.602	3
4	10—19	418.454	7
5	20—49	1.039.605	17
6	50—99	1.086.849	18
7	100—499	2.315.855	38
8	500—999	462.232	8
9	1000--1999	204.621	3
10	2000 ed oltre	205.366	3
	Totale	6.046.506	100
Σ classi 6 → 10		4.274.923	71

Lo stesso tipo di analisi è stata condotta sempre dall'ISTAT sui suini e quindi abbiamo sia il totale di suini, e le rispettive quote ripartite tra centro nord sud e isole, e la consistenza aziendale dei suini:

Tabella 31 ISTAT. Suini italiani

Italia Nord-occidentale	4.735.903
Italia Nord-orientale	2.467.943
Italia Centrale	659.089
Italia Meridionale	515.485
Italia Insulare	235.596
Totale	8.614.016

Tabella 32 ISTAT- Consistenza aziendale suini italiani

Classe	Consistenza aziendale (n° capi)	Suini	
		N° capi	%
1	1--2	204.764	2
2	3--5	105.965	1
3	6--9	49.132	1
4	10--19	75.962	1
5	20--49	93.939	1
6	50--99	78.951	1
7	100--499	438.098	5
8	500--999	745.612	9
9	1000--1999	1.342.896	16
10	2000 ed oltre	5.478.697	64
	Totale	8.614.016	100
Σ classi 7 → 10		8.005.303	93

5.3 Dalla digestione anaerobica al biogas.

5.3.1 La digestione anaerobica allo stato dell'arte

Il principale carattere distintivo della totalità dei processi anaerobici rispetto ai tradizionali sistemi di trattamento a biomassa adesa o sospesa per il trattamento dei reflui, è la non dipendenza da sorgenti esterne di energia. E' di certo più lampante il consumo di un generico processo aerobico a fanghi attivi, intorno ai $1,9 \cdot 10^6$ kJ, contro il bilancio dei processi anaerobici che si conclude appunto con $10,4 \cdot 10^6$ kJ prodotti.

Tutto questo va confrontato con il tipo di trattamento da svolgere, infatti per liquami e solidi ad alto contenuto organico, cioè alti COD, risulta certamente più vantaggioso un processo anaerobico.

Tra i vantaggi della digestione anaerobica è perciò in primo piano la ridotta richiesta d'energia, potenzialmente producibile attraverso la produzione di metano biologico, la ridotta produzione di fanghi, scarsa richiesta di nutrienti, e i contenuti volumi richiesti.

La produzione di metano è secondo quanto stabilito da diversi autori, e comunemente accettato dalla comunità internazionale, all'incirca pari a $0,35 \div 0,4$ m^3CH_4 / kg COD.

Si rimanda ai successivi capitoli per la parte sperimentale sulle considerazioni in merito alla effettiva produzione di gas, considerazioni scaturite appunto dalla digestione in batch di un refluo bovino. Nel corso della prova si è provveduto a confrontare le produzioni reali in Nml di biogas, misurate mediante gli eudiometri, con quelle teoriche calcolate in base al COD consumato.

I processi anaerobici offrono la possibilità di trattare alti carichi volumetrici in ingresso, infatti abbiamo carichi organici di $3,2 \div 32$ kg COD/ m^3 /day contro quelli ammissibili dai processi aerobici $0,5 \div 3,2$ kg COD/ m^3 /day.

Per contro a numerosi parametri va dedicata particolare attenzione- come temperatura e pH- per quanto riguarda il pH infatti alla fase idrolitica segue quella acidogenica, questa ultima si svolge con produzione di VFA -acidi grassi volatili-

quindi per mantenere l'ambiente di metanizzazione adeguato al normale pH 6,8 dei metanigeni è necessario l'aggiunta di basi. La richiesta in alcalinità è secondo letteratura intorno ai 2000÷3000 mg/l di CaCO_3 .

A questo dobbiamo aggiungere che contestualmente alla digestione anaerobica non avviene rimozione biologica né di azoto né di fosforo, e che l'intero processo è fortemente suscettibile alla presenza di tossici, come i metalli, che possono inibire il processo di metanizzazione.

I tempi del processo di digestione variano in funzione del campo di temperatura operativa se psicrofilo, mesofilo o termofilo. Il Metcalf [16] (figura 89), evidenzia la stretta correlazione esistente tra S.R.T. (sludge retention time), le concentrazioni residue di COD e di SV nell'effluente.

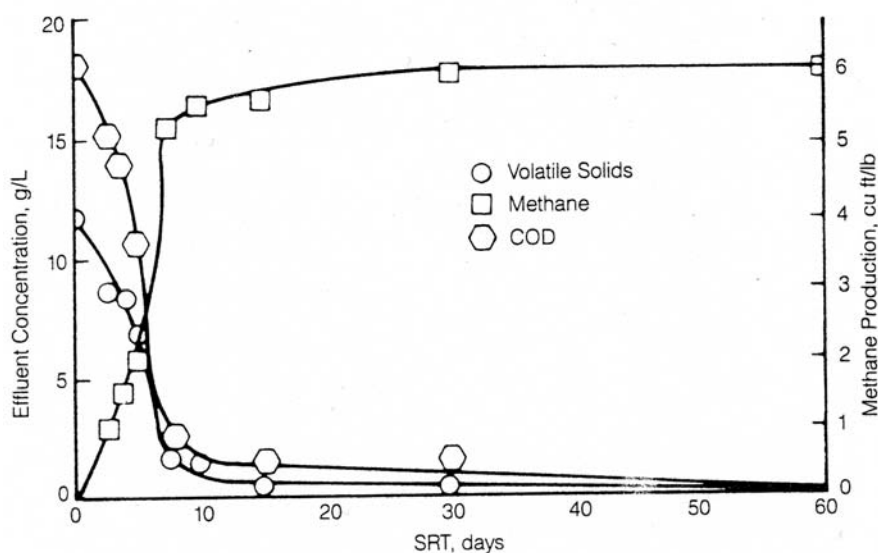


Figura 89 Correlazione tra tempo di residenza del fango (SRT), concentrazione di solidi volatili, COD e produzione di metano ($\text{cu ft / lb} \cdot 0.06243 = \text{m}^3/\text{kg}$) [16]

I batteri metanigeni e non, sono in relazione simbiotica tra loro durante il processo di digestione: la fase d' acidogenesi, premessa essenziale per la fase metanogenica, può aver luogo solo se la concentrazione di idrogeno (prodotto anch'esso nella seconda fase) viene mantenuta a livelli contenuti dai batteri metanigeni.

Il processo di digestione anaerobica può quindi avvenire soltanto se i gruppi di batteri coinvolti nelle ultime due fasi vengono a trovarsi in uno stato d'equilibrio dinamico.

Un' ampia gamma di tipi di liquami civili e industriali può essere trattata in condizioni anaerobiche ad esempio effluenti da distillerie, da zuccherifici, da oleifici, reflui zootecnici, di bovini, suini e pollame, nonché i residui di industrie chimiche, cartarie, farmaceutiche, casearie ecc, quindi tutti i tipi di effluenti liquidi e solidi aventi COD dell'ordine dei 3000÷30000 mg/l, il tutto con la sola richiesta di calore nei range di temperatura dei diversi campi di lavoro psicrofilo, fino a 35°C, mesofilo da 35°C a 45°C e termofilo per temperature superiori.

5.3.2 Biogas da digestione anaerobica come fonte rinnovabile.

Il metano prodotto per unità di C.O.D. in A.D. ,in condizioni standard (0°C, 1 atmosfera), è pari a 0,35 l CH₄/ g COD. Per altre condizioni è possibile determinare la quantità di biogas prodotto utilizzando l'equazione di stato dei gas perfetti; Si determina il volume occupato da una mole di gas alla temperatura operativa:

$$V=n \cdot R \cdot T / P$$

$$R=0,082057 \text{ (atm} \cdot \text{l) / (mole} \cdot \text{K)}$$

$$T=35 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

$$P=1 \text{ atm}$$

$$V=25,29 \text{ l}$$

$$V_{1\text{mole}} / (\text{g COD} / \text{mole CH}_4) = 0,40 \text{ l CH}_4 / \text{g COD}$$

$$\text{BILANCIO COD}$$

$$\text{COD infl} - \text{COD effl} - \text{COD VSS} = \text{COD CH}_4$$

Nota la portata di letame in ingresso alla digestione anaerobica in m³/ day

$$\text{COD CH}_4 = \text{ g/d}$$

Tabella 33 Caratterizzazione del substrato

	Bovini
Solidi Totali (mg/g manure)	193.9 (± 15)
Solidi Volatili	91.3%
COD (mg COD/g manure)	140 (± 6.0)
Azoto (mg N/g manure)	6.3 (± 5.5)
Phosphorous (mg P/g manure)	3.7 (± 1.5)

5.3.3 Trattamenti anaerobici: panorama attuale

Inizialmente pensati per il trattamento di reflui industriali furono dapprima pensati sul tipo dei digestori anaerobici per fango. Tra le diverse varianti abbiamo il *Complete Mix Process* - a biomassa sospesa sul tipo degli impianti a fanghi attivi aerobici-, l'*Anaerobic Contact Process*, e infine l'*ASBR Anaerobic Sequencing Batch Reactor*.

La digestione di reflui zootecnici, bovini e suini, è condotta in laboratorio in un reattore semi-batch ermeticamente chiuso collegato ad un serbatoio di stoccaggio per il biogas prodotto; tale reattore è stato alimentato non quotidianamente e con una portata di circa 2÷3 kg MANURE/settimana.

In Italia, nel 2000 (figura 90), 72 impianti di biogas funzionavano con liquami zootecnici, 5 di questi impianti sono centralizzati e 67 sono impianti aziendali. La quasi totalità degli impianti è localizzata nelle regioni del Nord (39 in Lombardia, 7 in Emilia Romagna 12 in Trentino Alto Adige).

Sono ancora pochi gli impianti che trattano miscele di più reflui non solo zootecnici: negli impianti centralizzati vengono trattati anche fanghi di depurazione, reflui dell'agro-industria, in particolare, acque di vegetazione dell'industria olearia e rifiuti domestici derivanti da raccolta differenziata dei rifiuti urbani.

Impianto	Reattore	Temperat. di lavoro (°C)	Carico volumetr. (m ³ •d ⁻¹)	HRT (d)	Volume reattore (m ³)	Input	Uso Biogas
Marsciano (Perugia)	CSTR (*)	30 – 40	800	18	14200	Liquame suino + reflui agroindustr.	CHP
Bettona (Perugia)	CSTR (*)	30 – 40	700	13,5	9500	Liquame suino e bovino + reflui agroindustr	CHP
Spilamberto (Modena)	CSTR (*)	30 – 40	600	20	12000	Liquame suino e bovino + fanghi civili	CHP
Visano (Brescia)	CSTR	30 – 40	570	21	12000	Liquame suino e bovino	CHP
Lozzo Atestino (Padova)	CSTR	30 – 40	500	10	5000	Fanghi agroindustr.+FORU+liquame bovino	CHP

Figura 90 Caratteristiche tecniche degli impianti italiani operanti su liquami zootecnici

5.3.4 La codigestione di substrati zootecnici e biomassa

Crescente interesse si è sviluppato nel corso degli ultimi anni sulla digestione anaerobica di rifiuti organici di diversa provenienza e natura, in particolare, come già sottolineato in precedenza, sulle deiezioni zootecniche sottoprodotto di qualsiasi allevamento bovino, suino o altro, e sugli scarti di natura vegetale derivanti da surplus agricolo, da set-aside o da lavorazioni industriali.

Quello che interessa capire nel corso della presente sperimentazione e ricerca è se convenga o meno la codigestione di substrati zootecnici e residui agro-industriali al fine per la produzione di biogas da impiegare in ogni caso in sistemi energetici alternativi come le celle a combustibile.

In effetti si palesa che con la codigestione di letame e colture energetiche, e non, si possano ridurre i costi iniziali di investimento; questo proprio in base alla possibilità di ottenere una maggiore quantità di biogas a parità di processo con la scelta del mix ideale da codigerire.

Non è banale trovare il substrato vegetale ideale da codigerire insieme al letame, infatti in seguito alla scelta ottimale si possono migliorare, o addirittura rendere idonei, certi parametri vincolanti ai fini dell'instaurarsi delle condizioni favorevoli alla produzione di biogas - come pH, rapporto C/N e contenuto di azoto come NH_4^+ (spesso così elevato nel solo letame da compromettere la metanizzazione).

Ad esempio le analisi condotte in laboratorio sul substrato proveniente da vacche da latte in fase di produzione, hanno evidenziato un buon rapporto C/N - cioè rientrante nel range 20:1-30:1 - tale da far pensare di poter digerire esclusivamente letame bovino; in casi come questo dunque la codigestione servirebbe solo a incrementare la produzione di biogas.

In tutta Europa i residui agricoli e agroindustriali rappresentano il più delle volte un rifiuto che nel migliore dei casi viene incenerito o gassificato o destinato in discarica.

Una delle alternative alla produzione di processi termici dalle biomasse, sarebbe quello di sfruttare l'alta potenzialità europea in termini di scarti agroindustriali ai fini appunto della digestione e codigestione anaerobica.

Di Blasi et al., hanno prodotto nel loro lavoro una classifica de residui italiani in due categorie A e B e in relative sottocategorie: la categoria A comprende i residui agricoli provenienti dalla coltivazione e dalla raccolta dei medesimi; la B invece racchiude i rifiuti della lavorazione industriale dei prodotti agricoli ai fini della loro commercializzazione.

E' interessante la distribuzione dei residui fra nord, sud e centro Italia; si può notare come avena cereali e paglia decrescono in termini di rifiuti da nord a sud, mentre aumentano a sud i residui delle potature di limoni e olivi.

Degli scarti provenienti da sfalci e potature , il cui ammontare è pari a 3,5 milioni di tonnellate all'annoi, l'85% rimane inutilizzato; per non parlare dei residui ad alto contenuto di umidità, sono infatti inutilizzati per il 90%.

Tra i vari residui agro-industriali nel panorama europeo un buon substrato secondo letteraturaxixpotrebbe essere costituito dalle bucce di patate; le patate sono infatti uno dei principali prodotti alimentari d'europa con una produzione di 307 milioni di tonnellate all'anno.

Alla luce di questa produzione i residui come le bucce di patata, l'amido di mais e altri scarti delle diverse lavorazioni possono essere grandemente disponibili sul mercato dei residui agroindustriali. La produzione industriale di patate comprende infatti patatine fritte in busta, patate surgelate, patate disidratate e persino nell'industria cartaria si usa l'amido di patata.

Non numerosi sono a dire il vero gli studi sulla co-digestione di patate e letame zootecnico, tra quelli disponibili in letteratura interessante è quello di Kaparaju, che propone di codigerire letame suino e bucce di patate; il risultato ottenuto nelle prove condotte in batch da Kaparaju è che la produzione di metano da substrato suino e bucce di patate è di $0,30-0,33 \text{ m}^3 / \text{kg VS}$ contro i $0,13-0,15 \text{ m}^3 / \text{kg VS}$ prodotti nella digestione di solo letame suino, tale risultato è imputato all'alta biodegradabilità delle patate in condizioni anaerobiche pari al 90-100%.

5.4 Prove di digestione anaerobica in laboratorio

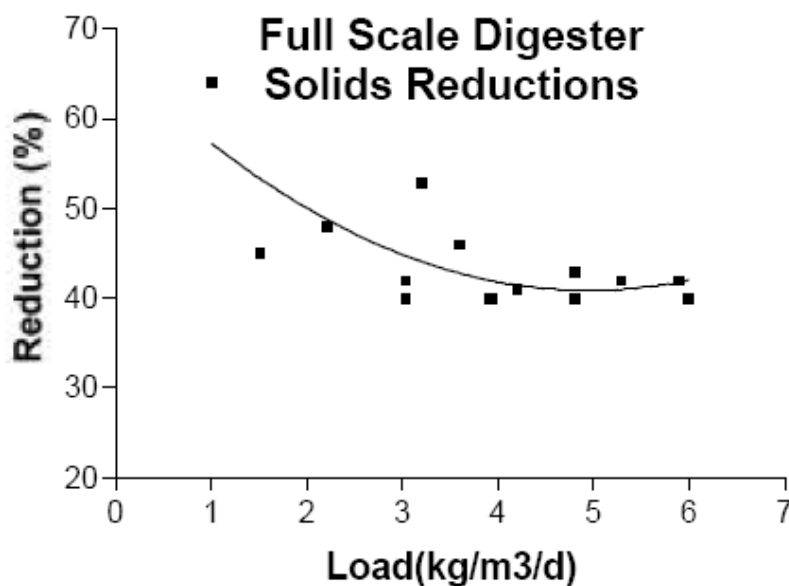
5.4.1 Parametri di controllo del processo di digestione

Prima di iniziare la sperimentazione vera e propria iniziando con la digestione è stato opportuno pianificare le analisi, in tipologia e frequenza da eseguire in corso di digestione.

E' stato inoltre necessario condurre delle prove in batch al fine di trovare il carico ottimale di alimentazione del reattore, ovvero il Carico organico volumetrico espresso in funzione del C.O.D. o in alternativa in funzione dei VS in $\text{kg}/\text{m}^3/\text{d}$

Da letteratura emerge una stretta correlazione tra carico organico volumetrico OLR e percentuale di conversione dei solidi volatili VS in CH_4 (figura 91). La massima percentuale di conversione ottenuta in ambito termofilo e mesofilo è pari al 50%.

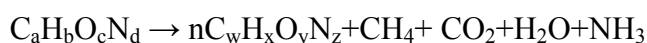
Figura 91 Carico Organico Volumetrico e riduzione VS in CH_4



5.4.2 Dal C.O.D. stima teorica della produzione biogas

Nell'ambito della ricerca sui processi anaerobici, un substrato utilizzato frequentemente è il glucosio $C_6H_{12}O_6$; inizialmente il glucosio viene degradato ad acido acetico e solo successivamente a metano e anidride carbonica, dai rapporti stechiometrici è possibile dunque risalire alle moli di metano producibili dal glucosio.

Ipotizzando per substrati organici più complessi la formula bruta $C_aH_bO_cN_d$, la relazione stechiometrica complessiva è la seguente



Seguendo le assunzioni del Metcalf, e assumendo come contenuto in COD su grammo di letame il valore 149 mg COD/g manure calcolato dalle analisi condotte sui campioni prelevati, la conversione in biogas prodotto da 1 kg di substrato complessivamente è:

$$(1000g \text{ manure}) * (0,149 \text{ g COD/g manure}) (0,4 \text{ l CH}_4/\text{g COD}) = 59,6 \text{ l CH}_4$$

Come successivamente sarà evidenziato che dalla I prova è emerso un coefficiente di conversione per il substrato bovino tal quale addizionato del solo inoculo è in realtà molto più basso circa 0,22 Nl CH_4 /g COD.

Microbiologia dell'anaerobiosi

I parametri progettuali di ogni processo biologico si compone di fattori legati ai rapporti specifici intercorrenti tra le diverse popolazioni microbiche.

Temperatura, pH e pressione sono le tre variabili controllate giornalmente come d'obbligo, la domanda chimica d'ossigeno pure avrà una sua evoluzione in quanto monitorata due volte a settimana.

Durante le tre fasi idrolitica, acidogena e metanigena si interfacciano tra loro diverse popolazioni microbiche. I primi a intervenire nel processo sono i batteri idrolitici in grado di scindere i polimeri e le molecole più complesse in composti più facilmente assimilabili ovvero amminoacidi, zuccheri semplici e lipidi; dunque nei

batch in digestione durante questa fase intercorrente già a tempi di residenza dell'ordine di una settimana possiamo osservare un aumento di azoto ammoniacale (dati supportati già dalle analisi del 23/01/06 e 26/01/06).

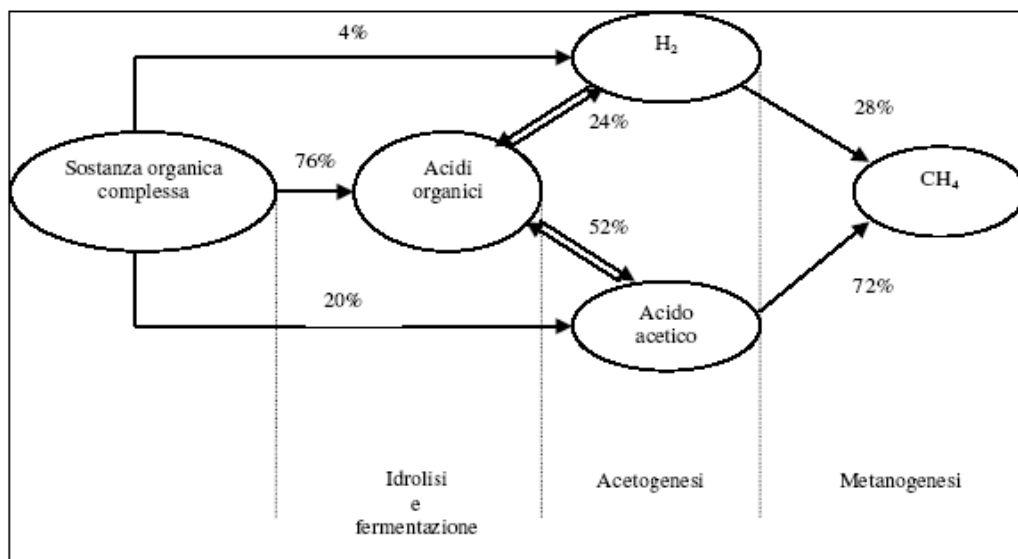


Figura 92 Le fasi della fermentazione metanica [16]

Grazie all'iniziale idrolisi enzimatica i batteri possono attaccare il substrato primario costituito ora da materiali cellulosici, proteine, lipidi e carboidrati, solubilizzandolo in molecole più semplici che sono poi trasformate in acidi organici a basso peso molecolare (acido acetico, propionico, butirrico), in alcoli (etilico, metilico e propilico), e aldeidi, anidride carbonica e idrogeno.

E' proprio quest'una delle fasi più delicate in quanto il pH scende causa la formazione degli acidi, se questo non risale naturalmente è opportuno ritoccarlo con l'additivazione di soda o idrossido di ammonio. Nel corso delle prove in batch già dopo 9 giorni di digestione, parallelamente all'aumento di azoto ammoniacale, prodotta dai microrganismi putrefattivi come le muffe (*Penicillum*, *Aspergillus*, *Rhizopus*,) e da batteri aerobi (*Bacillus*, *Pseudomonas* ecc), si è osservata la diminuzione del pH da valori basici iniziali (circa 8) a valori quasi compromettenti tra 5 e 6. Nella fase di acetogenesi, anche detta acida, intervengono i batteri fermentativi acidogeni che producono, dai substrati precedentemente formati (acidi grassi volatili a catena corta VFA- propionato e butirato -e alcoli) acido acetico, acido formico CO_2 e H_2 . In

particolare si ha che, se presente in forma indissociata (CH_3COOH), l'acido acetico riesce ad attraversare la membrana batterica e risultare quindi utilizzabile (questo fenomeno è favorito in un intervallo di pH ristretto, generalmente compreso tra 6 ed 8). A valori ancora più elevati di pH nel mezzo, l'acido acetico è presente per lo più nella forma dissociata (CH_3COO^-): ne deriva che la concentrazione della forma indissociata nel mezzo non è sufficiente a garantire un gradiente di concentrazione tale da consentire il trasporto trans-membrana del metabolita. Nel caso di ambienti caratterizzati da pH relativamente bassi (inferiori a 5), si ha una elevata concentrazione di acido indissociato che attraversa la membrana cellulare e la concentrazione dell'acido acetico può risultare superiore alle capacità di metabolizzazione cellulare con conseguente inibizione da eccesso di substrato.

L'acido acetico essendo il risultato della fase acida è fonte di alimento per i metanigeni acetoclasti. Nell'intero susseguirsi di tanta popolazione microbica come si è detto intercorrono stretti rapporti. Mentre tra la prima e la seconda fase da monitorare è l'azoto ammoniacale, questo da un lato è segnale d'idrolisi enzimatica, come già detto, ma dall'altro rappresenta un inibitore delle fasi successive se supera certe concentrazioni ($2000\div 4000\text{ mg/l}$), analogamente, è opportuno seguire nel tempo i VFA, per mezzo di un cromatografo, poiché la presenza di VFA è sintomo d'acidogenesi, ma in concentrazioni elevate gli stessi acidi grassi volatili inibiscono i metanigeni.

Nel corso della produzione d'acido acetico la presenza di idrogeno molecolare determina problemi di inibizione, a meno che l'idrogeno non venga mantenuto in basse concentrazioni appunto grazie ai metanigeni idrogenofili, con una adeguata velocità di rimozione dell' H_2 è favorita la degradazione degli acidi grassi ad opera degli acetogeni. Esiste inoltre, uno stretto rapporto di simbiosi che lega produttori e consumatori d'idrogeno, infatti, i metanigeni idrogenofili, operanti in parallelo agli acetoclasti; la metanogenesi dunque può avvenire essenzialmente attraverso gli idrogenofili o gli acetoclasti $\text{CH}_3\text{COOH} \longrightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}_2$. La maggior parte del metano prodotto avviene per quest'ultima via. Va dunque messo in conto che gli acetoclasti sono condizionati fortemente da alte concentrazioni di acetico, mentre H_2 in eccesso rispetto alla domanda rallenta gli idrogenofili; perché la produzione di metano

non si indebolisca la velocità alla quale gli acidogeni producono idrogeno deve essere pari alla velocità di rimozione degli idrogenofili.

Il campo di pH ottimale per gli acetoclasti è quello compreso tra 6 e 8, mentre in intervalli di pH superiori essendo l'acido acetico presente in forma dissociata non risulta fruibile per la produzione di metano.

Le concentrazioni di solfato SO_4^{2-} sono rilevate e controllate, con cadenza bisettimale, tramite il cromatografo ionico per risalire alla produzione potenziale di idrogeno solforato H_2S . In condizioni anaerobiche, i microrganismi chemiotrofi (*Desulfomonas*, *Desulfobacter*, *Desulfobulbus*, *Desulfococcus*, *Thermodesulfobacterium*, *Desulfovibrio*, *Desulfato Maculato*) operano l'ossidazione dei composti contenenti zolfo (amminoacidi ecc) a solfato e a zolfo elementare, infatti il solfato estremamente disponibile deve essere ridotto a S^{2-} prima di essere incorporato nelle molecole organiche. L'utilizzo di nitriti solfati e anidride carbonica come nutrienti, riducendoli cioè a N, S, C in forma elementare, si dice metabolismo assimilativo, il metabolismo energetico viene invece detto dissimilativo.

Utilizzando tale nomenclatura i batteri solfato riduttori sono anche indicati come SRB, dissimilatory sulphate reducing bacteria, poiché adottano i solfati come accettori finali di elettroni. Per tale ragione gli SRB in casi di substrato ricco di solfati entrano in competizione con i metanigeni. Se invece viene usato NO_3^- come accettore di elettroni, il *Thiobacillus Denitrificans* riossida i solfuri a solfato. Le concentrazioni di solfati divengono un serio problema per il processo di digestione anaerobica nel caso di liquami ricchi di solfati, solitamente di origine industriale, proprio per il rischio di alte percentuali di H_2S nel biogas. Ulteriori svantaggi sono rappresentati dalla diminuita efficienza nella rimozione del C.O.D., dall'accumulo di metalli solforosi nel digerito, senza trascurare la perdita in qualità del biogas e la produzione appunto di H_2S con conseguenti problemi di corrosione. Nel capitolo dedicato all'utilizzo del biogas da digestione nelle celle a carbonati fusi si tratta appunto delle possibili soluzioni progettuali, in fase di digestione o post digestione, ovvero ridurre la produzione di solfuro alla fonte, controllando la microbiologia del processo, oppure trattare il biogas in uscita a mezzo di scrubbing o clean-up.

5.4.5 La digestione anaerobica sperimentale del refluo bovino

Per il possibile ripristino del reattore da 6 litri si è ritenuto opportuno avviare la digestione del substrato in esame in bottiglie in vetro pirex da 500 ml in modo da creare dei reattori batch. La prova in batch è condotta in campo mesofilo, dunque le bottiglie in pyrex che assolvono a batch sono collocate in un bagno termostatico a $T=35\div40^{\circ}\text{C}$, e vengono mantenute sempre leggermente sovrappressione per evitare intrusioni di O_2 dall'esterno nel caso di perdite. Durante le prime ore della prova iniziale (17 gennaio 2006 ore 10: 00.), la temperatura operativa è stata mantenuta superiore ai 39°C ; tale maggiorazione ha lo scopo di ravvivare la biomassa dell'inoculo - proveniente dal digestore anaerobico dell'Impianto Acea di Roma Nord di Depurazione delle Acque - e il substrato prelevato fresco e tal quale presso l'Azienda Torre in Pietra Carandini. Il vantaggio delle prove in batch è appunto la possibilità di controllare al meglio i parametri del processo e controllare qual è il carico organico volumetrico ottimale, è, infatti, quest'ultimo insieme al pH il principale fattore inibente dei metanigeni.

La struttura della prova sperimentale si compone di 8 bottiglie batch da 500 ml. Quattro batch, identificati con 1gas, 2 gas ecc., sono collegati ognuno al rispettivo eudiometro (colonna graduata da 1000 ml e imbuto separatore da 1000 ml), le restanti bottiglie costituiscono il duplicato delle medesime miscele di letame delle 1gas ecc e inoculo al fine di prelievi funzionali alla misura del COD, TKN e N-NH_4^{+} sul digestato..



Figura 93 Bottiglie in vetro pyrex per prelievi del digerito



Figura 94 Zoom sui batch in digestione nel bagno termostatico

Si nota dalla foto le differenze sostanziali tra i batch collegati direttamente agli eudiometri e quelli finalizzati ai prelievi del digerito, questi ultimi sono dotati di tubo 1/8 in tygon, da cui si effettua il prelievo appunto, sulla parte sommitale o inferiore della bottiglia, la cui tenuta è assicurata da pinze di Mohr ben strette.

A causa di problemi connessi alla posizione della resistenza nel bagno termostatico è stato necessario rialzare le bottiglie con una lastra in pvc e corredarle di collane di piombini e o pesetti per mantenerle ben salde e sempre in posizioni fissa rispetto ai collegamenti, tygon e pvc, con i rispettivi eudiometri.

Ogni batch è riempito per $\frac{3}{4}$ di substrato inoculo e acqua distillata, ha due tappi corredati di setti perforabili autosigillanti, è collegato al proprio 'eudiometro' attraverso un tubo in PVC, la cui tenuta è assicurata oltre che dalle dimensioni anche da fascette e parafilm. I setti consentono la tenuta del collegamento batch eudiometro.

5.4.6 Misura volumetrica del biogas prodotto nei batch

La sperimentazione sulla digestione del refluo bovino, si compone, essenzialmente della composizione dei costituenti principali del biogas quali metano e anidride carbonica, mediante l'analisi quantitativa possibile utilizzando fiale colorimetriche *gastec monouso*.

Il primo eudiometro si deve ad Alessandro Volta: si componeva di una base in ottone a imbuto per raccogliere i gas da una vaschetta pneumatica, di un rubinetto e di un tubo recante alla sommità un collare di ottone con spinterogeno munito di sfera di ottone.

Il tubo veniva riempito d'acqua e capovolto nella vaschetta anch'essa piena d'acqua. In esso veniva poi introdotta una miscela di aria e idrogeno che prendeva il posto del liquido.

La miscela veniva fatta esplodere con una scintilla elettrica che, facendo reagire l'idrogeno con l'ossigeno dell'aria, produceva una minima quantità di vapore acqueo che si condensava. In seguito alla reazione l'acqua risaliva nel tubo per una certa altezza e da questa si poteva dunque determinare il volume dell'azoto che non aveva preso parte alla reazione, ma era appunto restato nel tubo.

La variante all'eudiometro usata per la misura dei volumi di biogas, si basa sullo spostamento di una soluzione acida e salina, contenuta in un cilindro graduato, per effetto della pressione del gas prodotto.

La soluzione sfoga in un imbuto separatore a pressione atmosferica mantenuto sempre in posizione fissa rispetto alla colonna.

Quindi in realtà non è un separatore di gas ma un dispositivo a spostamento di liquidi, basato essenzialmente sul principio dei vasi comunicanti e sull'ipotesi che la soluzione di acido e cloruro di sodio non permetta il di scioglimento dei composti gassosi nella soluzione stessa.

Le *German Standardised procedures for testing of water, wastewater and sludge and sediments*, secondo norma DIN 38414, che si riallaccia alla Direttiva 98/34/EC del Parlamento Europeo sostituita dalla successiva 98/48/EC, illustrano, vedi figura, l'attrezzatura usata per la misura volumetrica del biogas prodotto durante test di digestione in batch. In particolare, la versione sperimentale dell'eudiometro come misuratore di volume di biogas, è costituito da una colonna graduata in vetro soffiata in modo da avere un'uscita a T nella parte alta e un'uscita sul fondo e contenente un 1 litro di soluzione salina acida (300 ml di H_2SO_4 al 96%, 200 g di sale comune portato a volume con H_2O distillata). Una delle uscite della T, ciascuna dotata di valvola, è connessa da una parte alla rispettiva bottiglia, mentre l'altra uscita funzionale al flussaggio e ai prelievi. La parte inferiore di ciascuna colonna è collegata al proprio imbuto separatore, mantenuto in posizione fissa sul treppiede sempre più in alto rispetto alla colonna.

La funzione dell'eudiometro è quella di misurare i volumi di biogas prodotti attraverso lo spostamento della soluzione acida salina, infatti, in quest'ultima il biogas risulta insolubile dunque causa (per il principio dei vasi comunicanti) un travaso di soluzione dalla colonna all'imbuto. Il volume di biogas viene dunque apprezzato attraverso la lettura delle tacche ogni 20 ml (la taratura è stata fatta tramite flussaggio di N_2), poiché in condizioni di nessuna produzione la tacca 0 ml corrisponde alla soluzione in condizioni di riposo.

Giornalmente si eseguono su ciascun duplicato, ovvero sulle bottiglie destinate esclusivamente alle analisi sul digestato 1 bis ecc, il controllo della pressione (effettuato con manometro portatile dotato di ago da 10 ml), l'aspirazione degli ml di gas oltre 1,050 bar (fissata come pressione di sicurezza in bottiglia), e in ultimo a pressione di sicurezza il prelievo con siringa avente ago da 5ml di una modesta quantità di digestato per la misura del pH.

A tali controlli giornalieri, essenziali per il mantenimento delle condizioni più idonee alle funzioni vitali della biomassa, si aggiungono le verifiche analitiche di C.O.D., T.K.N. e azoto ammoniacale con cadenze da stabilire in corso d'opera. Inizialmente, almeno per seguire al meglio il processo di digestione in tutte le sue fasi, il COD sarà eseguito due volte a settimana con intervalli ogni tre giorni, il T.K.N. che richiede più tempo e l'ausilio di digestore e distillatore, sarà eseguito una volta a settimana così come l'azoto ammoniacale.

Il controllo del pH si esegue con un sonda, previa taratura con buffer a pH 4 e pH 7, nei portacampione ove si raccoglie il campione prelevato dalla fase liquida del digerito, all'atto del campionamento per tutte le altre analisi..

Il controllo della pressione è fondamentale quanto per la buona esecuzione dei prelievi di gas (nelle vials, possibile, quando si ha una buona pressione che garantisce il flussaggio nella vial e il campionamento) e di digestato, quanto per assicurare una sovrappressione tale da evitare l'ingresso dell'O₂.

5.4.7 Campionamento del biogas: strumenti e metodologia

Il campionamento del biogas prodotto è stato effettuato ogni qual volta si sono registrati 'grossi' volumi prodotti; quindi il biogas è stato campionato dai duplicati ha ecceduto la pressione fissata di 1,3 -1,5 bar (pressioni di sicurezza ai fini del campionamento dei digeriti), e nei cosiddetti eudiometri ogni 100 ml di biogas registrati sulla colonna tarata.

Il campionamento del biogas, da effettuarsi una volta apprezzata una consistente produzione, avviene in vials - boccette in vetro monouso di diverse dimensioni a tenuta- la cui ghiera in alluminio viene sigillata a mezzo di pinza corredata.

In realtà le vials del tipo utilizzato sono specifiche per la cromatografia ionica in fase liquida, ma sono state da noi riadattate sostituendo ghiere e setti ritenuti più opportuni e a tenuta maggiore nei confronti del biogas.

Prima infatti di procedere all'analisi cromatografica è stato effettuato nei centri Enea (si ringraziano calorosamente i Dott M. Diamanti e L. Nardi) uno spettrogramma in grado di verificare la presenza o meno di gas nelle vials.

Il campionamento viene effettuato dai batch e dagli eudiometri come si è detto, in particolare nel campionamento dagli eudiometri si trascura la compressione seppure debole del biogas per effetto del dislivello e delle diverse sezioni areali di imbuto e colonna.

Si rende inoltre, necessario almeno valutare l'errore commesso nella lettura degli ml sulle colonne misurando al momento del prelievo del gas la temperatura nella stanza in cui avviene la prova, e la misura della pressione attraverso un barometro.

Per quanto riguarda i problemi connessi all'utilizzo della soluzione salina acida, non si ritiene possibile nessun trascinato di vapori di acido solforico in quanto questo possiede una bassa tensione di vapore.

In alternativa alle vials sono state usate tedlar bags da 0,6 litri , ovvero sacche in tedlar dotata di valvola di ingresso e uscita con setto perforabile autosigillante, riutilizzabile in seguito a flussaggio con azoto.



Figura 95 Tedlar bags della ALLTECH

Altra via per campionare il biogas più frequentemente e con la possibilità di fare anche il bis, è stato l'utilizzare delle semplici siringhe farmaceutiche della Trojector la cui tenuta più o meno accettabile per gas quali metano e anidride carbonica veniva garantita da 1 cm di para in lattice.

5.5 Digestione anaerobica del refluo bovino in batch

5.5.1 Avvio della I prova di digestione in batch

I batch si differenziano esclusivamente per i carichi organici in g C.O.D. / l – per la prima prova si sono scelti i carichi 11,72 -7,91 - 5,60 -3,23 g C.O.D./ l - ciascuna bottiglia è collegata al proprio eudiometro ed è dotata di un duplicato- al solo scopo dei prelievi pro analisi sul digerito e campionamento del gas.

	COD g/L	N Tot g/L	N-NH₄⁺ g/L	pH	TS %	VS %	C/N	Densità kg/l
Substrato Bovino	104,77	1,5	0,530	7	13,00%	94%	26,19	0,723
Fango anaerobico	42,31	0,785	0,215	8	0,04	52,8%	20,21	0,896

Tabella 34 Caratterizzazione del substrato in ingresso alla digestione

Ciascuna bottiglia collegata all'eudiometro è stata alimentata imponendo il rapporto in solidi volatili tra inoculo e substrato e ricavando il carico organico volumetrico conseguente. Le quantità in grammi introdotte nei batch sono state calcolate in base appunto al carico organico volumetrico in termini di g C.O.D./ l; gli OLR imposti per ciascuna bottiglia sono riportati in tabella a seguire (tabelle riferite a ciascuna prova batch avviata).

Tabella 35 Calcoli start-up I prova di digestione

	V_{miscela}	OL	COD_{letame}	COD_{inoculo}	P_{letame}	P_{inoculo}	C/N	pH
		g COD/l	%	%	%_{peso}	%_{peso}		
Batch 1	0,35	11,72	85	15	60,97%	39,03%	28,29	8,01
Batch 2	0,35	7,91	85	15	61,40%	38,60%	28,49	8,18
Batch 3	0,35	5,60	85	15	61,64%	38,36%	28,61	8,33
Batch 4	0,35	3,23	85	15	61,00%	39,00%	28,31	8,57

La prova iniziale sul substrato bovino è stata condotta utilizzando letame tal quale con la sola aggiunta di una certa quantità di inoculo da digestore anaerobico allo scopo di velocizzare il processo. Queste considerazioni scaturiscono dai valori già ottimi del substrato bovino in quanto a potenzialità per la produzione di biogas.

Come si vede dalla tabella 35 le percentuali in peso delle 4 prove condotte sono molto simili nonostante i carichi di C.O.D. differenti, questo a ragion del fatto che i rapporti percentuali in peso di inoculo e substrato bovino sono state calcolate fissando il carico organico in g C.O.D./l prescelte. In definitiva, i quattro batch monitorati si differenziano esclusivamente per il carico organico, avendo avuto cura di mantenere costante la percentuale in C.O.D. proveniente dai costituenti della miscela, cioè la quota parte di C.O.D. apportata dall'inoculo è stata mantenuta intorno al 15%, quella del refluo intorno all' 85%.

5.5.2 Evoluzione della I prova di digestione in batch

Nel corso dei primi quindici giorni della prima prova di digestione, avviata in gennaio, i risultati evidenziano che il batch 1 e il batch 2 sono in piena fase di digestione, la differenza è netta infatti andando a controllare le produzioni volumetriche degli altri due carichi messi a digerire di gran lunga. Nel corso del primo mese della prima prova di digestione, avviata in gennaio, come detto in precedenza, le analisi condotte e i volumi prodotti denotano che il batch 1 (11,72 g COD/ l) e il batch 2 (7,91 g COD/l) hanno intrapreso le fasi di idrolisi acidogenesi e metanizzazione. In termini di carico organico, il primo batch (11,72 g COD/ l) ha subito una riduzione del carico organico iniziale del 22,8%. La prova è stata inoltrata nel mese di gennaio e condotta per tutti e quattro i batch per 35 giorni, solo il primo batch è destinato a tempi di digestione superiori.

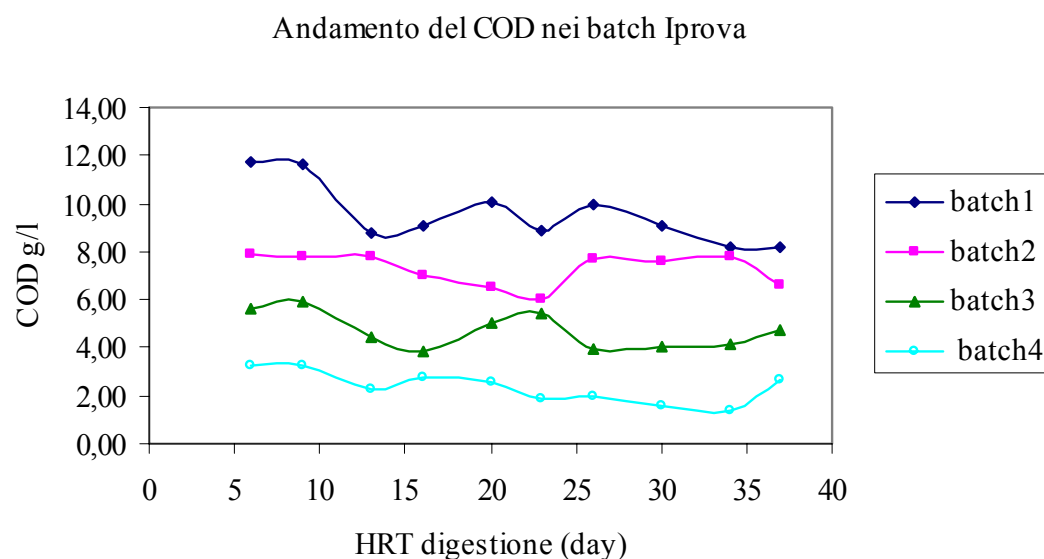


Figura 96 Variazione del carico organico iniziale in funzione del tempo di digestione

Tale risultato risulta evidente se si considera l'evoluzione del C.O.D. in g/l nel corso della prova su tutti e quattro i diversi batch; in parallelo alla misura del C.O.D. si effettua il monitoraggio della fase liquida valutando in particolare l'andamento di Azoto Ammoniacale e i Solfati. Attraverso il controllo giornaliero del pH si è osservato, un'iniziale decremento da 8 a 7 a 6, mentre con il procedere della digestione nelle ultime settimane si è stabilizzato in tutti i batch mediamente sul valore 6,7, ciò a riprova dell'idoneità del substrato bovino (da vacche da latte in fase di produzione) ai fini della produzione di biogas, poiché appunto non è stata necessaria alcuna correzione. Dalle analisi condotte ogni tre giorni, è evidente che l'azoto ammoniacale si mantiene comunque in concentrazioni di gran lunga inferiore alla soglia limite di inibizione (da letteratura 2000-3500 mg/l) - fa eccezione una diminuzione di azoto teoricamente giustificabile come richiesta d'azoto da parte della biomassa (0,12 g N/ g VSS).

L'azoto ammoniacale si mantiene comunque in concentrazioni di gran lunga inferiore alla soglia di tollerabilità. Nei grafici di seguito è descritta l'evoluzione d'azoto totale e azoto ammoniacale in funzione del tempo di digestione, nel corso dei primi trenta giorni di sperimentazione avviata il 17/01/06.

Si consideri che i grafici si riferiscono a 37 giorni di digestione, mentre una sola prova la 1, quella corrispondente al carico $OL = 11,72 \text{ g COD/l}$ è stata mantenuta in digestione fino al 06 marzo per un HRT complessivo di 48 giorni. Come si nota, i grafici successivi presentano oscillazioni notevoli, oscillazioni legate agli errori sistematici commessi nel corso delle misure. In particolare il Total Kjeldal Nitrogen, misurato mediante il metodo per distillazione, presenta punti irregolari che andranno trascurati alla luce della molteplicità di errori commessi nella manualità della misura.

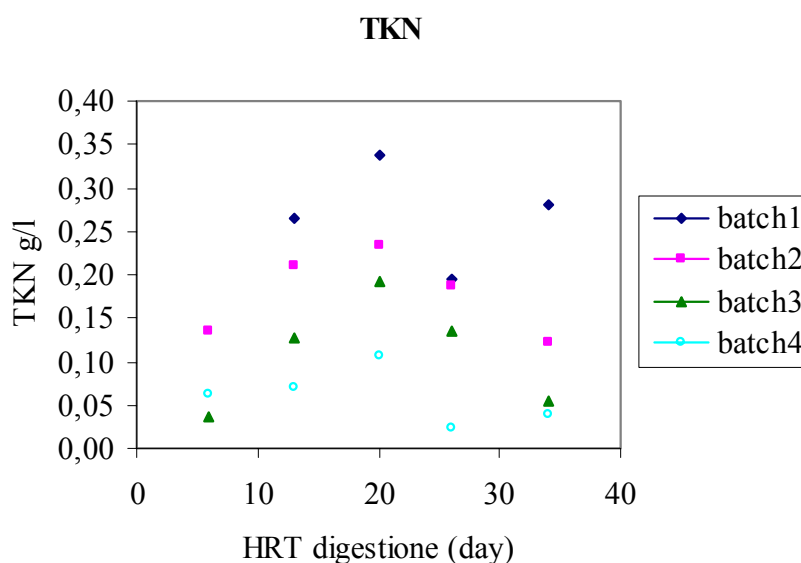


Figura 97 Andamento del TKN

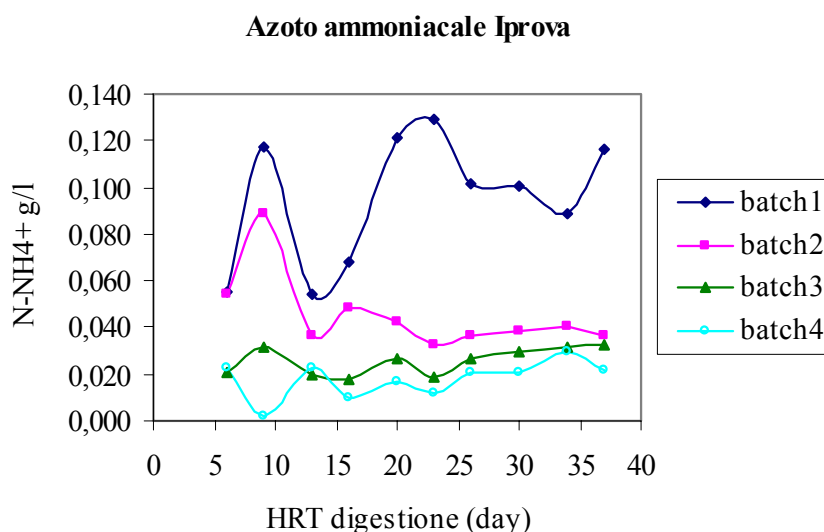


Figura 98 Incremento dell'azoto ammoniacale

Ai fini dell'analisi per la composizione del biogas prodotto, si è reso necessario risalire alla produzione potenziale di solfuri: in particolare, partendo dalla concentrazione di solfati in fase liquida; metodo torbidimetrico e lettura dell'assorbanza a 420 nm, per differenza tra i solfati nei primi campioni e negli ultimi ricaviamo, nell'ipotesi più sfavorevole della totale conversione in H_2S , le ppm in volume potenziali (in 2 settimane, senza alcuna informazione sulla cinetica dei solfato-riduttori dissimilatori, avremmo tra 10÷20 ppm di H_2S).

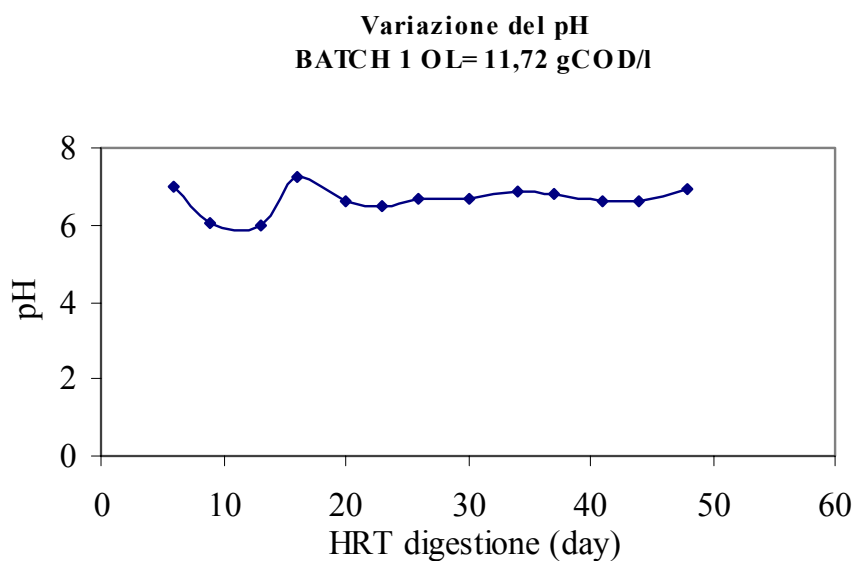
Nel campione 1 (in totale 10 campionamenti di gas) osserviamo il passaggio dalla concentrazione di solfati del 26/01/06 pari a 1,24 mg/l, agli 0,89 mg/l presenti nel campione in fase liquida dopo una settimana il 2/02/06, il che tradotto ,prima in mg di zolfo e quindi in ppm (in volume), di H_2S si traduce nella scomparsa di 9 ppm, potenzialmente presenti nella fase gassosa.

Oltre ai grafici, i cui andamenti irregolari rispecchiano sia gli errori connessi al metodo di misura del COD sia le somiglianze nell'evoluzione dei batch in produzione, si ritiene opportuno uno sguardo alle percentuali di rimozione ottenuta in termini di COD, e alle corrispettive produzioni di biogas, tenendo conto delle condizioni al contorno cioè temperatura ambientale e pressione nella camera.

Risultati digestione a 48 giorni del carico OL 11,72 g/COD l

Il primo parametro monitorato accuratamente è stato il pH onde evitare la discesa di quest'ultimo sotto valori compromettenti per la biomassa metanigena.

Figura 99 Andamento del pH nel corso della digestione



In ordine di importanza vengono riportati i seguenti andamenti per monitorare il processo. Come si vede i solidi volatili seguono un buon andamento che evidenzia una progressiva scomparsa di materia organica, l'andamento del COD non è regolare allo stesso modo poiché soggetto all'errore legato al fatto che il COD andrebbe fatto di regola almeno in tris su ogni campione.

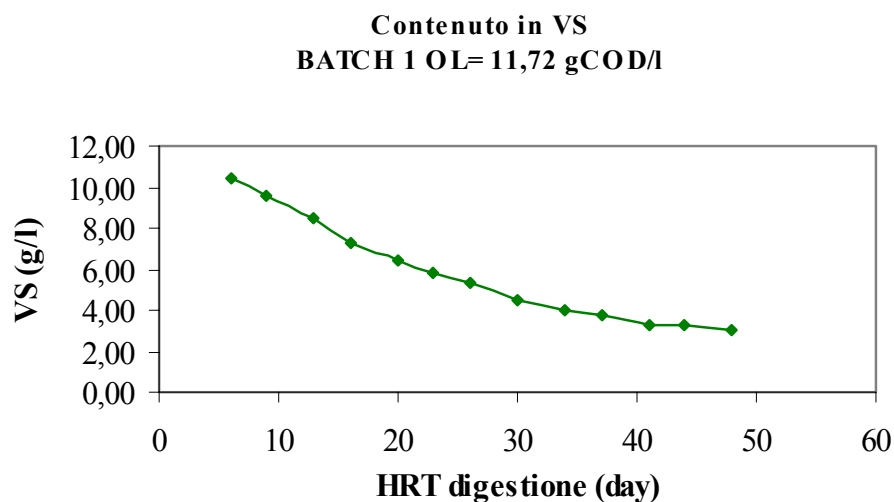


Figura 100 DISTRUZIONE DEI VS

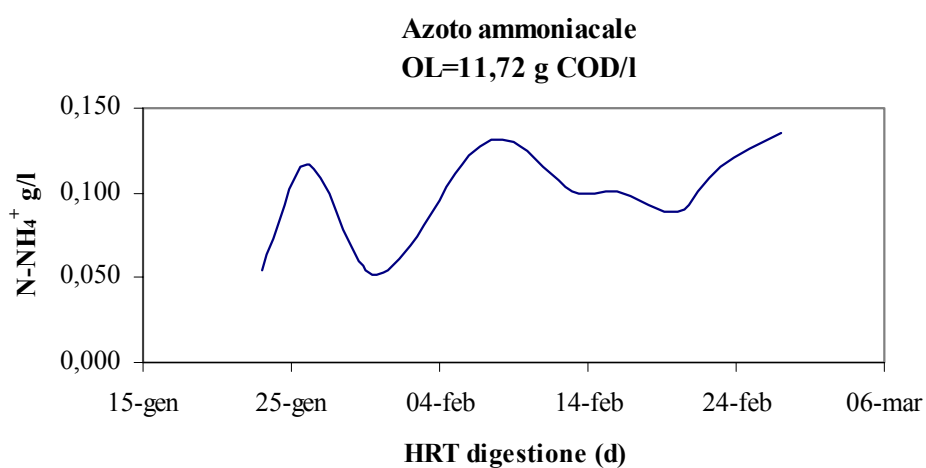


Figura 101 Azoto ammoniacale nel batch I OL=11,72 g COD/l

E' opportuno comunque soffermarsi sul rendimento dei carichi organici più produttivi; incominciamo appunto dal batch 1 corrispondente al carico più elevato (OL= 11,72 g COD/ l), ricordando in proposito che tra batch ed eudiometro di tale carico i prelievi di biogas sono stati effettuati nei medesimi giorni, dimostrando il parallelismo delle due prove.

Di seguito riportiamo diversi grafici indicativi sull'evolversi del processo, incominciando la serie grafica appunto dal carico più alto batch 1.

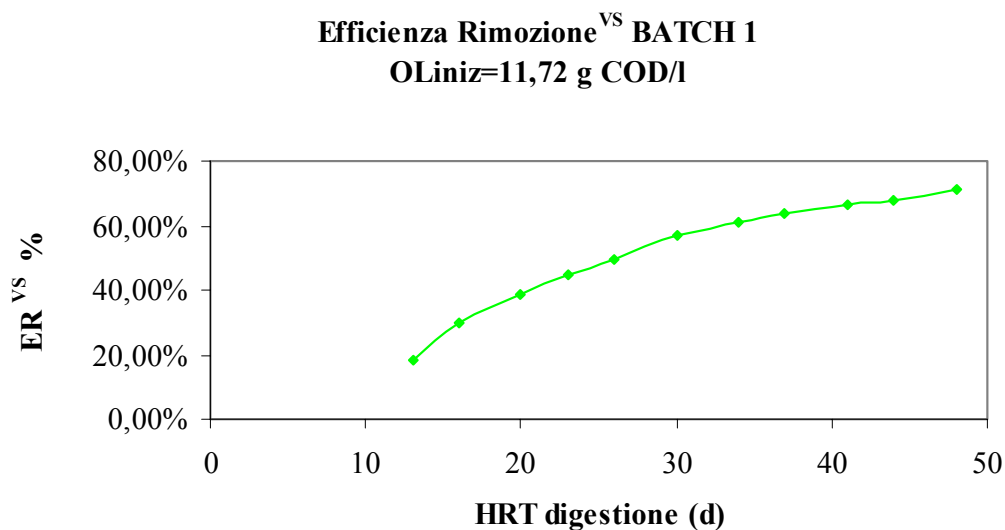


Figura 102 Efficienza rimozione dei solidi volatili, espressa in % nel corso, della digestione

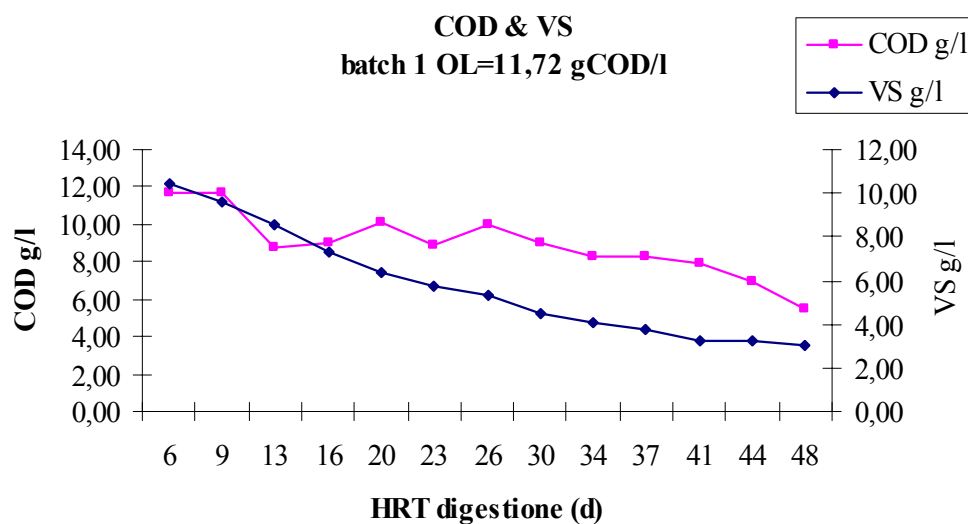


Figura 103 Confronto tra COD e SV nel corso della digestione

Com'è ci si aspetta, l'efficienza di rimozione aumenta progressivamente nel tempo. Ai fini però della comprensione della prova condotta è utile anche visualizzare il tasso di produzione di biogas in funzione dei solidi volatili ridotti; oltre alla riduzione

dei VS è importante osservare la produzione di biogas in funzione dei grammi di COD consumati nel corso del processo.

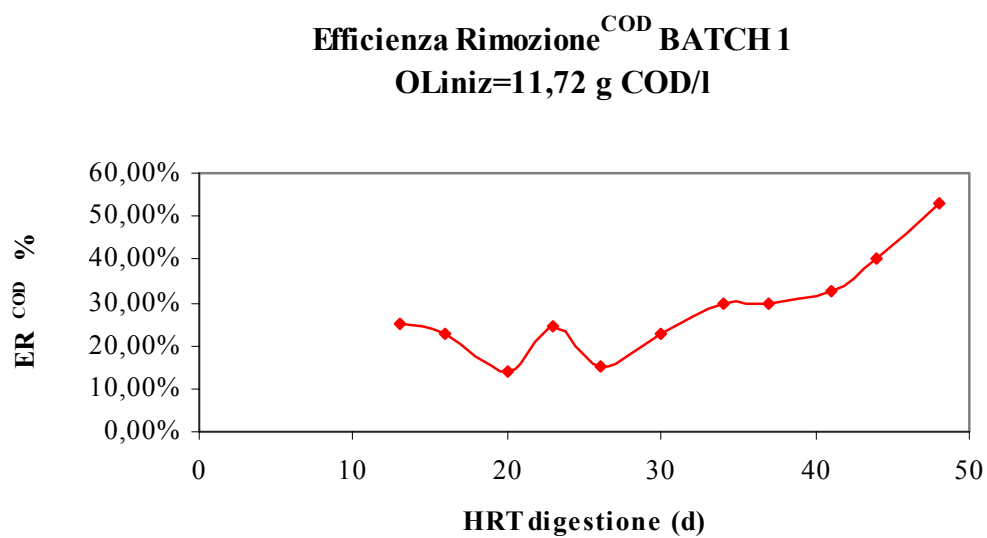


Figura 104 Efficienza di rimozione della sostanza organica come COD, espressa in percentuale

5.5.3 Produzione e composizione del biogas- I prova

Nel corso della prima digestione solo due carichi hanno mostrato, attraverso gli eudiometri, una effettiva produzione di biogas.

Nel corso della prova di digestione dei batch di substrato bovino identificati con 1gas, 2 gas 3gas 4gas e rispettivamente corrispondenti ai carichi organici in g COD / l (11,72-7,91- 5,60 -3,23 g COD/ l), sono stati registrati i volumi di gas prodotto sin dal 17/01/06 mediante l'eudiometro.

I prelievi per i campioni di gas, sono eseguiti dagli eudiometri ogni 100÷250 ml prodotti, mentre i batch corrispondenti a duplicati vanno mantenuti a pressioni di sicurezza di 1,050 bar, per cui si preleva per pressioni di 1,2-1,5 in modo da consentire il lavaggio della vials con lo stesso gas campionato (in ogni caso le vials vengono flussate prima con N₂ e contestualmente al prelievo si riflussano con il gas stesso).

Oltre a diagrammare i volumi cumulati (figura 106), è utile rappresentare graficamente l'andamento della pressione nei batch che evidenziano gli sporadici cali di pressione dovuti a perdite. Nel grafico i picchi corrispondono agli incrementi di pressione, tanto elevati da aver costretto chi scrive a prelevare il gas prodotto.

Si ricorda infatti che, per mantenere le condizioni di sicurezza della prova, le bottiglie sono state fatte sfiatare all'incirca ogni tre giorni mantenendo in questo modo una pressione cautelativa di 1,050 bar.

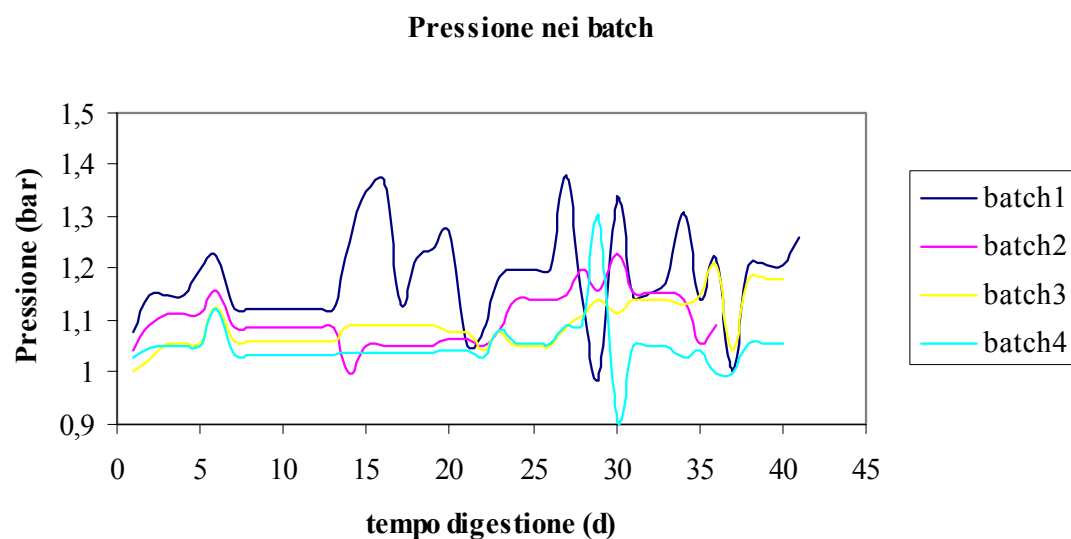


Figura 105 Diagramma delle pressioni misurate sui duplicati nel corso della digestione

Nel corso dei primi dieci giorni di digestione si è osservata una debole produzione di biogas, considerata poco rilevante in quanto inferiore ai 50 ml.

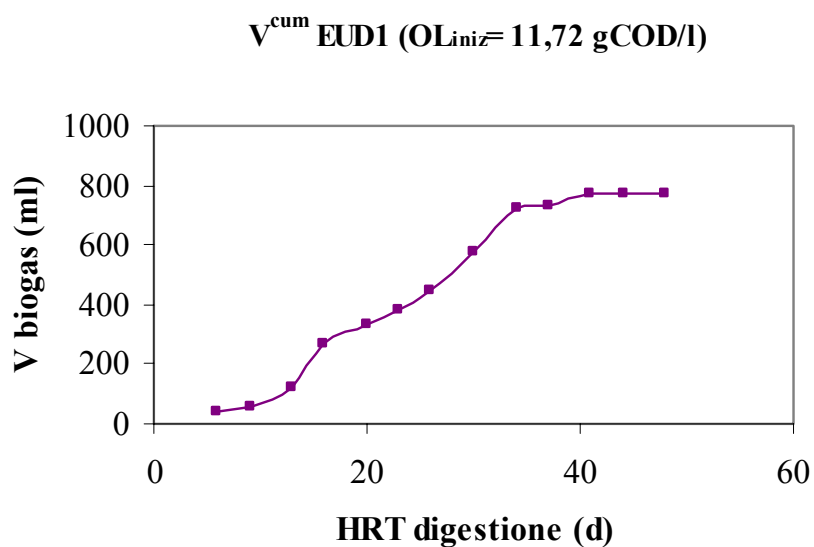


Figura 106 Volume cumulato di biogas del carico I ($OL = 11,72 \text{ gCOD/l}$).

Come risulta dall'osservazione del grafico precedente, in un tempo di digestione complessivo pari a 48 giorni si è riscontrata una produzione di biogas (cumulata) pari a circa 800 ml.

Uno dei batch a minor carico organico, il 3gas, a circa 35 giorni di digestione non ha superato la soglia dei 20 ml cumulati; emerge da ciò che, escludendo la possibilità di inibizione dei metanigeni dovuta al carico e al pH, il processo di anaerobiosi non si è instaurato. Il batch 4, anche per problemi di tenuta, ha prodotto fino a un massimo di 80 ml per poi subire una graduale diminuzione nel tempo. Buone produzioni si riscontrano nell'eudiometro corrispondente al carico più alto (11,72 g COD/l): i prelievi eseguiti direttamente dall'eudiometro ammontano a 5 (4 eseguiti in vials e 1 in sacca tedlar), e parallelamente sul duplicato del batch sono stati effettuati i medesimi 5 prelievi in vials. Infatti per tutta la durata di tale prima prova di digestione sono state prevalentemente usate le classiche vials da 12,15 ml preventivamente flussate. Il grafico di figura 108 è stato costruito per avere una visione in parallelo di quanto è accaduto nel corso della prova nel batch e nell'eudiometro contenenti la miscela del medesimo carico.

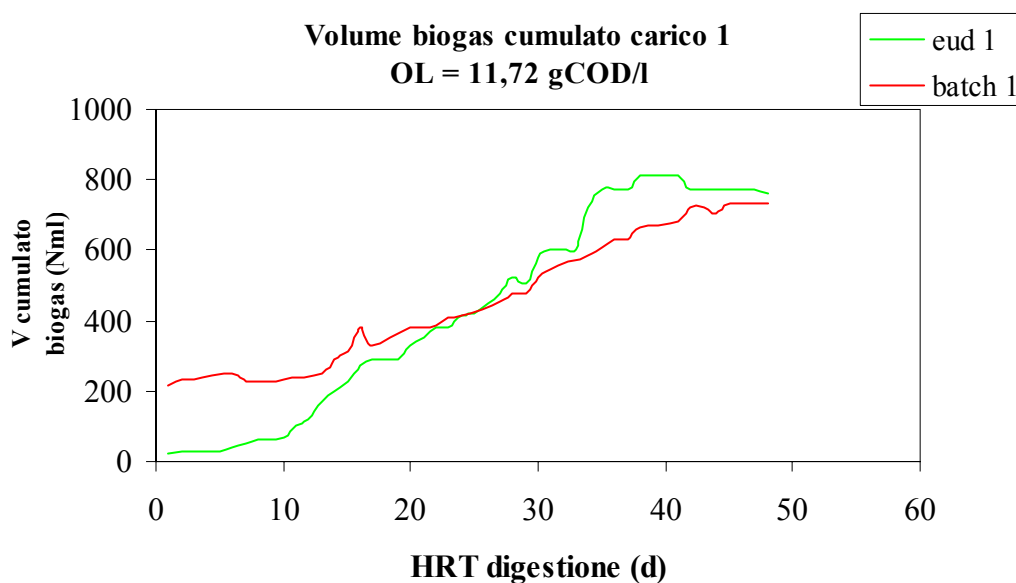


Figura 107 Volume cumulati nel batch e nell'eudiometro del carico I (OL= 11,72 gCOD/l)

Si è infatti voluto controllare l'andamento delle produzioni di biogas prodotto nel batch rispetto all'eudiometro. Nel batch si è provveduto a cumulare tenendo conto non solo dei prelievi di gas (prelievi standardizzati ogni qualvolta la pressione eccedeva una certa soglia, fra 1,2 ÷ 1,3 bar) quanto anche di tutte le volte che si è aperta la chiave sull'uscita inferiore del batch per effettuare il campionamento dei digeriti pro COD ecc.

Nell'eudiometro, invece, la produzione di biogas cumulata è stata calcolata facendo sfiatare ogni volta l'apparato in corrispondenza di un volume massimo di accumulo la cui soglia di sicurezza è stata fissata intorno ai 250 ml.

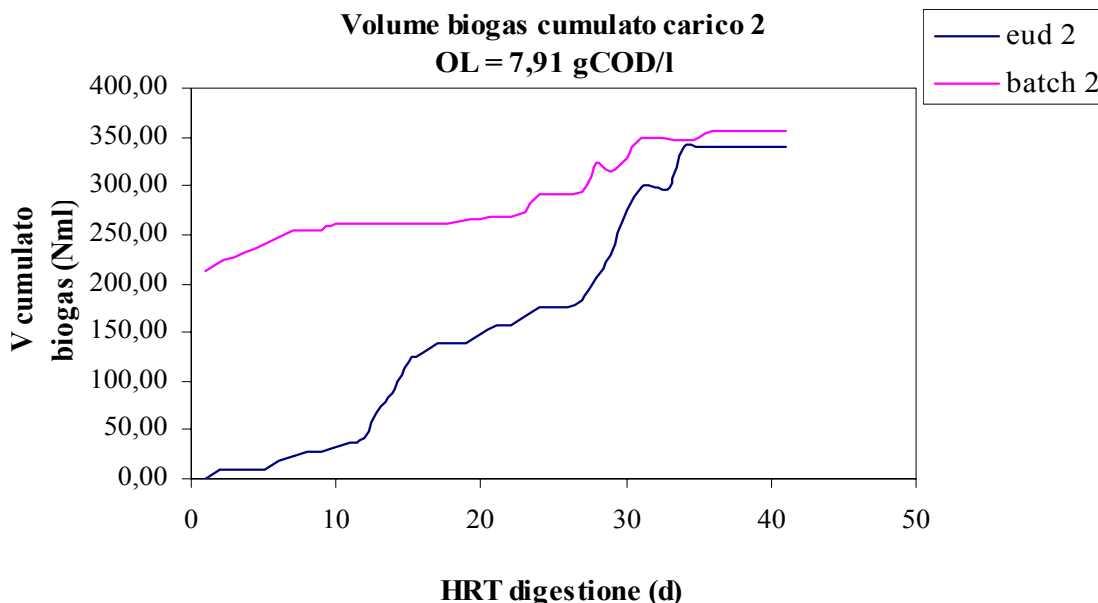


Figura 108 Biogas cumulato prodotto dal batch II: confronto tra batch e audiometro

Andando a confrontare le produzioni del primo carico in digestione con il carico immediatamente successivo pari a 7,91 g COD/l, è evidente una produzione nettamente inferiore per non dire praticamente nulla, infatti numericamente è stato possibile eseguire solo tre prelievi tutti dall'eudiometro in vials. In termini di normal litri di biogas è evidente il dislivello esistente tra le due prove, il carico corrispondente a 11,72 g COD/l è arrivato, in media tra eudiometro e batch, a una produzione (sempre considerando il cumulato) di circa 800 ml; il carico immediatamente inferiore ha raggiunto in media una produzione cumulata pari a circa 400 Nml. Come si deduce dalle figure 109 e 110, il batch avente carico superiore ha prodotto una quantità di biogas all'incirca pari al doppio rispetto al carico inferiore. Per quanto riguarda gli altri due carichi, rispettivamente, 5,68 e 3,23 g COD/l, non si riscontra alcuna produzione di biogas.

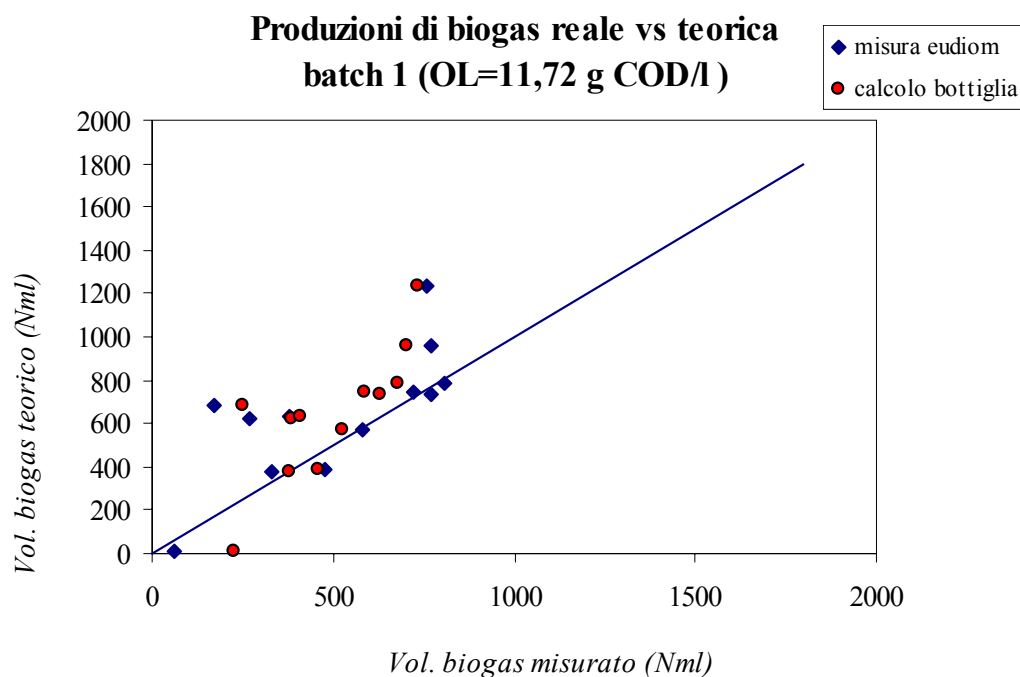


Figura 109 Confronto tra la produzione teorica di biogas e quella reale

La produzione teorica di biogas, in Nml, è stata calcolata secondo il calcolo stechiometrico passando dall'ossigeno consumato ai grammi equivalenti di carbonio consumati.

Se la produzione reale seguisse quella teorica i punti dovrebbero stare sulla retta a 45°. Come si evince dai grafici, per quello che riguarda entrambi i carichi, purtroppo non c'è grande riscontro tra reale e teorico. Tale situazione è frutto di eventuali, e dunque ora certe, perdite nei collegamenti tra la colonna dell'eudiometro e la bottiglia di pyrex ove la miscela è in digestione, altra ragione dell'incongruenza tra produzione teorica e produzione reale potrebbero essere gli errori commessi nella misura del C.O.D.

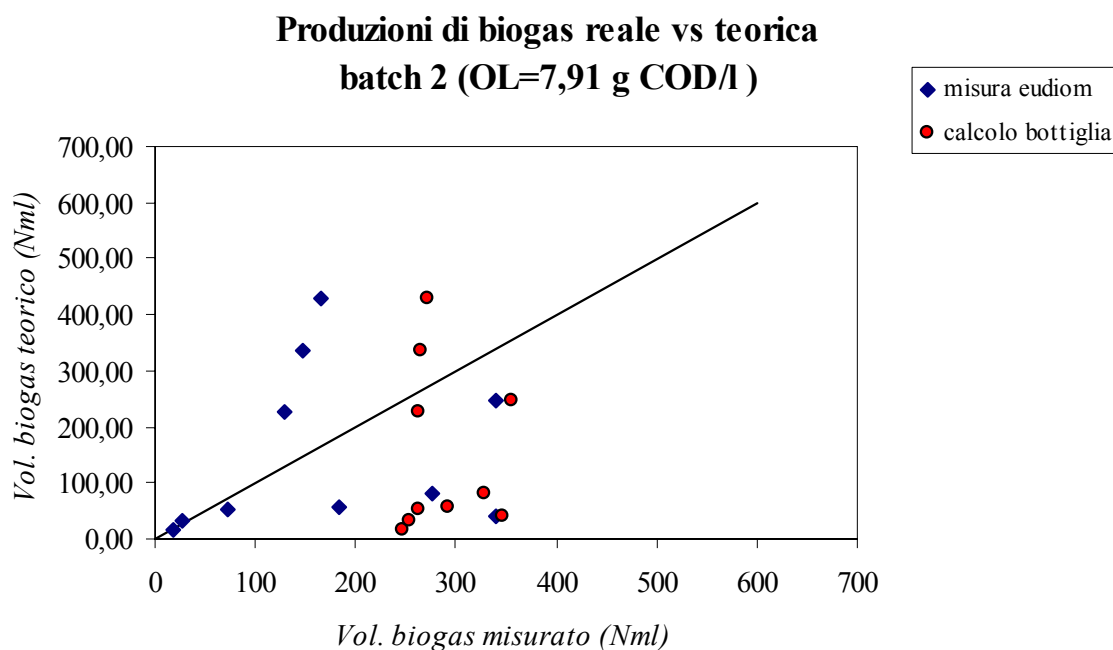


Figura 110 Confronto tra la produzione teorica di biogas e quella reale

Si deduce comunque da questa prima prova di digestione, che i batch 3 e 4 non hanno consentito alcun prelievo, non tanto per fattori inibenti legati al processo, quanto per problemi di perdite e cattiva tenuta, legati essenzialmente al raccordo tra eudiometro e batch-cannula e PVC,, per cui nella successiva digestione si procede con collegamento diretto- solo tygon e PVC- in modo da minimizzare le perdite attraverso i collegamenti.

Per quanto riguarda il substrato dalla prima prova emerge avere buone qualità ai fini della digestione anaerobica per la produzione di biogas, non è stato operato alcun condizionamento né sul pH né sul rapporto C/N.

Le considerazioni d'obbligo sui carichi organici prescelti; è che alla luce dei risultati ottenuti nella digestione di 41 giorni, i carichi dei batch 1 e 2, rispettivamente 11,7 e 7,9 g COD/l, hanno evidenziato buone riduzioni, accompagnate da soddisfacenti produzioni di biogas. In merito da notare è la differenza in volumi cumulati, il batch1 (OLiniz g COD / l =11,7) ha prodotto al 41 giorno di digestione 770 ml (dato da ascrivere naturalmente al solo eudiometro), mentre il batch2 (OLiniz g COD / l =7,9) è arrivato al volume massimo di 250 ml, circa 1/3 del cumulato del batch1.

In base a tali risultati, si è scelto di proseguire la digestione del batch 1 fino a 50 giorni per osservare l'eventuale riduzione del COD, mentre si iniziano due nuove prove

cercando di sfruttare la correlazione carico- produzione, aumentando dunque i carichi fino a 30 e 35 g COD/l.

5.5.4 Idrogeno solforato nel biogas

In merito al problema della presenza di idrogeno solforato nel biogas, dalla variazione della concentrazione di solfati presenti nella fase liquida si è dedotta la potenziale produzione di H_2S .

Nel campione 1 della prima prova di digestione (in totale 10 campionamenti di gas) osserviamo il passaggio dalla concentrazione di solfati del 26/01/06 pari a 1,24 mg/l, agli 0,89 mg/l presenti nel campione in fase liquida dopo una settimana il 2/02/06, il che tradotto ,prima in mg di zolfo e quindi in ppm (in volume), di H_2S si traduce nella scomparsa di 9 ppm, potenzialmente presenti nella fase gassosa.

Per avere una idea della concentrazione di idrogeno solforato, si sarebbe dovuto in realtà utilizzare un cromatografo dotato di apposita colonna per l' H_2S , per sopperire si è utilizzata questa analisi torbidimetrica a cui si è aggiunta la conoscenza della soglia di tolleranza del detector del cromatografo, per l'appunto 10 ppm.

5.5.6 Struttura della II prova di digestione in batch

Il vantaggio nell'avvio della seconda prova di digestione nasce dall'esperienza accumulata nel corso della prima prova.

In primis sono state effettuate tutte le modifiche necessarie all'apparato sperimentale; in particolare migliorie sono state apportate ai fini della tenuta dei collegamenti fra batch ed eudiometri, come sostituire le parti in vetro del collegamento con raccordi in tygon.

La prova si è svolta come in precedenza in campo mesofilo, con temperatura questa volta di poco superiore rispetto la precedente prova e variabile tra $39 \div 41$ °C.

La peculiarità di questa prova seconda sperimentazione è quella di aver aumentato i carichi organici; tale scelta è stata compiuta alla luce dei risultati della I prova di digestione da cui è emersa una certa correlazione tra produzione di biogas e carico organico.

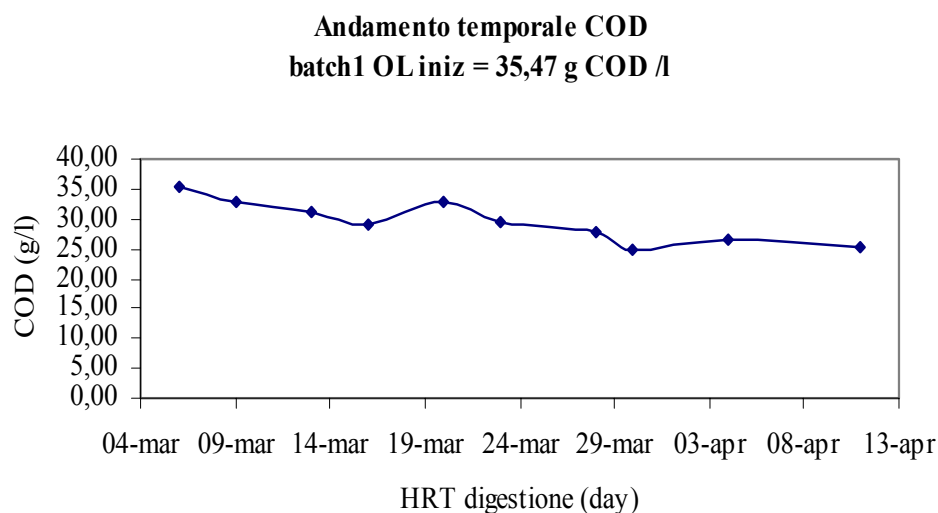


Figura 111 Andamento del C.O.D.

Per un certo periodo, comunque, si è mantenuto in digestione il batch 1 della prova di gennaio, in modo da stabilire se l'aumento del tempo di digestione rispecchia una ulteriore riduzione progressiva del C.O.D. (già ridotto del 29%).

Sono stati avviati nuovamente i batch denominati 2 e 3; il primo batch il 2 ha il carico organico più alto in assoluto pari a 35 g C.O.D./l, mentre il batch 3 si differenzia per il carico di 30 g C.O.D./l. Anche nel caso di questa seconda prova di digestione si è ricorsi all'ausilio di un inoculo, questa volta però la biomassa già acclimatata è quella proveniente dai digeriti dei batch in digestione nella prima prova.

In tabella descriviamo brevemente le sostanziali differenze in termini di carico e inoculo tra i diversi batch messi a digerire.

SUBSTRATO	COD g/L	N Tot g/L	N-NH ₄ ⁺ g/L	NH ₄ /N _{tot} %	pH	TS %	VS % dei tot	C/N	Densità kg/l
Letame Bovino	104,77	1,5	0,530	35,33	7	13,00%	94%	26,19	0,723
Inoculo (batch2 disconnesso)	7,81	0,123	0,037	29,83	7	1,4%	88,1%	23,74	1

Tabella 36 Caratteristiche del substrato in ingresso

II PROVA	V _{miscela}	OL	OL tot	OL ^{tot} _{letame}	OL ^{tot} _{inoc}	V _{letame}	V _{inoc}	C/N	pH	% letame	% inoculo
		g COD/l	g COD	g COD	g COD	l	l			% peso	% peso
BATCH 1 bis*	0,35	35,47	12,42	12,32	0,10	0,118	0,018	29,97	7,41	82,9%	17,1%
BATCH 2 bis	0,35	35,98	12,59	12,32	0,27	0,118	0,035	35,37	7,36	70,8%	29,2%
BATCH 3 bis	0,35	29,66	10,38	10,14	0,24	0,097	0,030	34,95	7,44	70,0%	30,0%
BATCH 4 bis*	0,35	5,88	2,06	2,03	0,03	0,019	0,005	21,92	8,16	73,7%	26,3%

Tabella 37 Composizione della II prova

I carichi più alti rispettivamente 35,47 g COD/l e 35,98 g COD/l dei batch 1 e 2 sono molto simili, l'unica eppur significativa differenza è nella quantità di inoculo aggiunto al substrato; il II carico di 35,98 g COD/l contiene all'incirca il doppio di substrato in termini di percentuale in peso, rispetto alla miscela di cui si è composto il primo batch avente carico di poco inferiore.

5.5.7 Svolgimento della II prova di digestione: evidenze sperimentali

Naturalmente le differenze nell'evoluzione del processo si sono riscontrate proprio in termini di produzione e di messa a regime del processo.

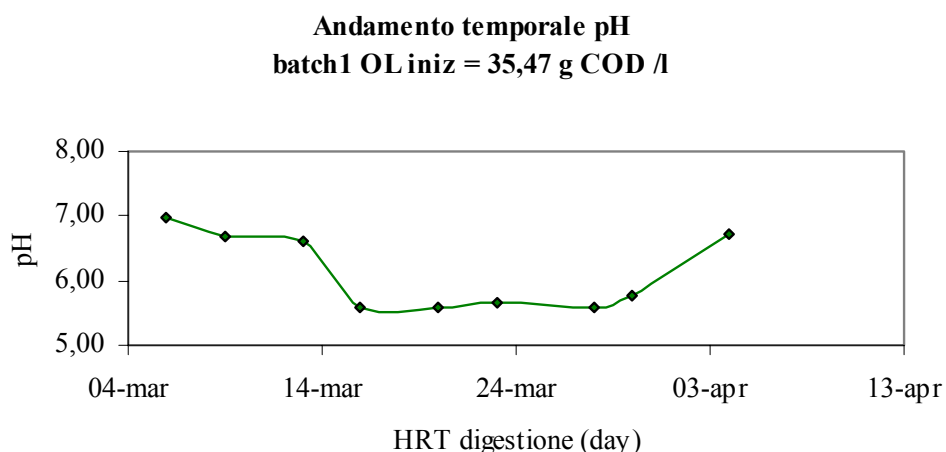


Figura 112 Variazioni del pH del carico I.

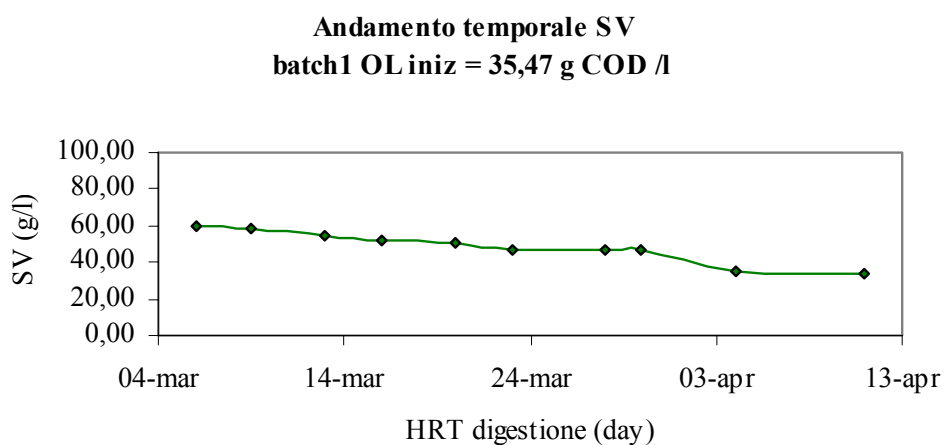


Figura 113 Andamento temporale dei solidi volatili.

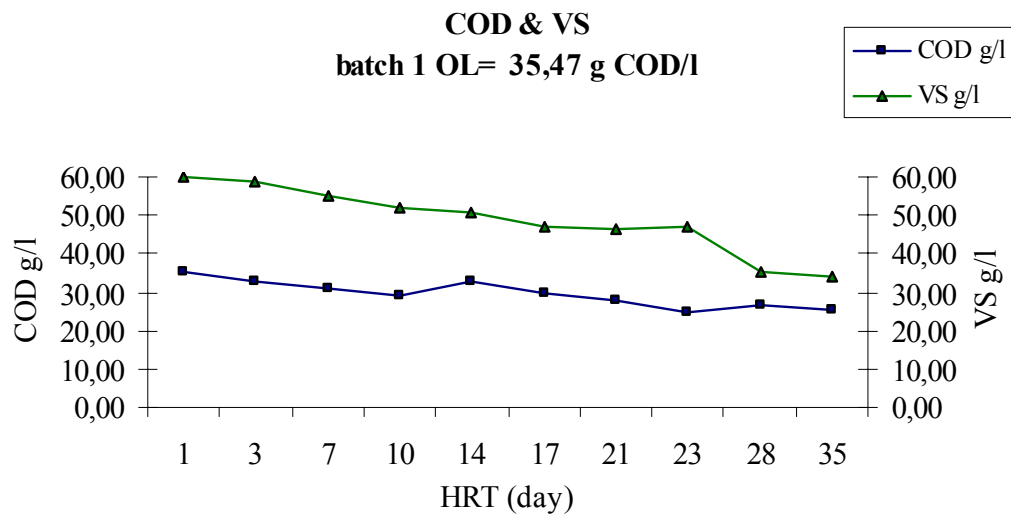


Figura 114 Solidi volatili e COD per il I carico

Dal grafico di figura 115 si evince che si è avuta una riduzione del C.O.D. solo del 30%, in un tempo complessivo di digestione pari a 35 giorni circa; tale riduzione osservata nel carico I non è comparabile con quella del 52% riscontrata dal batch con il carico superiore. Differenze nel corso della prova si sono manifestate nei due batch sia per quello che riguarda l'andamento del pH.

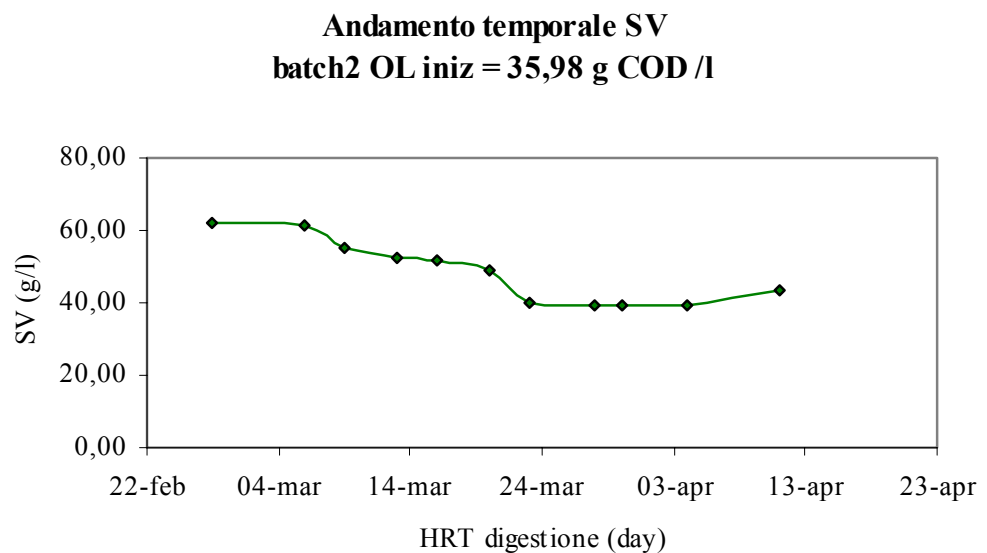


Figura 115 Solidi Volatili nel corso della digestione

Oltre alle differenze marcate in termini di riduzioni di C.O.D., salta agli occhi lo scalino esistente nel grafico di figura 116, ciò rappresenta in termini di grado di evoluzione del processo un buon risultato per la digestione del carico II. Tale riduzione maggiore per il carico II ($OL = 35,98 \text{ g C.O.D./l}$) è sempre e comunque giustificabile se andiamo a pensare alla quantità di inoculo introdotto nel batch per avviare la digestione (ricordiamo in proposito che l'inoculo utilizzato per questa seconda prova di digestione è il digerito residuo proveniente dalla prova precedente in seguito alla disconnessione di batch ed eudiometri).

A riprova di ciò il carico II, ha conseguito dunque una riduzione molto più spinta del I carico, infatti differisce rispetto al primo per il contenuto doppio di inoculo, dunque contiene biomassa in misura superiore; inoltre tale carico ha avuto una evoluzione del pH molto più favorevole allo svolgersi del processo.

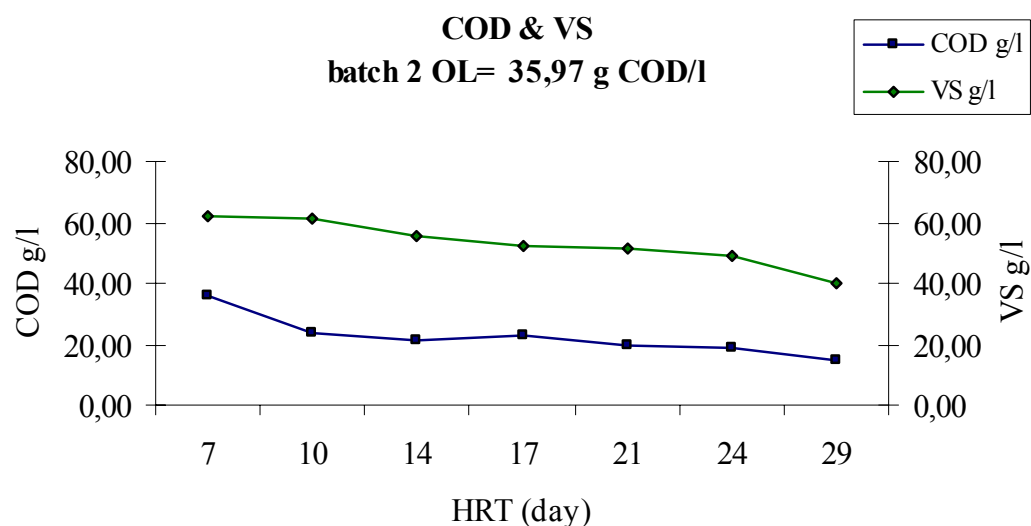


Figura 116 Parallelo tra COD e SV del carico II

Andamento temporale COD
batch2 OL iniz = 35,98 g COD /l

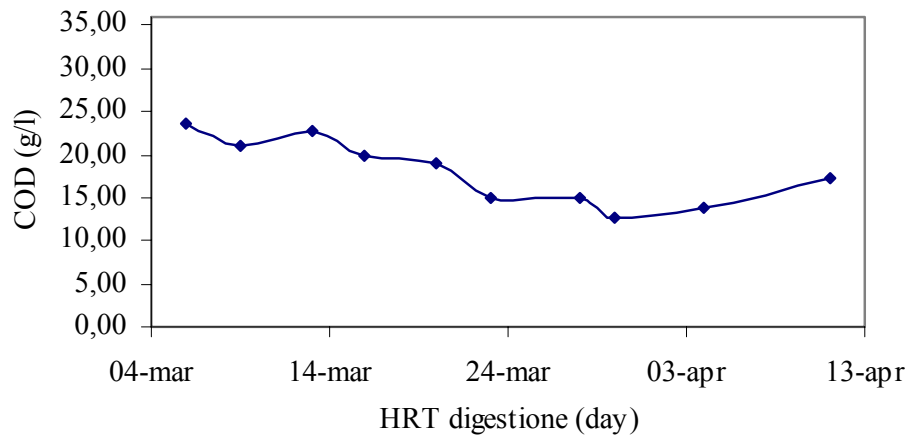


Figura 117 II COD del carico II

A seguire riportiamo l'andamento del pH (figura 119), monitorato costantemente in parallelo alle analisi sul digerito, mediante sonda.

Come si evince dalle buone produzioni di biogas, e dalla riduzione del carico organico, il substrato messo a digerire si presta bene al processo in quanto non è mai stato necessario alcuna correzione del pH.

Andamento temporale pH
batch2 OL iniz = 35,98 g COD /l

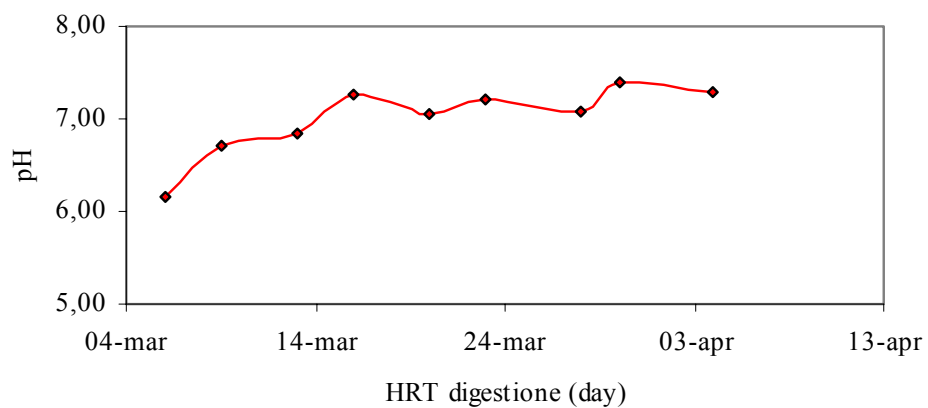


Figura 118 Andamento del pH per il carico II

Riportiamo a seguire gli andamenti corrispondenti ai carichi I e II, grafici da cui si denota la crescita dell'azoto ammoniacale in entrambi i batch, tali aumenti rendono testimonianza ai processi di idrolisi della sostanza organica.

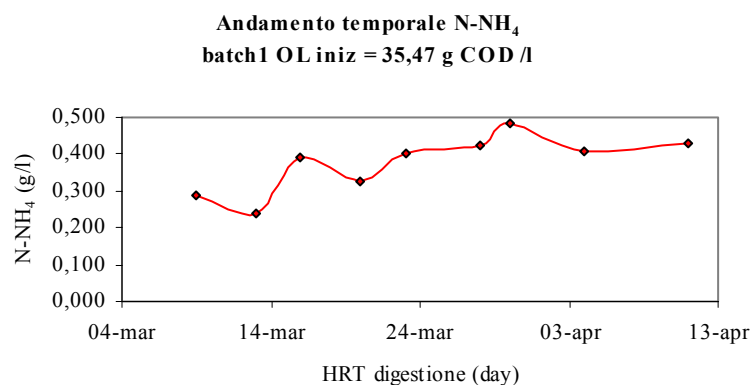


Figura 119 Azoto ammoniacale nel corso del processo per il carico I

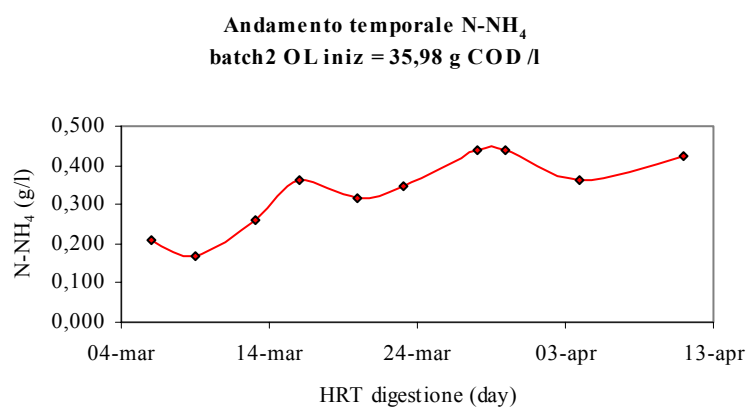


Figura 120 Evoluzione dell' azoto ammoniacale nel carico II

Il terzo carico, di cui si è avviata la digestione contestualmente al batch 2, in un tempo di digestione pari a 45 giorni, ha anch'esso mostrato buone caratteristiche intrinseche ai fin della digestione anaerobica. Di seguito riportiamo gli andamenti temporali delle grandezze misurate nel corso dello svolgimento di tale prova.

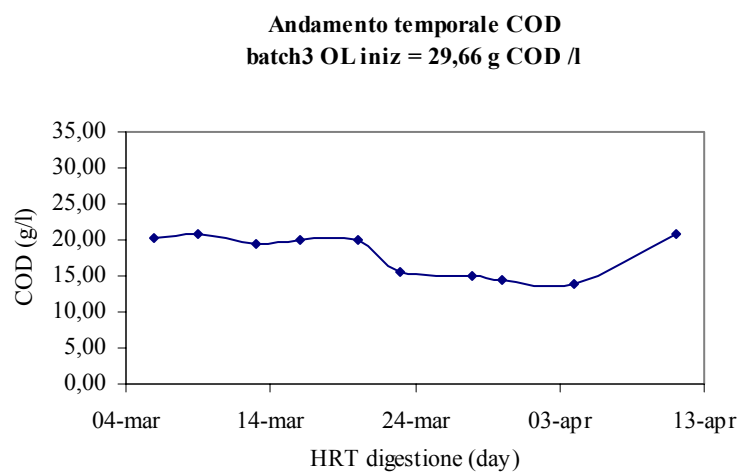


Figura 121 Il COD del terzo carico: evoluzione nel tempo

L'andamento del C.O.D. come riscontrato anche nelle precedenti prove non è regolare come precedentemente descritto causa errori legati al metodo.

In figura 122 è illustrato il percorso temporale dei solidi volatili.

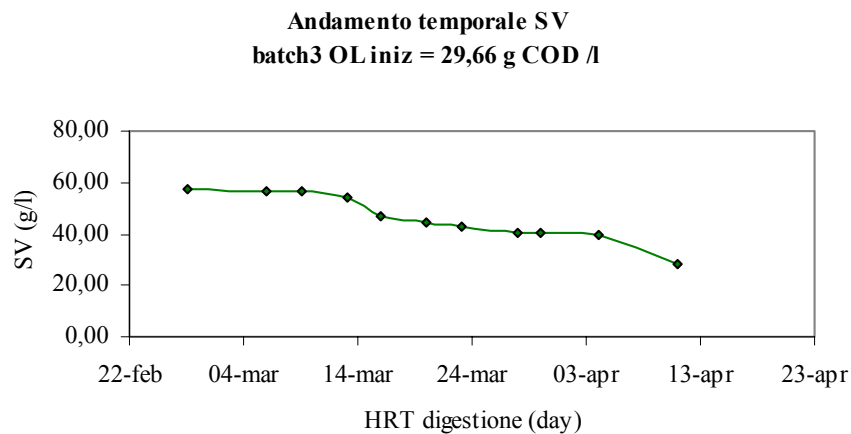


Figura 122 Andamento dei solidi volatili III carico

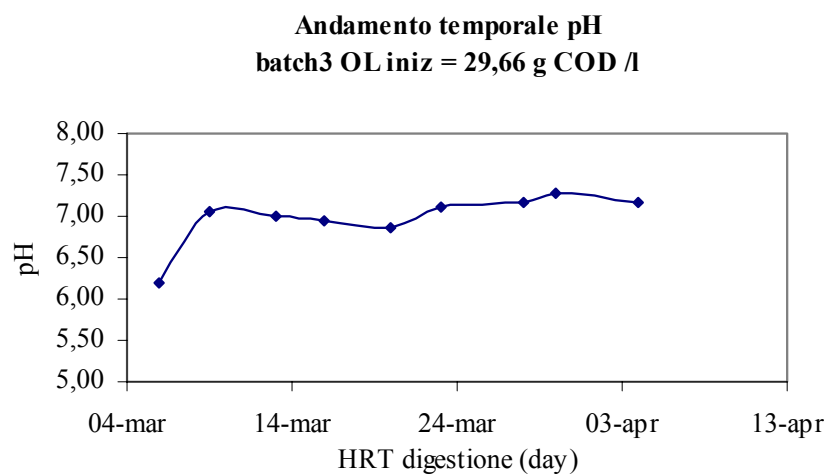


Figura 123 pH nel batch 3.

A seguire l'evoluzione della concentrazione di azoto ammoniacale nel batch corrispondente al carico 29,66 g COD/l.

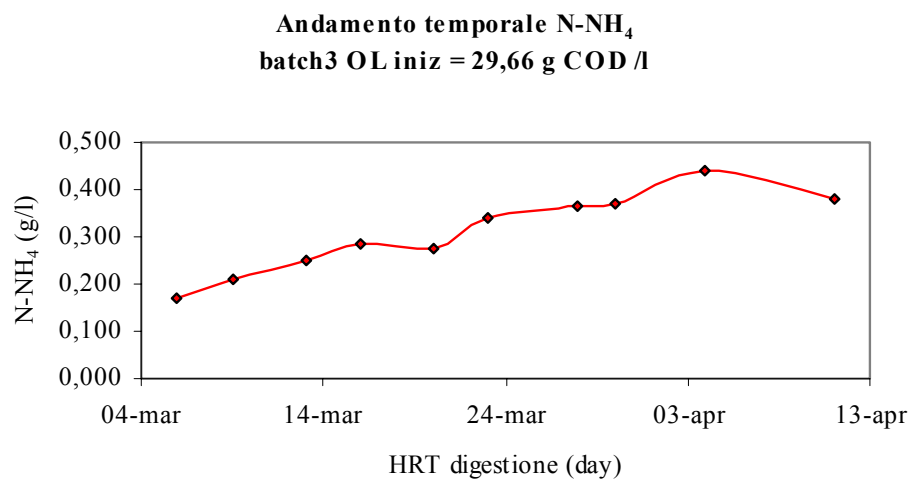


Figura 124 Azoto ammoniacale nel III carico

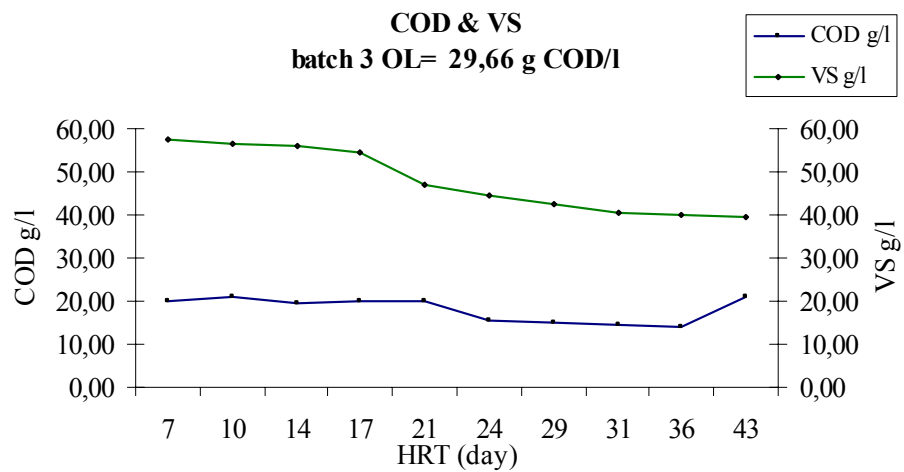


Figura 125 Parallelo della degradazione di COD e SV

Passiamo al IV ed ultimo carico corrispondente a 5,88 g C.O.D./l.

Confrontando la struttura delle due prove di digestione, si nota che un carico, il quarto, è stato mantenuto uguale al carico terzo della prova avviata in precedenza; tutto ciò per capire se la mancata produzione di biogas fosse imputabile alla tenuta dell'apparato sperimentale, una volta esclusa l'inibizione per via del carico, molto basso, e del pH mantenutosi in condizioni accettabile.

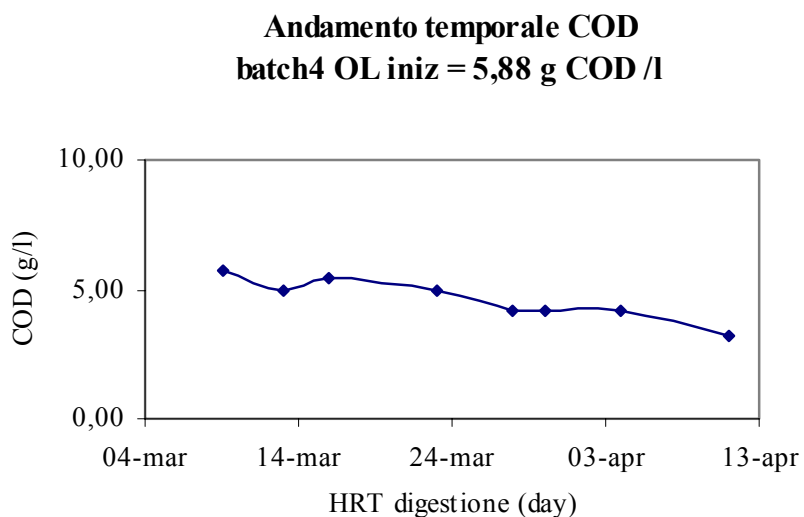


Figura 126 la debolissima riduzione del COD per il IV carico

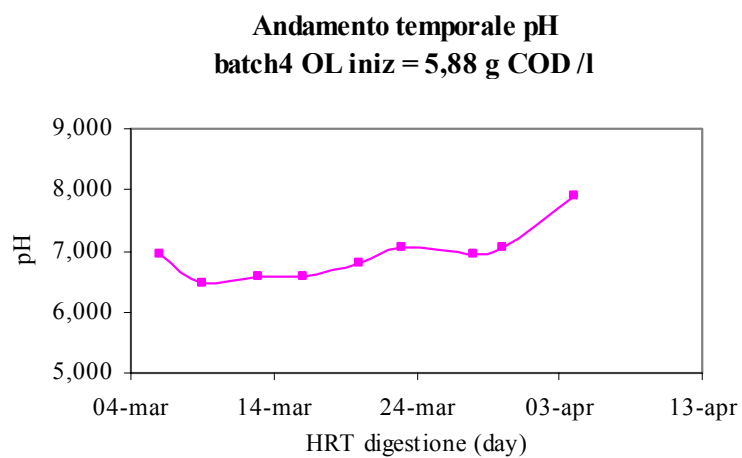
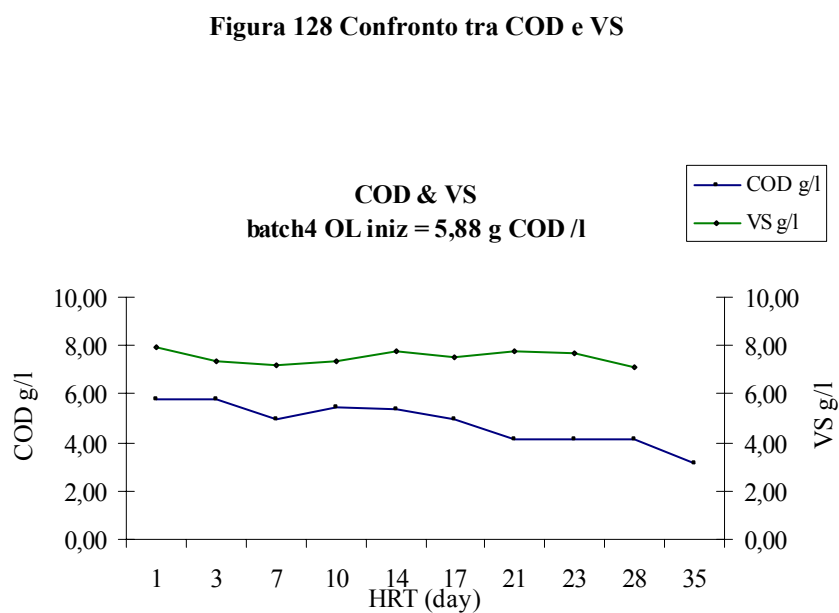


Figura 127 L'evoluzione del pH



Alla distanza di ben 35 giorni di digestione di questa seconda prova e delle migliori assicurate alla tenuta del biogas, si conclude che non avendo osservata alcuna produzione di biogas, probabilmente è proprio il carico troppo basso ad aver cagionato la mancata digestione del carico inserito nel batch.

5.5.8 La cinetica dei batch della II prova

Analogamente a come si è proceduto per la prima prova, si è cercato di ricondurre l'evoluzione dei solidi volatili ad un ordine in termini di cinetica. Come risulta da tutti i diagrammi seguenti il processo sembra seguire una cinetica di ordine 1.

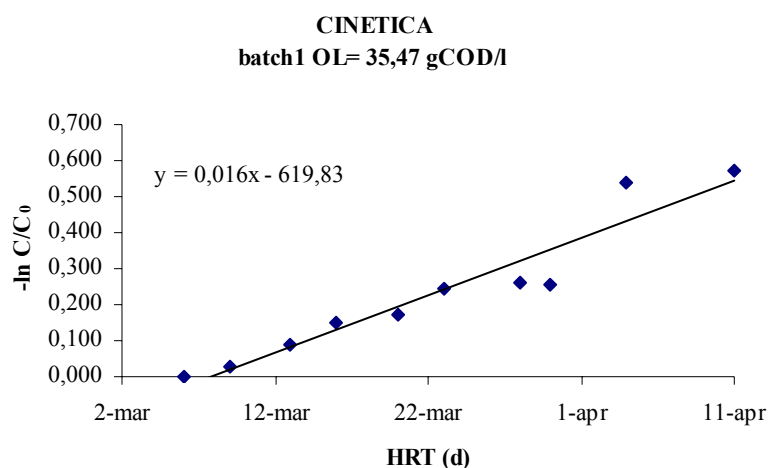


Figura 129 Ordine 1 della cinetica in base ai VS per il I carico

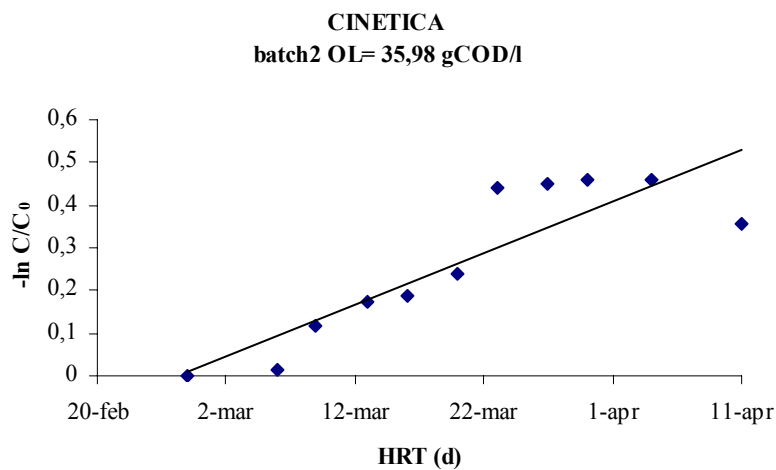


Figura 130 Cinetica dei VS per il II carico

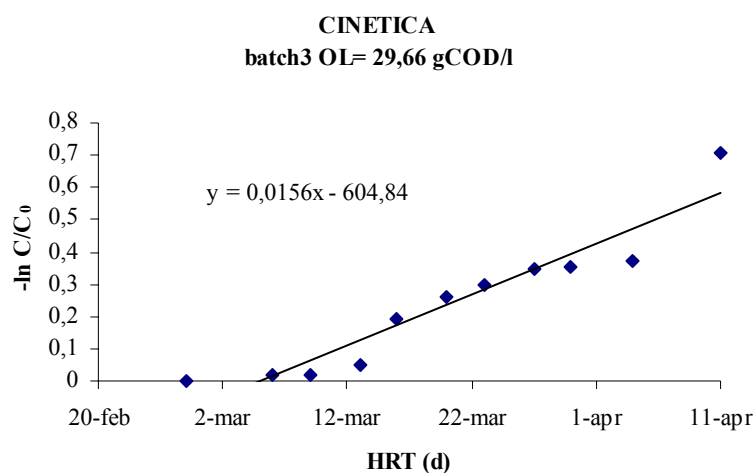


Figura 131 Evoluzione di VS in termini di cinetica.

5.5.9 Volumetria del biogas prodotto nella II digestione

Come già esplicitato, nel corso di questa seconda prova di digestione il batch1 e il batch 2, corrispondenti rispettivamente ai carichi, 35,47 g COD/l e 35,98 g COD/l, avviati a distanza di una settimana l'uno dall'altro, differiscono tra di loro solo per la quantità di biomassa già acclimatata, ossia per l'inoculo utilizzato all'avvio.

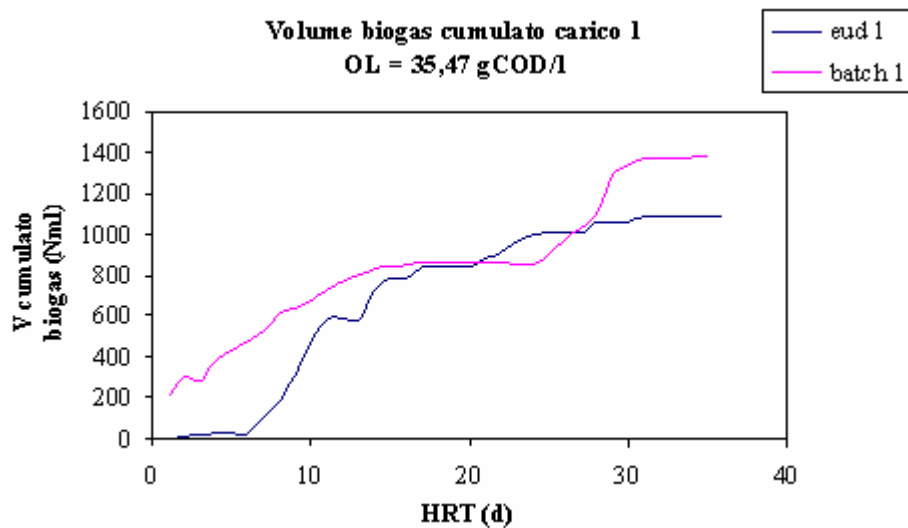


Figura 132 Produzione cumulata di biogas dal carico I

Questa differenza si è manifestata sia in termini di riduzione della sostanza organica sia nella produzione di biogas.

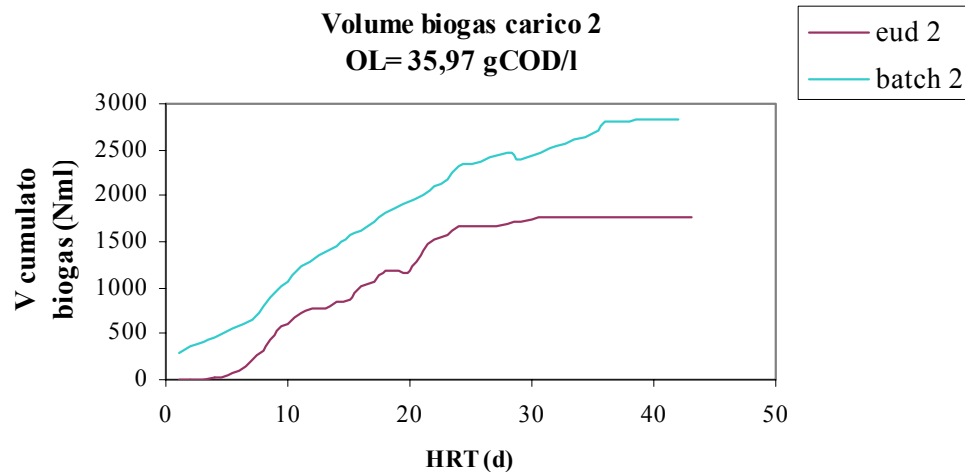


Figura 133 Volume cumulado prodotto dal carico II

Ciascun grafico raffigura la produzione di eudiometro e batch, è evidente che non c'è però del tutto una perfetta corrispondenza, probabilmente una delle cause di ciò può andare a ricercarsi nella cattiva tenuta dei collegamenti tra batch e eudiometro. Infatti in entrambi i grafici seppur riguardanti due batch con storie di digestione differente, è sempre il batch, ovvero la semplice bottiglia in pyrex, a produrre la quantità maggiore di biogas.

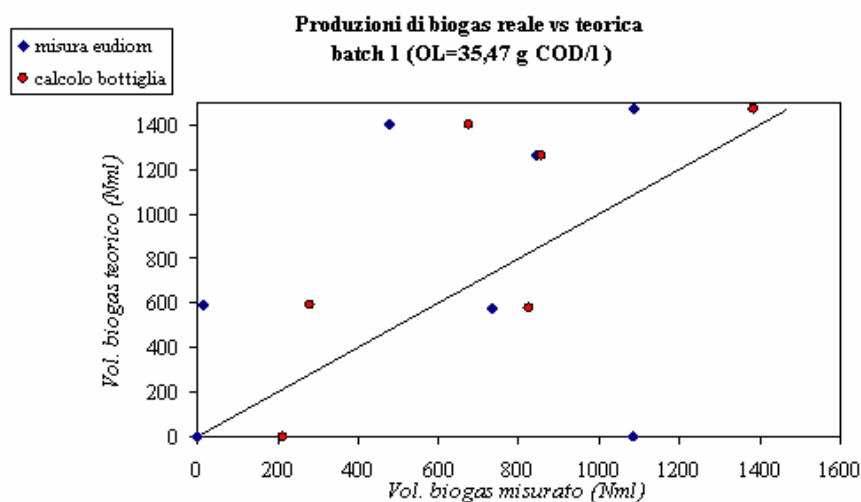


Figura 134 Confronto tra produzione teorica e reale di biogas del carico I

Andando a fare un paragone invece tra le due prove rispondenti ai carichi 35,47 e 35,98 g COD/l, si nota appunto che il carico II (avviato a partire da una quantità doppia di inoculo rispetto al I carico) ha raggiunto una produzione tra i 1500 Nml dell'eudiometro sino ai circa 3000 Nml del batch contro i 1000÷1400 Nml del carico I.

Riportiamo come fatto per la prova precedente, le comparazioni tra produzione

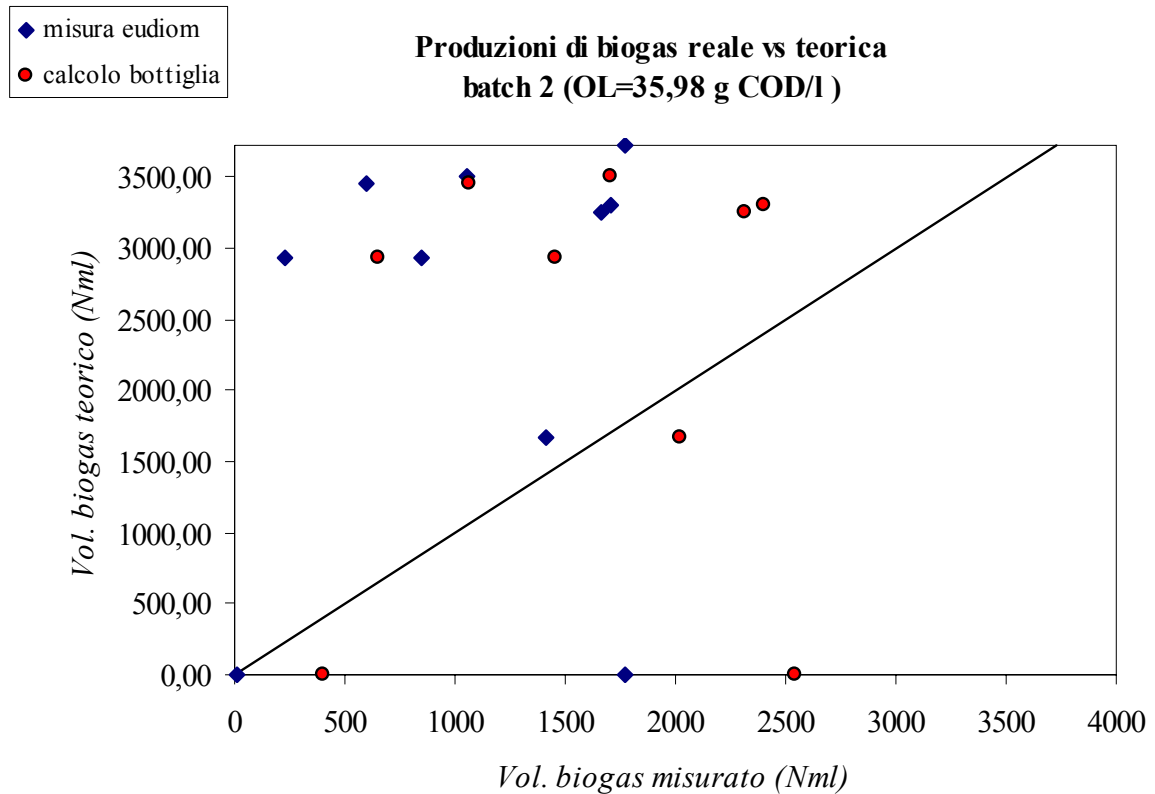


Figura 135 Produzione teorica controproduzione reale di biogas del carico II

teorica e produzione reale su diagrammi per il primo e il secondo carico organico in questione. A differenza della prima prova di digestione, i grafici saranno come evidente meno ricchi in punti, poiché per questioni logistiche si è reso necessario ridurre la frequenza dei prelievi per il COD.

Riportiamo in seguito i medesimi grafici delle produzioni cumulate e i confronti tra produzioni stechiometriche e reali per gli altri due carichi avviati per la II prova di digestione.

Anche nei cumulati del carico 29,66 g COD/l, si nota come i volumi provenienti dalle bottiglie risultano sovrastimati rispetto ai volumi letti e cumulati sull'eudiometro corrispondente.

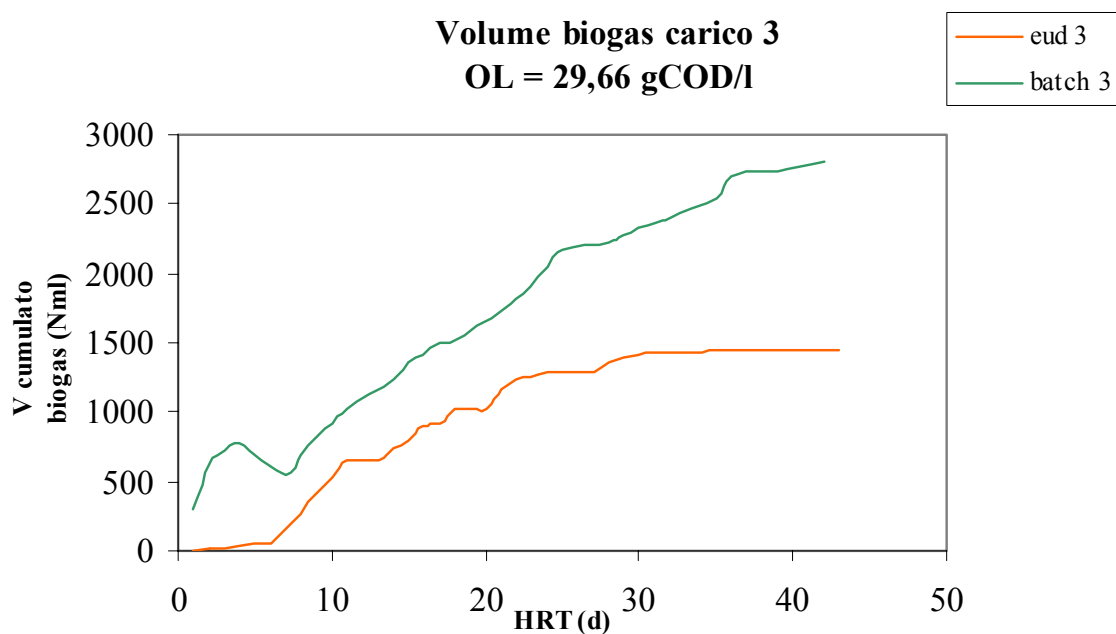


Figura 136 Volumi cumulati di eudiometro e batch del carico III

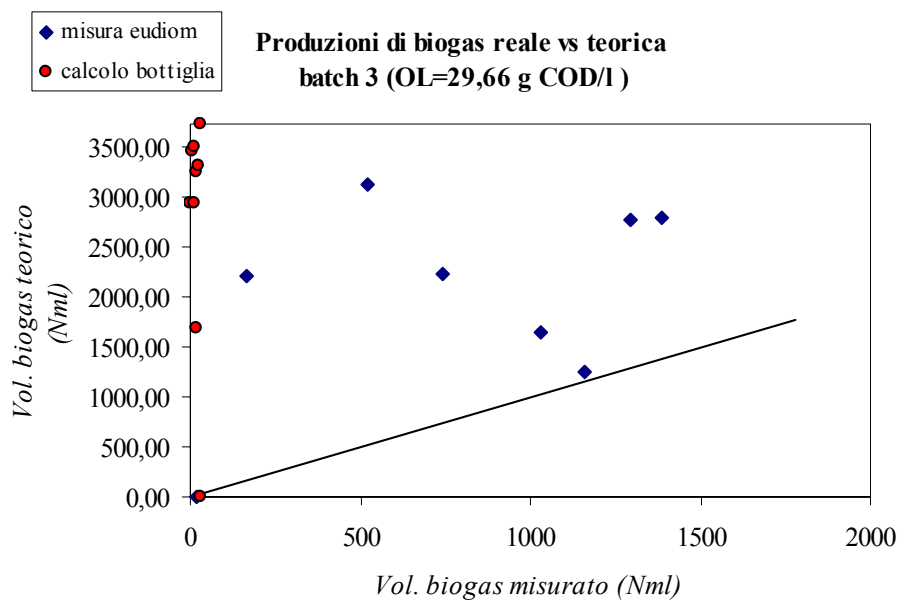


Figura 137 Produzioni teoriche e reali di eudiometro e batch del carico III

Da tali diagrammi si riscontra, e con una certa evidenza, che i punti appartenenti alla produzione reale del batch sono di gran lunga superiori rispetto alle produzioni dell'eudiometro.

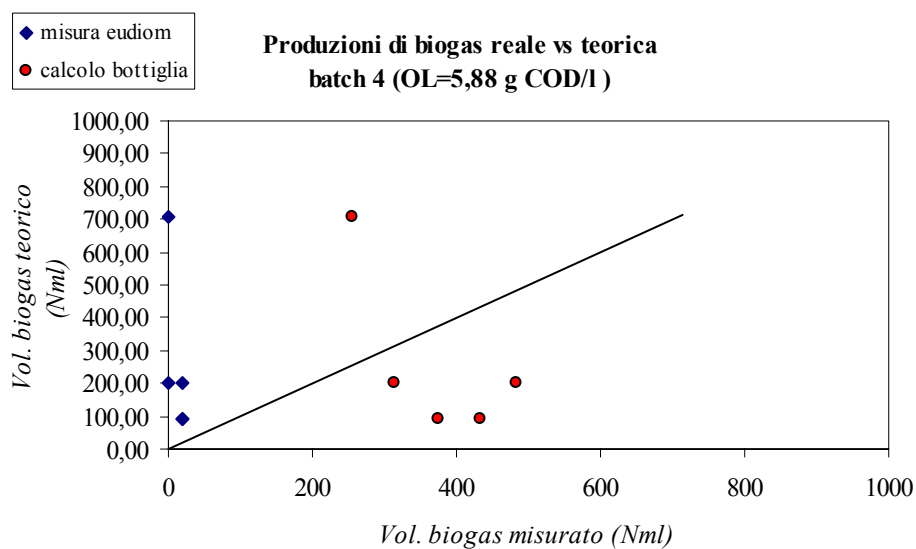


Figura 138 Produzioni volumetriche del carico IV batch ed audiometro

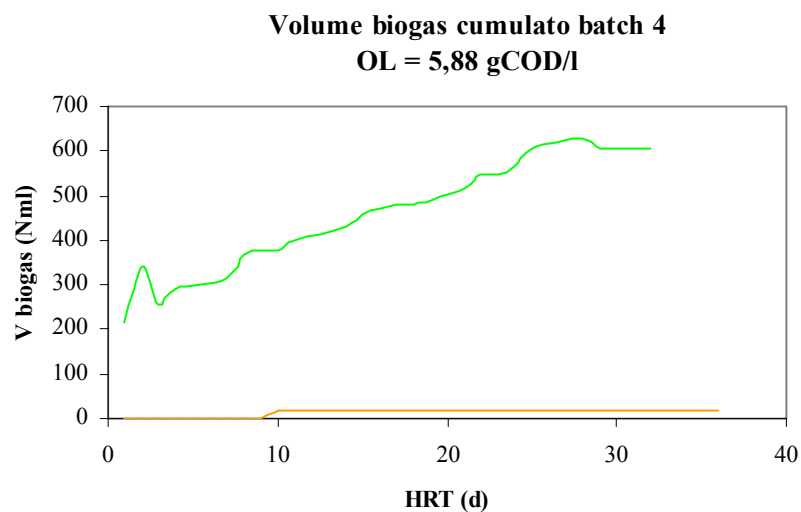


Figura 139 Confronto tra produzione reale e teorica del IV batch

5.10 Cenni di cromatografia

Oltre alla necessità di analizzare i gas prodotti in fase di digestione ai fini della comprensione dell'evolversi del processo, è d'obbligo, per effettuare prove sia teoriche che sperimentali di alimentazione di sistemi energetici avanzati, quali le celle a carbonato fusi, conoscere le composizioni e le portate dei gas in uscita dai processi di clean-up e quindi in ingresso alle sezioni iniziali della cella. Al fine della conoscenza della composizione percentuale volumetrica del biogas prodotto in digestione si è ricorsi alla gascromatografia.

Tale strumento consente di effettuare analisi di gas e di miscele di gas mettendo in evidenza, attraverso un pc, gli spettrogrammi dei vari componenti, infatti il mezzo più diffuso per realizzare separazioni analitiche è la cromatografia, metodo applicato in ogni branca della scienza.

A questo punto sembra utile accennare brevemente al principio di funzionamento di un cromatografo.

Ciascuno strumento di questo tipo è costituito da: una o più colonne per il flusso di gas; una camera (forno) che provvede all'alloggiamento ed al riscaldamento delle colonne analitiche. L'accesso alla camera avviene generalmente sul lato anteriore dello strumento mediante l'apertura di uno sportello frontale.

All'interno della camera sulla parete di fondo sono situati: griglia di protezione; resistenza per il riscaldamento dell'aria e ventilatore per la circolazione dell'aria calda all'interno della camera; una sonda di temperatura della camera; fori, sul lato superiore, per il passaggio dei raccordi terminali degli iniettori e dei rivelatori. E ancora sulle pareti laterali sono predisposti i fori per l'eventuale installazione di accessori quali valvole di campionamento, sistema criogenico, ecc.

L'isolamento termico della camera è assicurato dalla presenza di materiale di coibentazione sia nelle intercapedini delle pareti laterali e superiore della camera sia nella parte interna dello sportello.

In tutte le separazioni cromatografiche il campione viene disciolto in una fase mobile, che può essere un gas, un liquido, o un fluido supercritico.

Questa fase mobile viene poi fatta passare attraverso una fase stazionaria, immiscibile, posta in una colonna o su una superficie solida.

Si scelgono le due fasi in modo tale che i composti presenti nel campione si distribuiscano in diversa proporzione tra la fase mobile e quella stazionaria. Quei componenti che vengono maggiormente trattenuti dalla fase stazionaria, si muovono più lentamente con il flusso della fase mobile.

Al contrario, i componenti che vengono debolmente trattenuti dalla fase stazionaria, si muovono più rapidamente. In conseguenza di queste differenze di mobilità i componenti del campione si separano in bande discrete e possono quindi essere analizzate qualitativamente e/o quantitativamente.

La tabella seguente illustra le più importanti relazioni e grandezze sperimentali utilizzate in cromatografia.

Tabella 38 Classificazione dei diversi tipi di cromatografia

Classificazione	Metodi specifici	Fasi stazionarie	Tipo di equilibrio
Cromatografia in fase liquida (LC) (Fase mobile: liquida)	Liquido-liquido o di ripartizione	Liquido adsorbito su un solido	Ripartizione tra liquidi immiscibili
	Liquido-fase legata	Specie organica legata ad una superficie solida	Ripartizione solida tra liquido e superficie legata
	Liquido-solido o di adsorbimento	Solido	Adsorbimento
	Scambio ionico	Resina a scambio ionico	Scambio ionico
Gascromatografia (GC) (Fase mobile: gas)	Gas-liquido	Liquido adsorbito su un solido	Ripartizione tra gas e liquido
	Gas-fase legata	Specie organica legata ad una superficie solida	Ripartizione tra liquido e fase legata
	Gas-solido	Solido	Adsorbimento
Cromatografia in fase supercritica (SFC) (Fase mobile: fluido supercritico)		Specie organica legata ad una superficie solida	Ripartizione tra fluido supercritico e fase legata

Nelle figure successive è riportata la postazione cromatografica utilizzata, presso l'Università di Perugia nel laboratorio di prova su una cella SOFC. Il gascromatografo

impiegato in questa attività è un GC 1000 della casa costruttrice Dani, in grado di operare sia con colonne impaccate che capillari.

Figura 140 Gascromatografo GC DANI 1000

In questo caso sono state utilizzate due colonne semicapillari, una AT-Q e l'altra



AT-MOLE SIEVE (a setacci molecolari) della lunghezza di 30m e spessore di 0,53 mm ciascuna.

Il rivelatore è a conducibilità termica (TCD) e quindi si basa sul principio per il quale un corpo caldo subisce una variazione di temperatura in funzione della conducibilità termica del gas che lo circonda. La variazione di temperatura può essere misurata e messa in relazione con la composizione del gas.

Tabella 39 Confronto tra le conducibilità termiche di alcuni gas

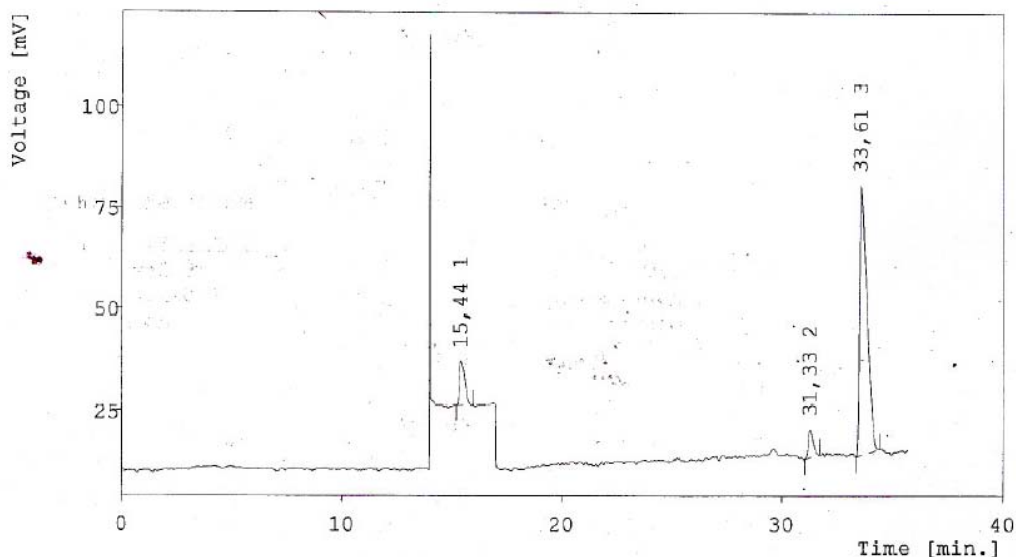
Gas	λ (0°C)	λ (100°C)
Idrogeno	39,60	49,93
Elio	33,80	39,85
Metano	7,20	10,41
Ossigeno	5,7	7,43
Azoto	5,66	7,18
Argon	3,88	5,09
Anidride carbonica	3,38	5,06

5.10.1 Analisi cromatografiche del biogas prodotto

Nella figura seguente è riportato un esempio di cromatogramma, acquisito da copia cartacea mediante scanner. Causa dei numerosi campionamenti di biogas riportiamo quest'unico esempio visivo dei risultati ottenuti dal cromatografo.

Poiché il cromatografo utilizzato è dotato di loop (circuiti in grado di prelevare un volume fisso di gas a prescindere dalle quantità iniettate), per l'iniezione non è stato necessario utilizzare alcun tipo di siringa per cromatografo.

Figura 141 Esempio di cromatogramma



Result Table - Calculation Method Uncal

Peak No.	Reten. time	Area [mV.s]	Height [mV]	W05 [min.]	Area [%]	Height [%]
1	15,440	184,4914	10,829	0,280	9,949	12,819
2	31,327	103,8673	6,874	0,240	5,601	8,137
3	33,613	1565,9255	66,774	0,387	84,450	79,044
-	Total	1854,2842	84,477			

5.10.2 Composizione del biogas proveniente dalla I prova di digestione

Come spiegato nei paragrafi precedenti, le analisi condotte su cromatografo GC 1000 DANI, sono state condotte sul biogas proveniente dai batch la cui digestione ha avuto buoni frutti. Nel corso della prova, solo un batch, quello avente carico superiore (11,72 g COD/l.), ha prodotto quantità tali da consentire il campionamento.

In figura 4.10 è riportato il grafico in cui complessivamente sono stati raccolti i dati provenienti dalle analisi cromatografiche; per quello che riguarda i contaminanti in tracce, questi risultano inferiori al 1% in volume per cui abbiamo trascurato di riportarli sul grafico.

Come si vede dalla figura 142, la percentuale in volume di metano si è mantenuta abbastanza costante, passando da circa il 64%, in volume, al massimo raggiunto a regime del 67%. Il grafico è incompleto per la composizione nei primi giorni del processo, a causa del mancato raggiungimento dei volumi e delle pressioni necessarie all'esecuzione dei prelievi gassosi.

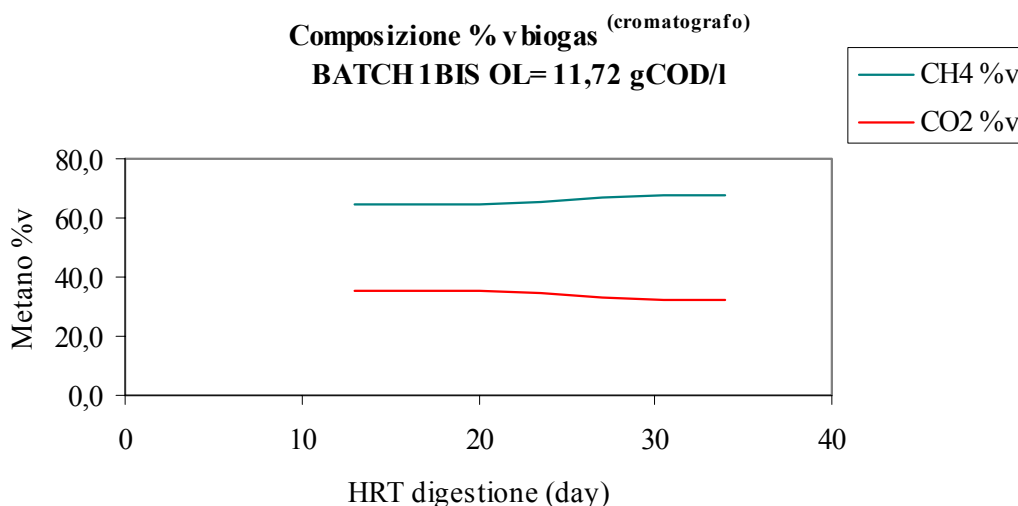


Figura 142 Composizione volumetrica biogas dal batch del carico I

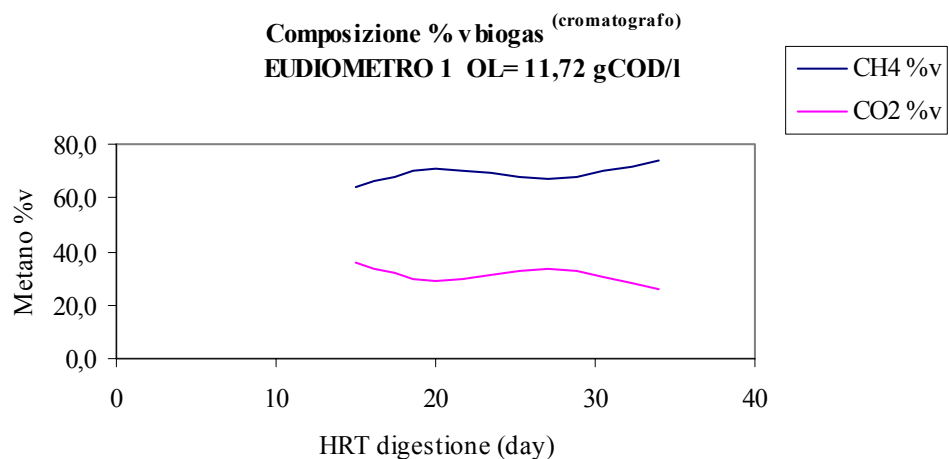


Figura 143 Composizione del biogas dell'eudiometro I

5.10.3 Biogas dalla II prova di digestione: composizione

Analogamente alla prima prova di digestione, per la seconda digestione i dati ottenuti dalle analisi cromatografiche sono stati implementati attraverso semplici grafici a dispersione.

Avendo aumentato i carichi come abbiamo visto nel precedente paragrafo riguardante la produzione di biogas, di molto sono aumentate le volumetrie di biogas prodotto, la qualità del biogas invece risulta sempre ottima, con contaminanti in tracce inferiori all'1%.

Di seguito riportiamo a coppie i grafici risultanti dalle elaborazioni dei cromatogrammi di eudiometro e batch per ciascun carico organico avviato.

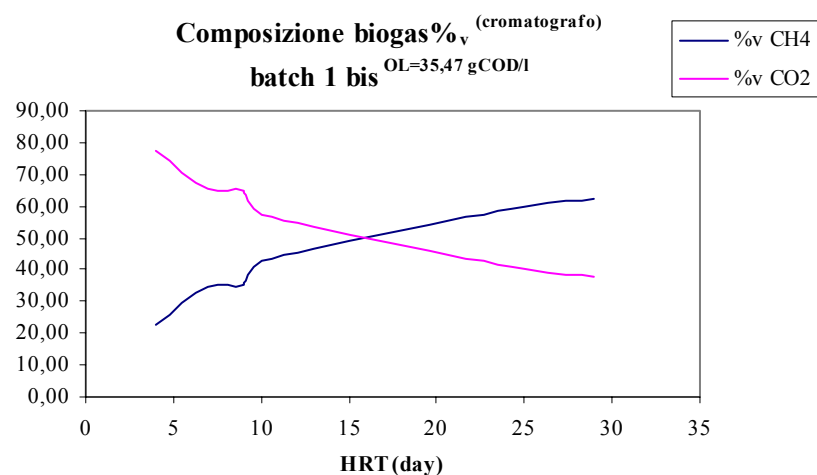


Figura 144 Composizione volumetrica batch 1 OL=35,47 g COD/l

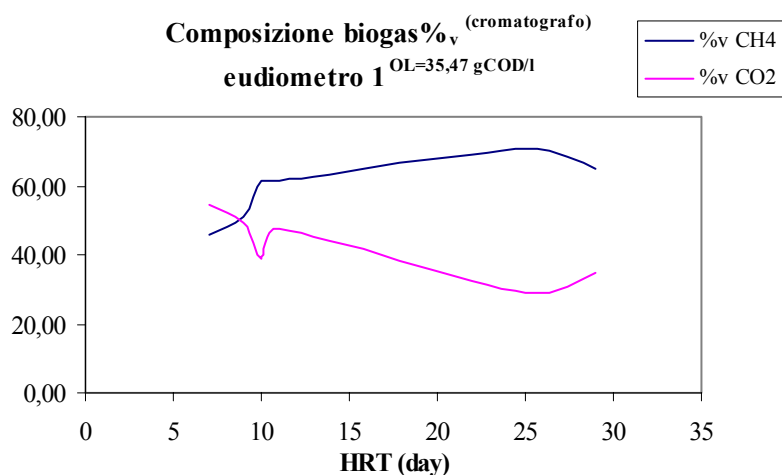


Figura 145 Biogas dell'eudiometro corrispondente al carico I

Come si nota nei grafici nel batch1 si è arrivati a una soglia massima di metano circa del 60%, ed è possibile apprezzare la differenza rispetto alla composizione volumetrica che si è riscontrata nei prelievi provenienti dell'eudiometro dove si è raggiunta una composizione in termini di metano pari circa al 70%.

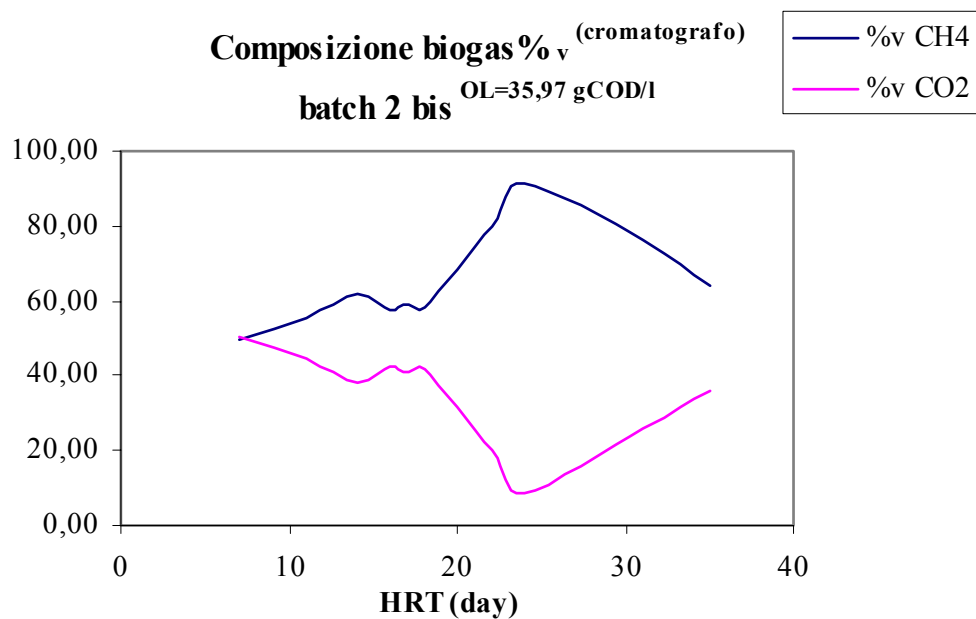


Figura 146 Biogas del batch carico II

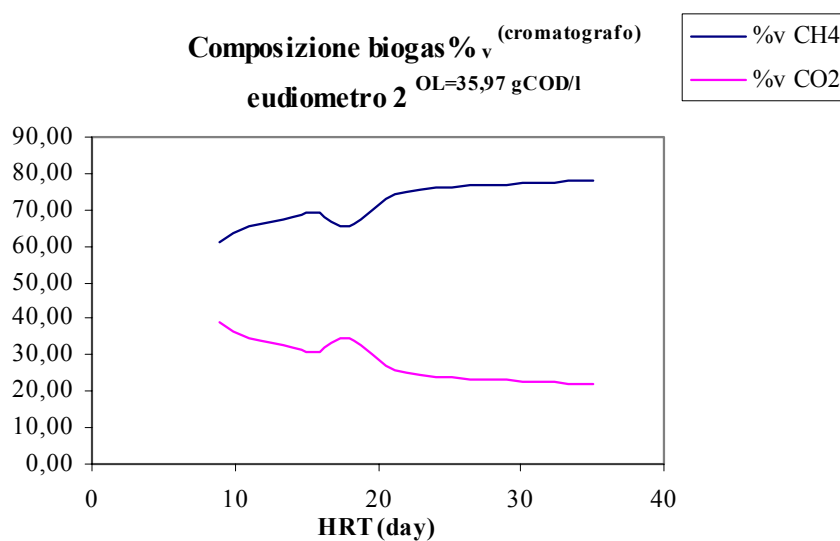


Figura 147 Composizione del gas proveniente dall'eudiometro del carico II

Il carico II pari a 35,98 g COD/l ha evidenziato oltre a un'elevata produzione anche una composizione che sfiora, in media tra eudiometro e batch, in termini di percentuale in volume di CH4 l'80%.

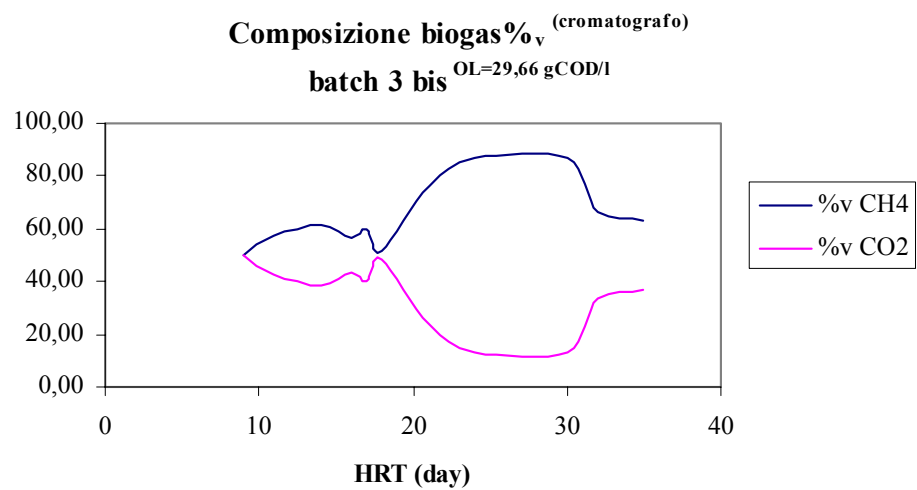


Figura 148 Composizione volumetrica biogas del carico III (batch)

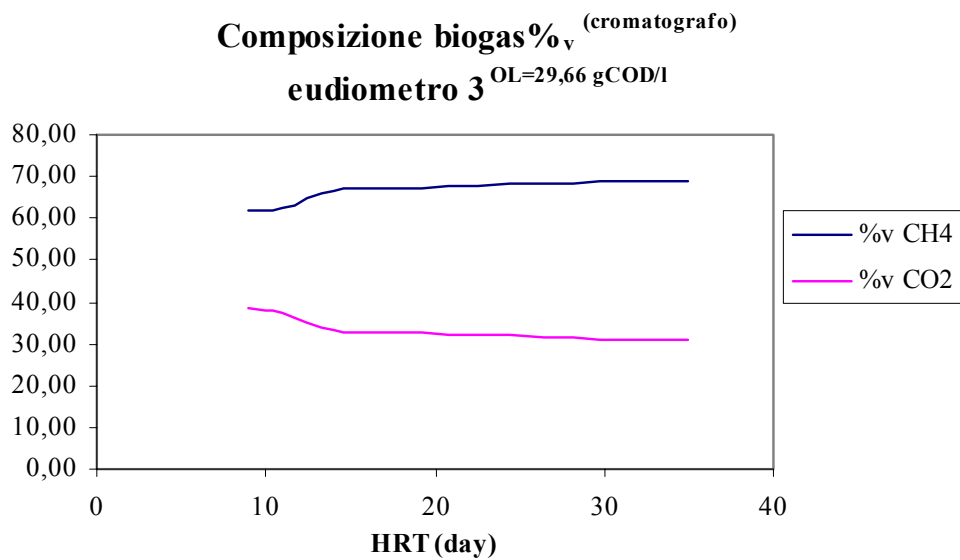


Figura 149 Percentuali volumetriche biogas dell'eudiometro del carico III

5.11 Metodi analitici per la caratterizzazione del substrato

5.11.1 Analisi in laboratorio su reflui bovini

Inizialmente per avvalorare i dati di letteratura, provenienti da diverse fonti, sono stati prelevati diversi campioni gentilmente concessi dall'Azienda Torre in Pietra Carandini, sita in Torre in Pietra Provincia di Fiumicino, in data 18 Ottobre 2005.

I campioni prelevati in numero di tre sono stati riposti in contenitori sterili del tipo per le analisi urine.

Il primo campione, numerato come 1 e denominato come fresco , è stato prelevato appena 'prodotto' da vacche in fase di produzione alimentate con una dieta appositamente finalizzata alla produzione di latte.

Il secondo e terzo campione, numerati come 2 e 3 e rispettivamente denominati vacca all'asciutto umido e v. a. secco, provengono invece da vacche in asciutta; si definiscono vacche in asciutta le partorienti (a due mesi dal parto) la cui dieta, energetica, in quanto ricca in proteine etc- infatti i campioni prelevati sono risultati in apparenza più solidi e più ricchi in frazione ligneo cellulosa.

In ragione di questo primo prelievo e delle differenze scaturite dalle analisi, si è scelto di utilizzare ai fini della prova di digestione il substrato proveniente da vacche in produzione, la scelta è stata dettata anche dall'apparente omogeneità dei campioni prelevati.

5.11.2 Solidi totali e solidi volatili

Dopo aver misurato i solidi totali, avendo pesato prima ed dopo la stufa a 105°, sottoponiamo i nostri campioni a un ulteriore riscaldamento in muffola a 550°C anche detta calcinazione.

La calcinazione, il cui risultato sono appunto ceneri ovvero il residuo inorganico, dura un'ora, e a seguire si rimettono le ceneri in essiccatore, questa ultima operazione è necessaria in quanto altrimenti la pesata del campione risulterebbe fortemente instabile

5.11.3 Misura del C.O.D.- ossidazione chimica a caldo

La domanda chimica di ossigeno viene determinata attraverso l'utilizzo di 20 ml di un ossidante il dicromato di potassio $K_2Cr_2O_7$ in concentrazione 0,25 N.

Ai fini della caratterizzazione del substrato tal quale dal campione 1, anche detto fresco, proveniente da vacche in produzione, preleviamo appositamente un quantitativo di sostanza che ci consenta di misurare il COD, secondo il metodo standard, ipotizzando a priori secondo letteratura.

Sono stati valutati due metodi distinti per preparare il campione del COD uno detto per diluizione e un altro detto per pesata diretta. I risultati così ottenuti sono confrontabili, tuttavia usando il metodo a diluizione il campione prelevato seppur in agitazione e con pipetta doppia tacca rovesciata, risulta poco rappresentativo come si dirà tra poco.

Infatti dopo aver sciolto in un tramaccio da 1000 ml di acqua distillata e si porta su piastra vibrante, la soluzione è del tutto inomogenea e materiale tende a depositarsi sul fondo i 20 ml necessari alla prova si prelevano con pipetta da 20 ml al contrario e mentre il tramaccio si trova ancora su piastra vibrante.

I 20 ml così prelevati attraverso la pipetta si ripongono in un pallone da 250 ml, quindi si inserisce una ancoretta, 10 ml di dicromato di potassio, una punta di solfato di mercurio $HgSO_4$, che è necessaria ad inibire i cloruri, una puntina di Ag_2SO_4 solfato di argento come catalizzatore.

Si preparano in palloni a parte il Bianco freddo - Bf: 10 ml di $K_2Cr_2O_7$ e 60 ml di H_2O distillata, il Bianco Caldo: Bc 20 ml H_2O distillata, una punta di Hg

SO_4 e una puntina di Ag_2SO_4 e 10ml di $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, e i campioni 1bis e 1tris da 0,7578 g di campione 1 preparati come il primo.

Quindi si accende il distillatore, ovvero si apre l'acqua, si ripongono i palloni dei campioni denominati 1, 1bis, 1tris e del bianco caldo.



Figura 150 Ebollitore

In ognuno dei palloni si aggiungono dall'alto attraverso il distillatore i 30 ml di acido solforico H_2SO_4 , quindi si mette su FULL e poi a 6 e si lascia per 2 ore.

Post raffreddamento, di 1 ora almeno in postazione, si portano tutti i campioni a volume ovvero a 100 ml con acqua distillata, mentre i palloni sono ancora in postazione facendo cura ad evitare schizzi di acido e acqua.

Quindi si vanno a titolare i palloni incominciando dal Bf; dopo aver inserito una ancoretta magnetica aggiungiamo 2,3 gocce di indicatore la ferroina, quindi centriamo sulla piastra vibrante e cominciamo a titolare facendo uso del Sale di Mohr $\text{Fe}(\text{NH}_4)(\text{SO}_4)$ 0,125 N. Poiché abbiamo utilizzato 10 ml di ossidante, il dicromato 0,25 N, saranno orientativamente necessari al viraggio il doppio di ml.

Noto il volume di titolante $\text{Fe}(\text{NH}_4)(\text{SO}_4)$ 0,125 N usati per il calcolo del COD, resta da determinare attraverso il calcolo con il Bf il reale titolo del sale di mohr essendo questo instabile nel tempo.

$V \text{ dicromato potas} * N \text{ dicromato potas} = V \text{ Bf} * N \text{ Bf}$; $N \text{ Bf} \equiv N \text{ sale mohr}$
 $\text{mohr} = 10 * 0,25 / 22,1$ per cui si calcola la normalità del titolante e si procede con

$$\text{C.O.D. (mg/l)} = (V \text{ Bc} - V \text{ x}) * 8000 * N \text{ sale mohr} / V \text{ Bf}$$

Tale valore corrisponde però al COD del campione diluito nei 20 ml di acqua distillata. Dunque per ottenere il valore del COD in mg/gmanure occorre moltiplicare i mg/l per la diluizione che è di 0,2 l e dividere per i grammi corrispondenti di campione pesati.

Per quanto concerne invece la misura del COD del fango anaerobico usato come inoculo poiché è molto concentrato è stato necessario diluire 5 ml di campione in 250 ml di acqua distillata e poi da questi abbiamo ricavato per un pallone 4 ml da portare a volume fino a 20 ml, e un altro di 10 ml portato a volume sempre fino a 20 ml.

I risultati ottenuti post titolazione sono molto simili per cui è possibile farne una media: il C.O.D. del fango anaerobico risulta all'incirca di 40 g/l dunque 1/3 rispetto al C.O.D. del substrato bovino.

A prove di digestione avviate, in relazione ai carichi dei diversi batch, si modifica leggermente la procedura per la preparazione del campione pro C.O.D.: infatti per i carichi più elevati si preleva 1 ml di digerito- 2 ml solo per i carichi inferiori ai 10 g/l- con pipetta a doppia tacca rovesciata, in agitazione, nel tempo più breve possibile cercando di evitare degradazione aerobica, si porta a volume fino a 20 ml, quindi si procede con i reagenti.

5.11.3 TKN

Per la misura del TKN sul substrato tal quale, si preparano per pesata diretta tre campioni da 0,5 g e tre campioni (denominati bis)da 1 g; a ciascun campione si aggiungono, nei rispettivi provettoni, due dita di acqua distillata più 20 ml di soluzione digerente- preparata con 134 g di K₂SO₄ in 650 ml di H₂O distillata e 200 ml di H₂SO₄, quindi si lasciano nel digestore - DK6 della VELP, per 4 ore, poi si spegne e si lascia raffreddare, prima di distillare si verifica che i campioni si siano decolorati, se rimane materia si annota, e si puliscono le parti del provettone con acqua distillata. Lo scopo di tale digestione è quella di convertire l'azoto totale presente nel campione in forma di azoto ammoniacale.

La reazione- una sorta di stripping - sul cui spostamento a destra o sinistra si basa il procedimento è $\text{NH}_{3\text{gas}} + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{NH}_4^+ \text{ soluz.}$, il nostro obiettivo è far spostare l'equilibrio verso sinistra e strappare l'ammoniaca dal provettone in modo

da intrappolarla in un pallone contenente 50 ml di acido borico H_3BO_3 0,05 N; il distillatore usato è della VELP UDK126A, assolve alla volatilizzazione dell'azoto dal provettone contenente il campione digerito, portato a volume con H_2O distillata a cui si aggiunge la soda NaOH in quantità tali da portare il pH in campo basico- per il dosaggio si usa fenoftaleina su un bianco e si controlla con delle cartine tornasole a fine distillazione, in modo da avere tutto l'azoto in forma volatile, tale da essere raccolto e poi titolato in un pallone da 200 ml, previo controllo il dosaggio è circa 13 ml di NaOH al 60%.



Figura 151 Distillatore della VELP

La titolazione avviene impiegando un indicatore misto, 3 o 4 gocce e come titolante acido solforico, avente $N=0,01974$.

$$\text{mg/g} = (\text{VH}_2\text{SO}_4\text{camp} - \text{VH}_2\text{SO}_4\text{bianco}) * \text{NH}_2\text{SO}_4 * 14 * 1000/\text{g camp}$$

Nel caso in cui il metodo per titolazione fallisca, per concentrazioni basse di azoto totale, si determina l'assorbanza alla lunghezza d'onda di 410 nm. E' questo il caso del campione proveniente dai batch in digestione, per cui comunque si digerisce- almeno 2 ml di campione e 10 ml di soluzione digerente- si distilla in un matraccio da 200 ml, da questo si prelevano 25 ml di campione e in seguito si aggiungono nell'ordine 1 goccia di sale di Seignette e 0,5 ml di reagente di Nessler, dunque si lascia riposare per un quarto d'ora e si procede secondo la retta

di taratura nel range () -la retta di taratura e la lunghezza d'onda sono le stesse a cui si fa riferimento per l'azoto ammoniacale.

5.11.4 Azoto ammoniacale

L'azoto viene determinato attraverso distillazione seguendo i medesimi step del TKN solo che i provettoni contengono il campione non digerito ma sciolto con acqua distillata. Questa volta il dosaggio della soda è naturalmente inferiore 5ml per provettone, ma comunque dopo ogni distillazione si provvede a controllare che il pH sia basico.

Il distillato senza essere portato a volume viene travasato in un beaker e titolato con acido solforico attraverso l'indicatore misto.

$$N-NH_4^+ \text{ (mg/g)} = (V_{\text{camp}}^{H_2SO_4} - V_{\text{bianco}}^{H_2SO_4}) * N_{H_2SO_4} * 18000 / g_{\text{camp}}$$

La misura dell'azoto ammoniacale sul digerito delle prove in batch, rispetto alla determinazione sul substrato bovino tal quale, viene effettuato in base all'assorbanza letta allo spettrofotometro alla lunghezza d'onda di 410 nm nell'ambito delle concentrazioni nel range della retta di taratura (). Per procedere alla lettura dell'assorbanza dal campione, centrifugato e filtrato, si preleva 1 ml si porta a volume in matraccio tarato da 25ml, quindi si aggiungono nell'ordine 1 goccia di sale di Seignette e 0,5 ml di reagente di Nessler, dunque si lascia riposare per un quarto d'ora e si procede alla lettura (si legge anche l'assorbanza del bianco).

5.11.5 Solfati

I solfati sulla fase liquida sono determinati per via torbidimetrica allo spettrofotometro: lo ione solfato viene precipitato in ambiente acido cloridrico con cloruro di bario 90 g/l, si forma così una sospensione di solfato di bario che viene stabilizzata con una soluzione di glicerina e cloruro di sodio.

Si preleva 1 ml di campione pre filtrato su filtro 0,45 µm, si porta a un volume di 7,5 con acqua distillata e si aggiungono 2,5 ml di glicerina, quindi si porta in agitazione per 2 minuti con ancoretta magnetica, terminata l'agitazione si

addiziona 1,25 ml di cloruro di bario e si lascia riposare per 15 minuti, in seguito si legge alla lunghezza d'onda di 420 nm.

L'assorbanza ricavata per ogni campione, da cui si sottrae l'assorbanza del bianco, viene introdotta nella retta di taratura; tale curva di calibrazione è costruita prelevando 0, 2, 5, 10, 15, 20, 25 ml di soluzione standard di solfato Na_2SO_4 0,1 g/l, quindi si porta a volume su matracci tarati da 50 ml e si procede come sul precedentemente spiegato sui campioni.

5.11.6 Alcalinità e pH sul substrato tal quale

Si pesano come al solito in bilancia di precisione alla quarta cifra decimale i campioni in quantità di 5 g ciascuno, in seguito si portano a volume in provettone con 25 ml di H_2O distillata. Successivamente si equilibrano sempre con l'aggiunta di H_2O distillata, e si centrifugano per mezzora a coppie equilibrate. Quindi il pH si misura semplicemente con delle cartine tornasole; mentre per l'alcalinità, misurata come carbonati totali, si ricorre a una titolazione impiegando come indicatore verde di bromocresolo, infatti si è riscontrato un pH oltre quello di viraggio della fenoftaleina, e come titolante si utilizza acido solforico 0,01974 N; la titolazione avviene in beute medie ove si inseriscono 20 ml di chiarificato post centrifugazione e 40 ml di H_2O distillata.

$$\text{meq CaCO}_3 / \text{l} = V \text{ tit camp} * N \text{ tit} * 1000 / V \text{ camp}$$

Tabella 40 Risultati analisi complessive su refluo bovino

Campione	COD [*] pesata diretta mg/g	COD [*] diluizione mg/g	TKN g/l	N- NH_4^+ g/l	pH	Alcalinità meq HCO_3^- /l	ST %	SV %
1 vacche in prod	171,84	143,43	2,96	0,274	7	6,71	16,4	92,9
1 bis	176,84	-	3,43	0,372	7	5,45	14,2	93,2
2 vacche asciutta	158,20	157,04	2,68	0,129	8	9,77	15,1	85,4
2bis	180,11	138,61	3,84	0,441	8	8,98	18,4	86,02

CAPITOLO 6

Le celle a combustibili

6.1 Cenni generali

La cella a combustibile (Fuel cell) è un sistema elettrochimico capace di convertire l'energia chimica di un combustibile 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 e ossigeno.

Una cella a combustibile (fig 152) 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 combustibile (idrogeno) e 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 e 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, e contemporaneamente di impedire il mescolamento tra gas anodici e catodici.

La reazione finale che avviene all'interno della cella è esoergonica, cioè avviene rilasciando energia; questa si manifesta sotto forma di calore e energia elettrica.



Il calore, in alcuni casi, può essere parzialmente recuperato in applicazioni cogenerative o tramite impianti combinati aumentando ulteriormente l'efficienza del sistema.

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".

Gli stack a loro volta sono assemblati in moduli, per ottenere generatori della potenza richiesta.

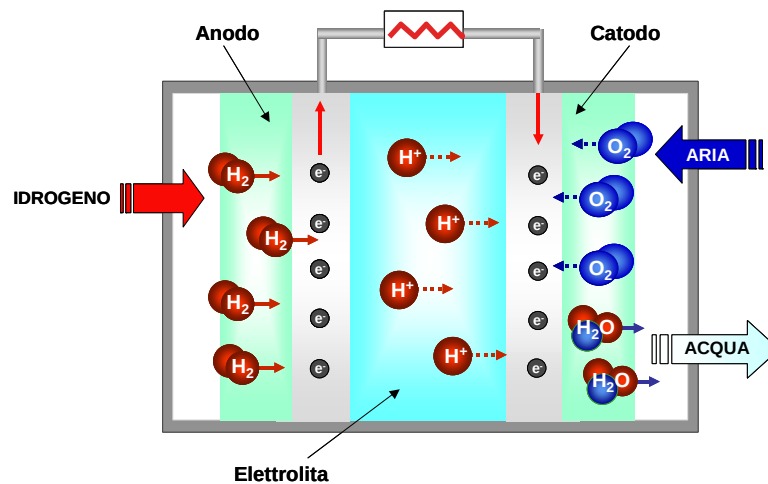
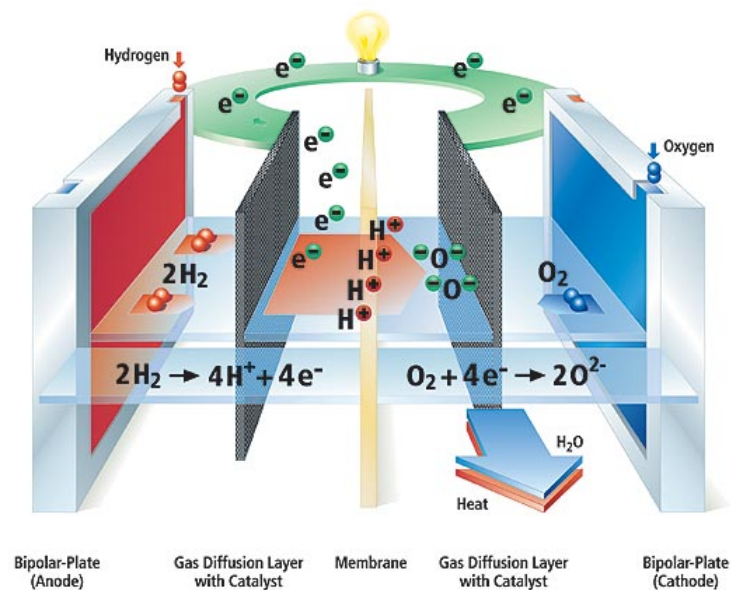


Figura 152: Schema di funzionamento di una cella.[1]



Esistono diverse tecnologie di cella, con diverse caratteristiche e diverso grado di sviluppo. Le celle vengono classificate dalla comunità internazionale sulla base dell'elettrolita utilizzato poiché quest'ultimo determina o condiziona fortemente:

- Il campo di temperatura operativo;
- Il tipo di ioni e la direzione in cui si 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;
- La vita della cella.

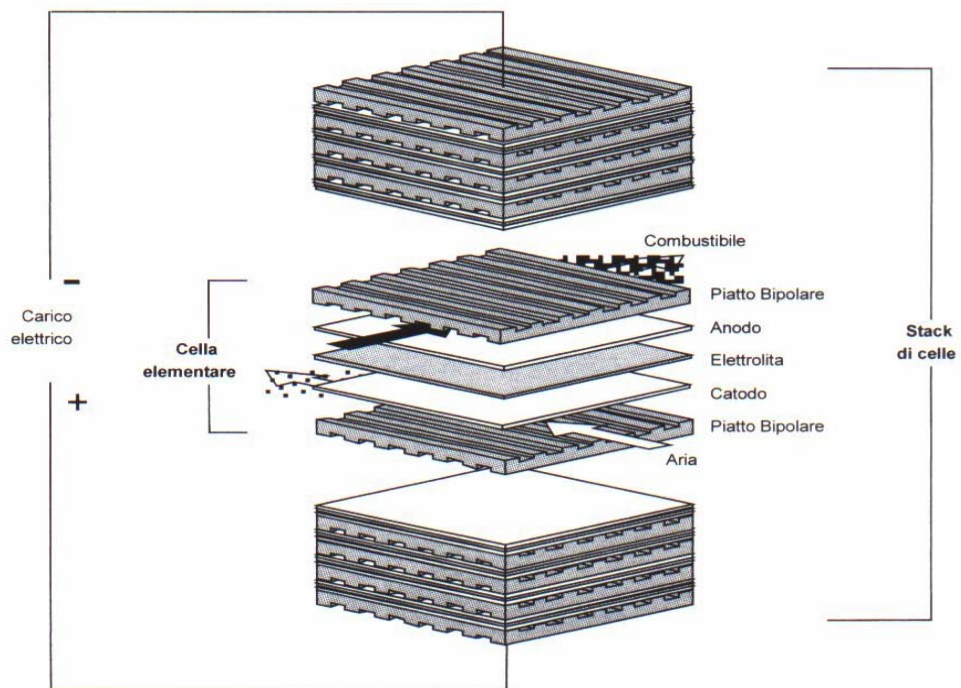


Figura 153: Stack di celle a combustibile.[1]

6.2 Il sistema a celle a combustibile

La singola cella da sola può generare, a seconda delle dimensioni e della tipologia, potenze che vanno da pochi Watt a qualche migliaio di Watt, per cui spesso si rende necessario effettuare dei collegamenti in serie/parallelo di più celle a formare lo stack, il modulo di potenza vero e proprio (fig. 154).

Figura 154 : Immagine di uno stack da 5kW costituito da 100 celle.
Area frontale : 25×18 cm.



Lo stack deve essere poi integrato in un sistema (fig. 155) che in generale comprende:

- Un'unità di trattamento del combustibile che converte lo stesso in un gas di contenente idrogeno e monossido di carbonio, purificato secondo i limiti imposti dalla cella (*Fuel processor*);
- Una reazione di conversione per ottenere ulteriore idrogeno e la produzione di anidride carbonica (*Shift reformer*);
- Il modulo di potenza (*Stack*);
- Un sistema di raffreddamento della cella che sottrae calore di scarto che viene utilizzato per la produzione di vapore necessario per il trattamento del combustibile e/o per un eventuale uso a valle del modulo (*Thermal management system*).
- I sistemi ausiliari (pompe, turbine, compressori,ecc.) (*Balance of plant, BOP*);

- Un sistema di condizionamento della potenza elettrica, che trasforma l'energia, prodotta sotto forma di corrente elettrica continua (DC), in corrente alternata (AC) di opportune caratteristiche (*Power conditioner*);
- Un sistema di controllo che regoli tutti i flussi di materia ed energia.

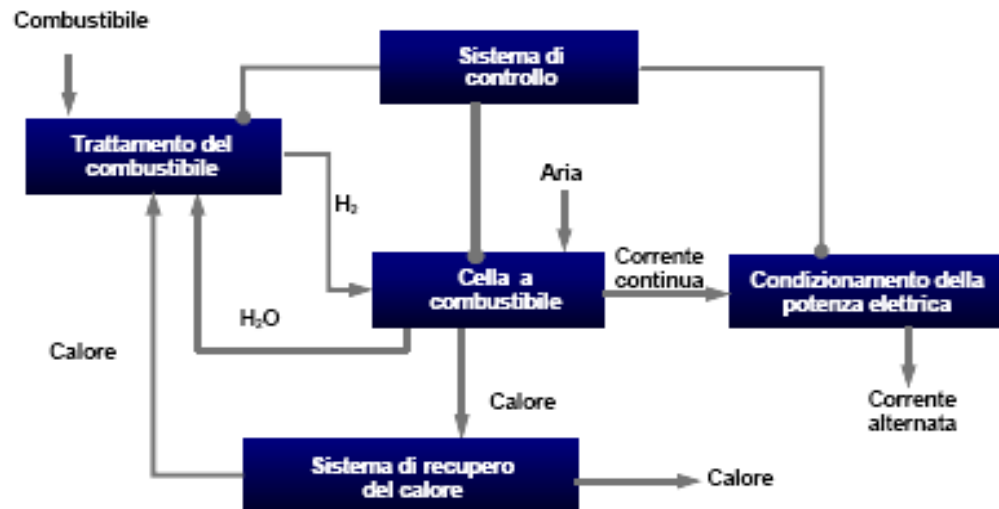


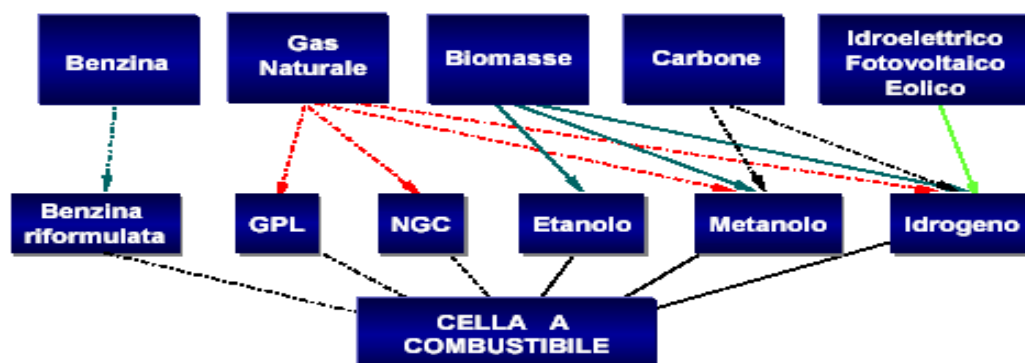
Figura 155: Schema a blocchi di un sistema completo a fuel cells per la generazione di energia elettrica e termica.[1]

6.3 Caratteristiche

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.

Le celle possiedono principalmente:

1. **Rendimento elettrico elevato**, con valori che vanno dal 40-48 % (riferito al potere calorifero inferiore del combustibile) per gli impianti con celle a bassa temperatura, fino a raggiungere oltre il 60% per quelli con celle ad alta temperatura utilizzate in cicli combinati.
2. **Possibilità di utilizzo di un'ampia gamma di combustibili** come metano, metanolo, gas naturale, gas di sintesi (prodotto da combustibili liquidi, gassificazione del carbone, biomasse).



3. **Modularità**, che permette di accrescere la potenza installata a seconda delle richieste di energia elettrica, con notevoli risparmi sul piano economico e con tempi di costruzione del sistema notevolmente ridotti.
4. **Efficienza indipendente dal carico e dalle dimensioni dell'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% del carico, senza perdite consistenti di efficienza. Il rendimento è indipendente inoltre dalla potenza installata entro un ampio intervallo di potenza, mentre negli impianti

tradizionali il rendimento diminuisce al decrescere della taglia dell'impianto.

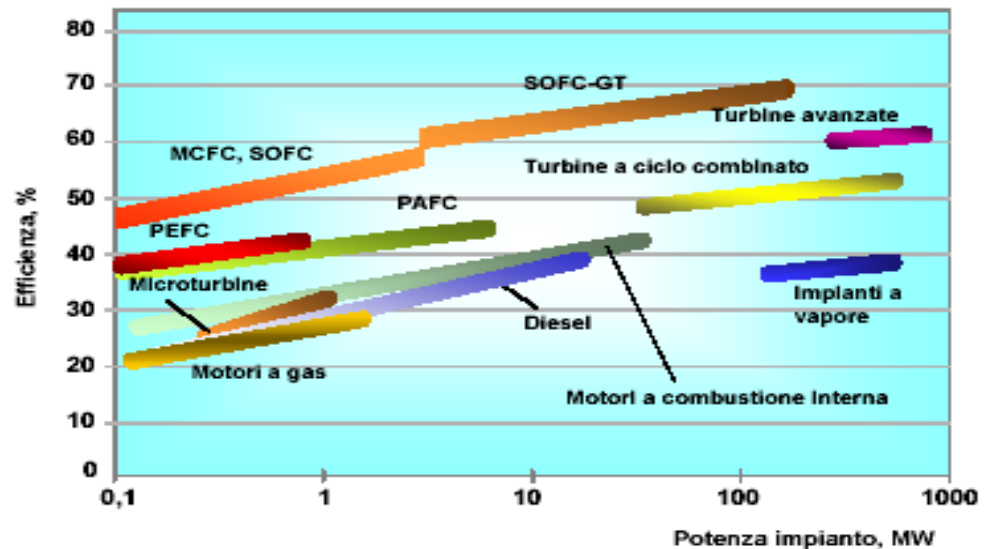
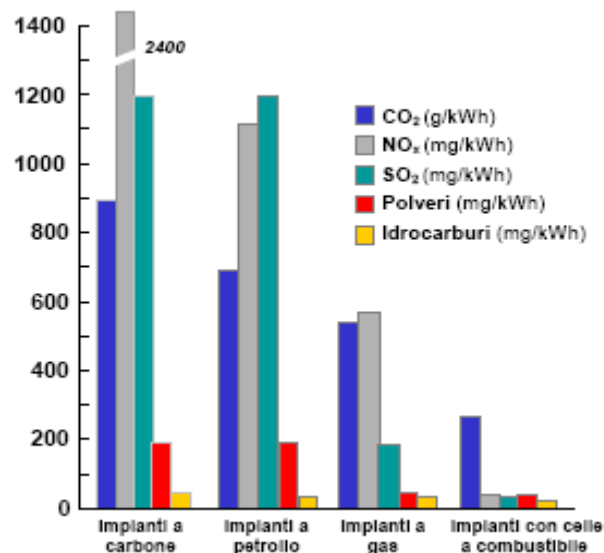


Figura 156 Confronto tra rendimenti

5. **Ridottissimo impatto ambientale**, sia dal punto di vista delle emissioni gassose che di quelle acustiche, il che consente di collocare gli impianti anche in aree residenziali, rendendo il sistema particolarmente adatto alla produzione di energia elettrica distribuita.



6. **Possibilità di cogenerazione.** Il calore cogenereato può essere disponibile a diversa temperatura, in forma di vapore o acqua calda, ed impiegato per usi sanitari, condizionamento di ambienti, ecc..

6.4 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 inquinanti nell'atmosfera;

Applicazioni stazionarie

Le celle a combustibile risultano particolarmente adatte alla produzione di potenza distribuita; lo sviluppo dipende 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. Già oggi in tutto il mondo la tendenza è quella di abbassare la taglia media degli impianti di generazione. In Italia, grazie agli apporti degli autoproduttori industriali e civili, la taglia media è già scesa nel 1999 al di sotto dei 50 MW. 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. Le emissioni degli impianti con fuel cells si mantengono al di sotto del 10% di quelle di un equivalente impianto convenzionale. Il contenuto in NO_x (ossidi di azoto) e CO (monossido di carbonio) è praticamente trascurabile, originandosi questi inquinanti direttamente dalla fase di combustione. Anche composti come particolato e SO_x (ossidi di zolfo) sono anch'essi trascurabili; ogni impianto con celle a combustibile prevede la conversione e/o l'eliminazione degli SO_x prima dell'ingresso in cella.

Gli impianti con Fuel Cells, grazie alle loro caratteristiche, possono trovare applicazione sia presso utenti, con piccoli impianti di generazione da alcuni KW a qualche MW, che presso aziende elettriche con taglie da qualche MW a qualche decina di MW.

L'inserimento nel mercato di una tecnologia innovativa come le celle a combustibile richiede 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 di commercializzazione, e quelle di carattere economico che riguardano soprattutto la riduzione dei costi d'installazione. Gli attuali volumi di produzione infatti non permettono le condizioni per un'economia di scala che richiede riduzioni di costo con fattori che vanno da 3 a 10 volte. L'ipotesi di penetrazione nel mercato richiede che i costi degli impianti raggiungano valori compresi tra i 1000-1500 Euro/kW nella fase iniziale passando poi a regime a valori di 600-750 Euro/kW.

E' chiaro che ci sarà maggiore spazio per le celle a combustibile se gli utenti troveranno semplice e conveniente l'autoproduzione di energia elettrica e calore con impianti di piccola taglia. A tal fine rivestono un'importanza fondamentale i programmi dimostrativi che forniscono agli utenti le informazioni necessarie sugli aspetti di convenienza economica, sicurezza, affidabilità e flessibilità d'uso di questi sistemi; a questo proposito sono rilevanti le attività svolte negli Stati Uniti dal *Department of Energy* (DoE), in Europa dall'Unione Europea (UE) e dagli stati membri ed in Giappone dal JHFC (*Japan Hydrogen & Fuel Cell Demonstration Project*) che hanno come obiettivi quello di sviluppare sistemi e servizi energetici sostenibili per contribuire al rafforzamento dello sviluppo sostenibile su scala mondiale, allo scopo di aumentare la sicurezza e la diversificazione dell'approvvigionamento, ridurre l'impatto ambientale e fornire servizi energetici di alto livello a costi contenuti.

Grazie a questi programmi molte organizzazioni sono state coinvolte nello sviluppo delle fuel cells promuovendo molte applicazioni di questa tecnologia e producendo varie tipologie di impianto dal residenziale a quello industriale di tipo cogenerativo.

In Italia tra i costruttori impegnati su questa tecnologia troviamo la Ansaldo Fuel Cells che sta sviluppando un prodotto MCFC (*Molten carbonate fuel cell*) "Serie 500" della taglia di 500 KW_{el} che grazie alla sua modularità riuscirà a coprire varie tipologie impiantistiche.



Figura 157: Impianto Ballard da 250 kW in Berlino.[1]

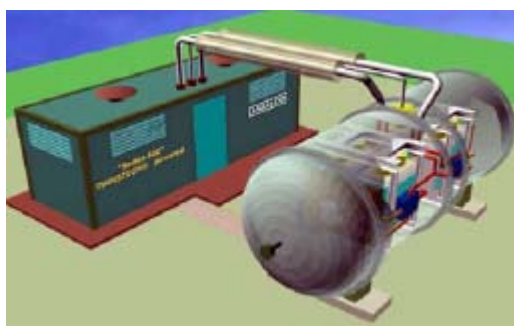


Figura 158: Modulo MCFC “Serie500” .[1]



Figura 159: Impianto da 7 kW della Ge-Microgen.[1]

Trasporto

I livelli di inquinamento atmosferico stanno assumendo, soprattutto nei grandi centri urbani, dimensioni preoccupanti; pertanto un forte impegno scientifico, tecnologico e legislativo viene dedicato a questo problema. Pur se negli ultimi anni la tecnologia dei veicoli è notevolmente migliorata con diminuzione dei consumi ed aumento di prestazioni, comfort e sicurezza, ciò non ha portato a una riduzione globale del settore nel contributo di emissioni e consumi di energia; le emissioni di CO₂ (Rapporto Energia e Ambiente 2003) in Italia nel 2001 sono state pari a 461 Mt ed il settore trasporto vi contribuisce per il 28,6%; proprio questo tipo di emissioni è la principale sorgente d'inquinamento dell'aria nei centri urbani a causa della crescente mobilità delle persone su strada.

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 composti, attualmente oggetto di maggiore attenzione come benzene o polveri fini;
- Ridurre i livelli di inquinamento acustico.

Le industrie automobilistiche da questo punto di vista hanno avviato una serie di iniziative diversificate per migliorare l'efficienza del parco veicolare esistente così da ridurre i livelli di emissione di CO₂ responsabili dell'effetto serra .

Ma l'evoluzione tecnologica in atto, che si basa ancora sull'uso di combustibili fossili, non è ritenuta sufficiente a portare le emissioni di gas serra ai limiti post Kyoto, e per questo motivo la ricerca deve sostenere lo sviluppo di sistemi di trazione innovativi e l'uso di carburanti alternativi.

Oggi l'industria automobilistica propone sul mercato mezzi dai consumi bassissimi e con un minor impatto ambientale rispetto al passato, ma non ancora in grado di rispondere alla richiesta di “veicoli ad emissioni zero” per un mercato in continua crescita e sempre di più vincolato ai problemi connessi all'inquinamento. A livello internazionale si guarda alla propulsione elettrica come una soluzione ideale. L'impiego di sistemi di propulsione veicolare con celle a combustibile rappresenta al momento 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 tipici dei veicoli elettrici, 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 i veicoli con fuel cells sono sensibilmente superiori a quelli dei motori a combustione interna. Si raggiungono, a seconda del combustibile utilizzato, valori compresi tra il 27 e 41 %, contro i rendimenti medi del 16-18 % e del 20-24 % misurati rispettivamente per i veicoli a benzina e diesel, nel ciclo urbano.

Qualora alimentate ad idrogeno ed aria, le celle a combustibile presentano efficienze ineguagliabili da altri sistemi di generazione, per di più costanti al variare del carico, ed una dinamica rapidissima, paragonabile a quella di un accumulatore tradizionale.

Le emissioni di sostanze inquinanti sono nulle per un veicolo alimentato direttamente con idrogeno e si mantengono estremamente basse (sino al 90% in meno rispetto ai motori termici) per veicoli alimentati con combustibili riformati a bordo.

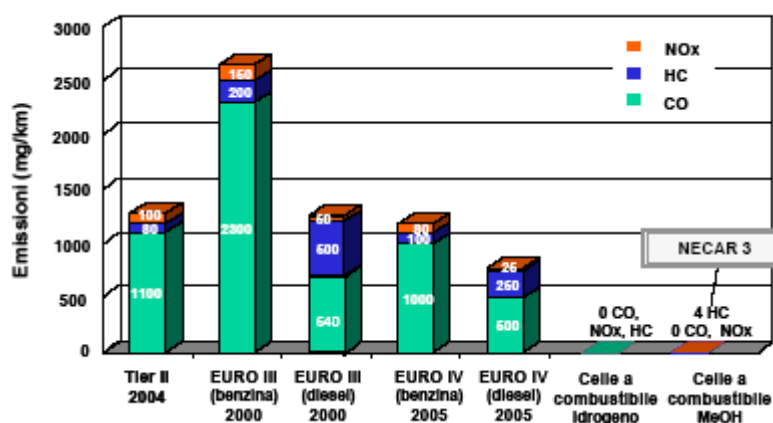


Figura 160: Emissioni veicoli a celle a combustibile. Confronto con i valori limiti standard in vigore e di prossima adozione [1].

Le emissioni, come si osserva dalla fig 160, sono in ogni modo molto al di sotto dalle normative vigenti o che entreranno in vigore in futuro negli Stati Uniti e in Europa. Le emissioni misurate sulla Nekar 3 (prototipo della DaimlerChrysler

1997) sono già 25 volte inferiori rispetto alla normativa EURO IV che sarà adottata nel 2005 in Europa.

Attualmente la ricerca e lo sviluppo in questo campo hanno portato alla realizzazione di prototipi di autovetture e autobus dalle prestazioni e abitabilità paragonabili a quelle di un veicolo tradizionale; un importante esempio è la vettura *Hydrogen 3*, realizzata dalla *General Motors*, che è stata impegnata in una maratona di 10000 km attraverso molte città europee (fig. 161, 162).



Figura 161: Foto della *Hydrogen 3* impegnata nella maratona europea.



Figura 162: Immagina della *Hydrogen 3* e del sistema di propulsione a celle a combustibile.

Microgenerazione

Le celle a combustibile si presentano anche come un'eccellente risorsa per il mercato delle nuove tecnologie elettroniche.

La grande potenzialità delle Fuel Cells ha infatti spinto molte industrie e compagnie nel settore elettronico ad avviare progetti di sviluppo e ricerca nel campo della microgenerazione soprattutto per applicazioni su dispositivi elettronici portatili.

Le celle a combustibile dimostrano di avere una vita più lunga rispetto alle tradizionali batterie (forse di un fattore 10), e inoltre di poter essere “ricaricate” con un combustibile liquido o gassoso.

Altri vantaggi sono rappresentati da una densità di potenza più elevata rispetto alle tradizionali batterie, e in aggiunta il più semplice riciclo di queste avendo componenti di base più facili da separare e rigenerare.

La tecnologia in questo campo si è focalizzata soprattutto sulle celle a metanolo e/o etanolo diretto (DMCF/DEFC) che, grazie alla possibilità di utilizzare il combustibile direttamente in cella, le rende particolarmente adatte da utilizzare per elettronica di consumo; compagnie come la *Samsung*, *Motorola*, *Sony*, *Casio*, *Intelligent Energy* ed altre hanno realizzato prototipi che presentano caratteristiche di adattabilità e funzionabilità superiori alle normali batterie (fig 163, 164).



Figura 163: Immagine di una micro fuel cells da 20 mW.



Figura 164: Esempi di applicazione per la generazione portatile

6.5 Il reforming del biogas allo stato attuale

6.5.1 Il reforming: generalità

Dopo aver sottoposto il biogas in uscita dai processi di digestione ad un accurato clean up come è opportuno riformare il biogas in modo che possa essere ricavato da esso l'idrogeno necessario alle reazioni catodiche e anodiche di cella.

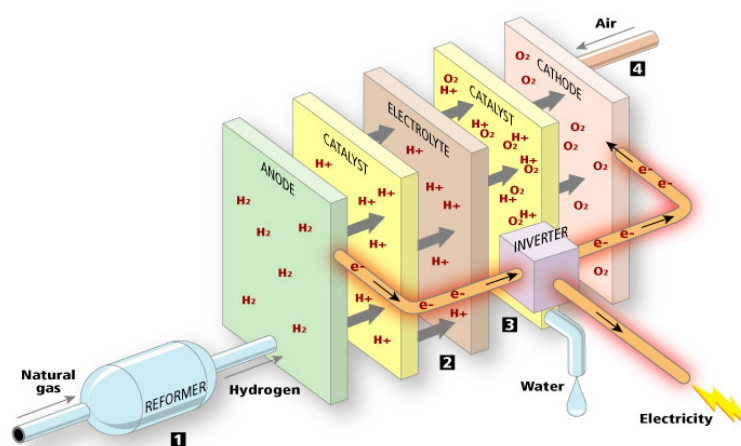


Figura 165 Il reforming all'esterno di una MCFC

In generale ci sono quattro metodi (i più diffusi) attualmente disponibili:

1. il reforming a vapore (steam reforming);
2. la parziale ossidazione;
3. il reforming autotermico (ATR);
4. la pirolisi.

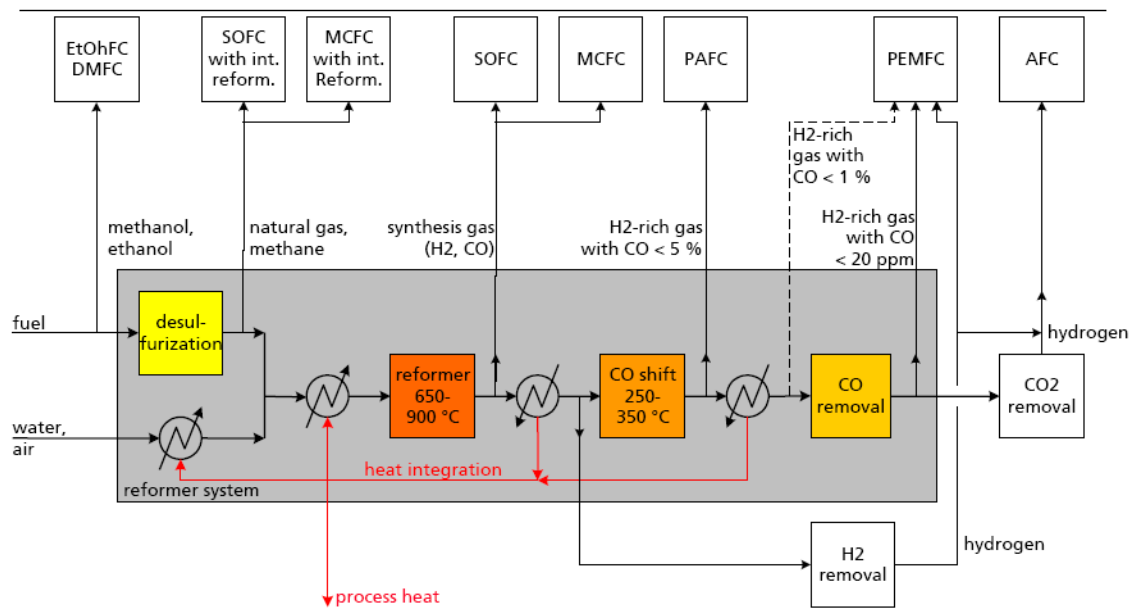
Il reforming a vapore del metano è quello storicamente più utilizzato e attraverso il quale si produce circa il 48% dell'idrogeno mondiale. Tale metodo può essere applicato anche ad altri idrocarburi come per esempio l'etano e la nafta.

Non possono essere utilizzati idrocarburi più pesanti perché essi potrebbero contenere impurità.

Lo steam reforming di metano implica la reazione di metano e vapore in presenza di catalizzatori. Tale processo, su scala industriale, richiede una temperatura operativa di circa 800°C ed una pressione di 2.5 MPa. La prima fase consiste nella decomposizione del metano in idrogeno e monossido di carbonio.

Nella Figura 166 Reforming e applicazioni nelle celle a combustibile

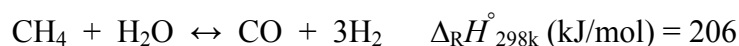
Reformer Systems - Overview



fase, chiamata “*shift reaction*”, il monossido di carbonio e l’acqua si trasformano in biossido di carbonio ed idrogeno.

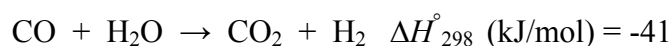
Tramite assorbimento o separazione con membrane, il biossido di carbonio è separato dalla miscela di gas, la quale viene ulteriormente purificata per rimuovere altri componenti non desiderati.

Le reazioni coinvolte (assumendo come gas naturale puro gas metano), sono:



reazione endotermica

All’uscita dal “reformer” il monossido di carbonio, reagendo con il vapore, si trasforma in anidride carbonica che è allontanata purificando così l’idrogeno prodotto.



reazione esotermica di *shift*

E quindi la reazione globale sarà:

$\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \quad \Delta_R H^\circ_{298\text{k}} (\text{kJ/mol}) = 165$ reazione endotermica

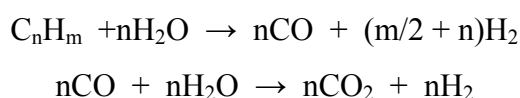
Il rendimento del processo si aggira sul 50%-70%.

La composizione tipica di un gas riformato è la seguente: 75-78% di idrogeno, 30% CO₂, tracce di metano e 10-20 ppm di CO.

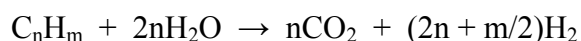
Un eccesso di vapore all'ingresso è richiesto per evitare la formazione di carbone e per favorire la reazione di reforming; normalmente il titolo di vapore è compreso tra 2,5÷5.

La concentrazione all'equilibrio del metano è una funzione della temperatura, della pressione e del vapore.

In generale se si utilizzassero altri idrocarburi leggeri avremmo:



La reazione globale:



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. Poiché le reazioni all'interno del reformer sono altamente endotermiche è richiesta una fonte di calore esterna (tipo un bruciatore a radiazione). Per la completa conversione del metano sono essenziali alte temperature (intorno a 800-900°C) nel catalizzatore.

In questa reazione il metano (CH₄) viene trasformato in idrogeno e CO₂ in due fasi (non visibili dalla figura), tramite l'apporto di vapore acqueo. La reazione richiede energia, che viene tuttavia fornita in gran parte (quasi l'80%) dal potere calorifico del metano stesso.

In base alla termodinamica, il reforming di metano in fase vapore a partire da una temperatura di 600°C è possibile solo con l'apporto di energia termica. Il calore necessario viene prodotto dalla combustione di parte del metano.

Questo metodo molto diffuso non prevede alcun immagazzinamento di energia, benché la metà dell'idrogeno provenga dall'acqua.

La seguente figura mostra le caratteristiche tipiche di un reformer a vapore per il metano. La composizione del gas prodotto ed i corrispondenti profili di temperatura sono stati ricercati sperimentalmente a Fraunhofer ISE (Institute for Solar Energy Systems) in Germania, nel campo delle basse potenze fino a 15kWth[28].

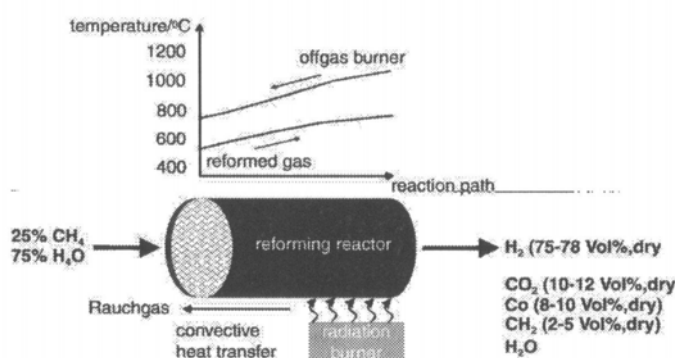


Figura 167 Caratteristiche di uno steam reformer per metano

In sintesi i parametri del processo di base dello steam reforming sono:

- o S/C: il rapporto di vapore rispetto al carbonio all'entrata nel reformer;
- o R/B: il rapporto tra il flusso di metano nel reformer R e quello nel bruciatore B;
- o p_{ref} : la pressione complessiva del reforming.

Simulazioni di reforming

In questo paragrafo descriveremo brevemente la sperimentazione effettuata negli anni passati da più laureandi sullo Steam Methane Reformer di proprietà e avente tecnologia Ansaldo sito nei laboratori dell'Università di Perugia.

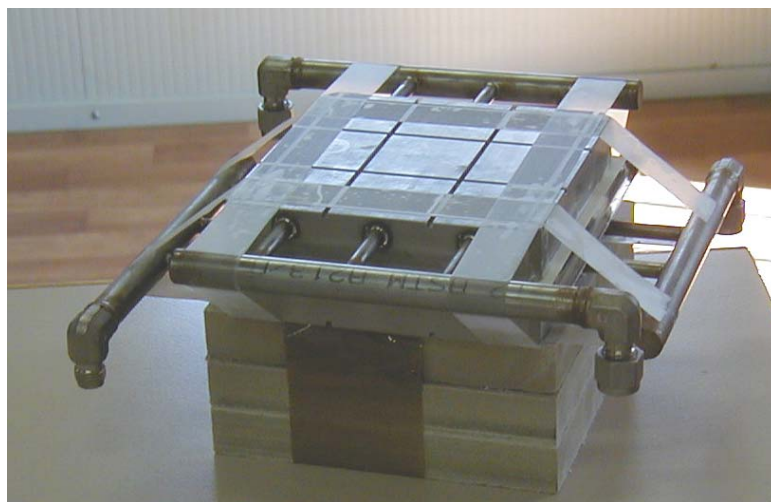


Figura 168 Monocella Ansaldo ARI

La campagna sperimentale eseguita è stata articolata su diverse prove che hanno permesso di chiarire la risposta reale dello strumento alla variazione di condizioni iniziali, quali portata di metano, portata di vapore, rapporto Steam/Carbon (S/C), temperatura, tempo di residenza dei reagenti.....etc.

Tabella 41 Caratteristiche della monocella Ansaldo ARI

DIMENSIONI	10 cm x 10 cm
ANODO	Nichel con cromo (spessore: 1/10 mm)
CATODO	Ossido di nichel litiato (spess.: 1/10 mm)
ELETTROLITA	Miscela di carbonati di litio e potassio
MATRICE	α/γ -LiAlO ₂
TEMPERATURA	650°C
PRESSIONE	Atmosferica

Il tutto è stato fatto in un primo momento alimentando il reformer con gas puri, al fine di conoscere le prestazioni ideali dello stesso e stabilire un range di parametri caratteristici del dispositivo all'interno dei quali si avesse il massimo delle prestazioni in termini di efficienza, in un secondo momento si è passati alla verifica delle prestazioni del reformer alimentato con biogas da scarica^{xx}.

Una volta noto ciò si è passato ad alimentazione con Biometano e si è effettuata una analisi comparativa dei risultati analizzando gli scostamenti in termini di efficienza tra l'alimentazione con biometano e quella con gas puri.

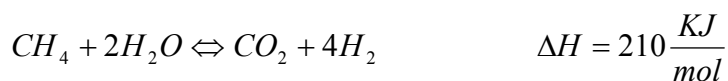
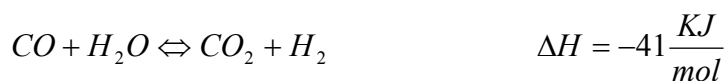
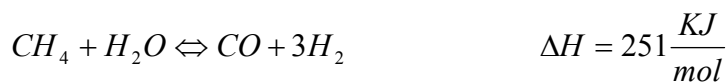
Per quanto riguarda l'analisi dei risultati sperimentali vengono definite tre tipi di efficienze che verranno utilizzate per confrontare i risultati derivanti dalle diverse prove eseguite.

$$E_1 = 1 - \frac{CH_4 out}{CH_4 in} \quad \text{Efficienza di conversione del metano}$$

$$E_2 = \frac{H_2 out}{4CH_4 in} \quad \text{Efficienza di produzione dell'idrogeno}$$

$$E_3 = \frac{CO_2 out}{CO da\ me\ tan\ o} = \frac{CO_2 out}{(CO + CO_2) out} \quad \text{Efficienza della reazione di shift}$$

Queste efficienze sono state dedotte dalle due equazioni che governano il processo di reformer:



6.6 La tecnologia Ansaldo

6.6.1 Generatore a celle a combustibile pc25

Il PC25 dell'Ansaldo è un impianto package a celle a combustibile, tale impianto funziona automaticamente in assenza di personale utilizzando gas naturale a pressione di rete.

Nella configurazione standard l'impianto PC25 può fornire energia elettrica e calore in connessione con la rete elettrica. Le capacità dell'impianto possono essere estese con configurazioni opzionali secondo le esigenze del caso.



Figura 169 PC25 dell'Ansaldo

Per quello che concerne la potenza, la massima potenza elettrica netta continua erogabile dall'impianto è pari a 200 kW/235 kVA. L'impianto funziona con continuità con temperature ambiente fino a 35°C ed a 150 metri sul livello del mare.

Dall'impianto è possibile recuperare calore fino a un massimo di 191.000 kCal/h.

L'alimentazione del PC25 è a gas naturale alla pressione della rete urbana e con una composizione che rispetta i limiti di tabella.

	Massimo volume % ammissibile
Metano	100
Etano	10
Propano	5
Butani	1,25
Pentani, Esani, C6+	0,5
CO2	3
Ossigeno	0,2
Azoto (continuo)	4
Zolfo totale	30 ppmv massimo (6 ppmv media)
Ammoniaca	1 ppmv
Cloro	0,05 ppm (in peso)

Tabella 42 Composizione ammissibile del gas naturale

Potenza elettrica nominale	200 kW / 235 KVA continui
Frequenza nominale	50 Hz
Tensione standard di uscita	400V Trifase
Rendimento elettrico	40% netto (PCI) tra il 40% ed il 100% della potenza nominale
Potenza termica massima	223 KW _i (191 Mcal/h) disponibili sotto forma di acqua calda ad una temperatura compresa tra 37°C ed 81°C al 100% della potenza elettrica nominale
Emissioni	Estremamente ridotte, in modo da rispettare ampiamente tutti i livelli attuali ed attualmente prevedibili
Rumorosità	Inferiore a 60dB a 10 m, in assenza di isolamento
Corrente di guasto	Funzionam. ad isola: 475A linea-linea Funzionam. in parallelo alla rete: 110% della corrente nominale (RMS)
Sovraccarico in transitorio	Funzionam. ad isola: 120% della potenza nominale Funzionam. in parallelo alla rete: non previsto

Tabella 43 Composizione ammissibile del gas naturale

La quasi totale assenza di processi di combustione e la presenza di un sistema di desolforazione del combustibile rendono il livello di emissioni gassose del PC25 particolarmente basso, specie se confrontato con sistemi più convenzionali.

Il grafico rappresenta un confronto per le emissioni di NO_x, CO, SO_x e particolato tra il PC25 ed un impianto cogenerativo di tipo convenzionale.

6.7 PRINCIPALI TIPI DI CELLE E CARATTERISTICHE

6.7.1 Introduzione

In questo capitolo analizzeremo più in dettaglio le varie tipologie di celle, descrivendole sia dal punto di vista del funzionamento che delle applicazioni attualmente realizzate.

La descrizione si baserà sulla classificazione che si fonda sul criterio della temperatura di funzionamento.

6.7.2 Celle a bassa temperatura

Le tecnologie a bassa temperatura interessano quei tipi di celle a combustibile la cui temperatura di esercizio è solitamente compresa tra i 70 e i 220 °C; esse necessitano di idrogeno puro per il loro funzionamento e devono quindi essere necessariamente accoppiate a un sistema di trattamento del combustibile, ciò ne limita i rendimenti elettrici.

Le applicazioni in cui avranno sviluppo queste celle sono sicuramente quelle veicolari e portatili, oltre che la cogenerazione di piccola taglia distribuita.

6.7.2 Celle Alcaline (*Alkaline fuel cells, AFC*)

Le celle alcaline operano a bassa temperatura, normalmente fra 70 e 120 °C ed impiegano come elettrolita una soluzione acquosa di idrossido di potassio, fatto circolare attraverso la cella.

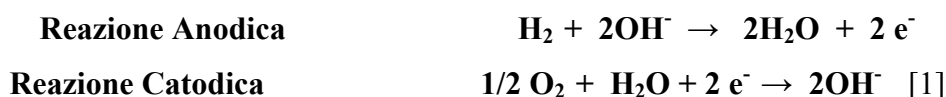
Nei confronti di altri tipi di celle, le AFC presentano una serie di vantaggi:

- Rendimenti elettrici che possono raggiungere il 65%;
- Costi non elevati dei componenti costituenti la cella;
- Tempi di vita lunghi (dimostrate 10.000-15.000 ore), dovuti alla buona compatibilità dei materiali di cella.

La principale limitazione delle AFC è la bassa tolleranza alle impurezze presenti nei gas reagenti; gli ioni OH⁻ reagiscono con i composti del carbonio, anche se presenti in tracce, rendendo problematico l'uso di gas di sintesi ottenuti con processi di reforming e della stessa aria, che normalmente presenta un contenuto di CO₂ superiore a 300 ppm.

Questo rende necessario operare con gas di estrema purezza o in alternativa impiegare complicati e costosi sistemi di purificazione, che rendono non economico l'uso di celle alcaline per impianti di generazione di potenza stazionaria.

Le reazioni elettrochimiche che avvengono in una cella alcalina sono :



L'acqua si forma all'anodo, dove viene espulsa, assieme all'idrogeno residuo (fig. 170).

La cella richiede gas di alimentazione estremamente puri (99,99% di H_2); non sono tollerati composti del carbonio (CO , CO_2) che interagiscono con l'elettrolita.[1]

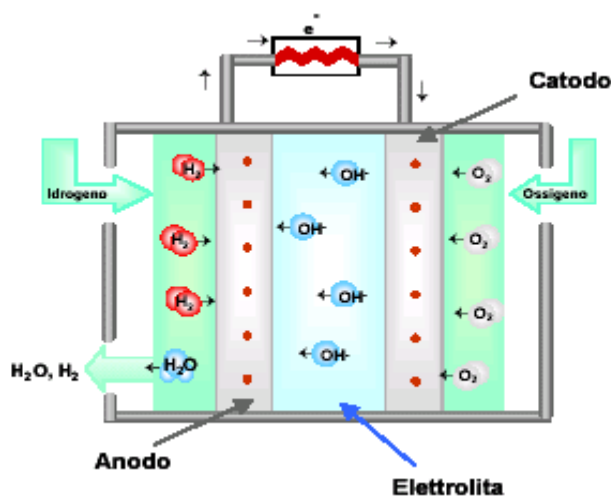


Figura 170: Schema di funzionamento di una cella alcalina.[1]

Pur avendo raggiunto un buon grado di maturità tecnologica, le attività di ricerca in questo settore sono molto limitate. In passato le ricerche sono state essenzialmente orientate allo sviluppo di sistemi per usi militari o per impieghi nella trazione.

Ricordiamo che la tecnologia è stata impiegata in molti programmi della NASA (Apollo e Shuttle) fin dagli anni '60.

Negli ultimi anni le attività di ricerca sono state svolte principalmente da aziende europee quali la *ZeTek Power*, che ha sviluppato sistemi per usi residenziali e commerciali per potenze comprese tra 2,5 e 250 kW ed anche unità per la propulsione di battelli.

6.7.3 Celle ad Elettrolita Polimerico (*Polymer Electrolyte Fuel Cell, PEFC*)

Le celle ad elettrolita polimerico operano a temperature tra 70 e 100 °C ed utilizzano come elettrolita una membrana solforica perfluorurata ad elevata conducibilità protonica. Gli elettrodi sono strutture porose a base di carbone, su cui è disperso il catalizzatore costituito da platino o sue leghe.

Rispetto ad altri tipi di celle presentano una serie di vantaggi:

- Elevata densità di potenza dello stack (attualmente > 1 kW/l , >1kW/kg);
- Assenza di problemi di corrosione tipici di altri tipi di celle con elettrolita liquido;
- Relativa semplicità costruttiva;
- Rapidità di partenza a freddo (dell'ordine del minuto).

La bassa temperatura operativa è tuttavia fonte di alcuni svantaggi rispetto alle altre tipologie di cella , si ha:

- Scarsa tolleranza alla presenza di CO nel combustibile;
- Una più difficile integrazione termica fra sistema di trattamento del combustibile e stack.

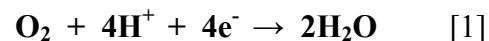
Per ovviare a questi svantaggi sono in atto ricerche orientate allo sviluppo di membrane in grado di lavorare a temperature più elevate (fino a 200 °C).

Le reazioni che avvengono in una cella ad elettrolita polimerico (fig. 171) sono:

Reazione Anodica



Reazione Catodica



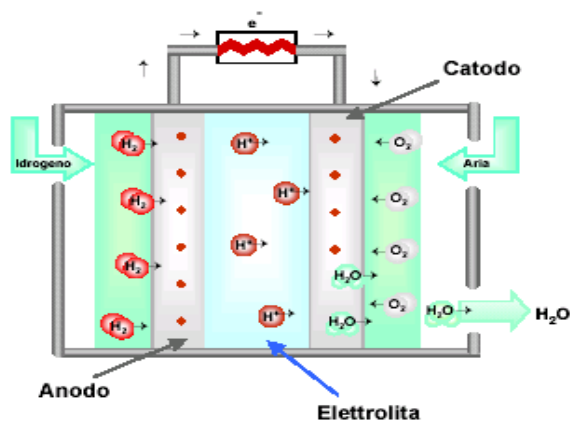


Figura 171: Schema di funzionamento di una cella ad elettrolita polimerico.[1]

L'acqua prodotta dalla reazione chimica viene espulsa al catodo, con l'eccesso di aria.

Al processo partecipa idrogeno; se si utilizza gas di sintesi, è necessario convertire l'ossido di carbonio, eventualmente presente in anidride carbonica e ossigeno.

La presenza anche in tracce del CO nel gas alimentato all'anodo comporta un avvelenamento del catalizzatore elettrodico. Tenore di CO ammesso nella cella: < 10 ppm. [1]

Le PEFC, sviluppate agli inizi degli anni '60 per applicazioni spaziali, dalla metà degli anni '80 sono state oggetto di notevole attenzione per applicazioni nel campo della trazione elettrica.

Negli USA è partito, a gennaio 2002, un programma di ricerca, il "FreedomCar", finalizzato allo sviluppo di veicoli con fuel cells alimentate a idrogeno, grazie al DoE (*Department of Energy*) e all'USCAR (*United States Council for Automotive Research*) che raggruppa le tre maggiori case automobilistiche statunitensi come la *General Motors*, *DaimlerChrysler*, *Ford* che hanno l'obiettivo di sviluppare veicoli a basso impatto ambientale ma equivalenti in termini di prezzi e costi a quelli presenti sul mercato.

E' importante ricordare una delle più importanti alleanze fra case automobilistiche, la "*California Fuel Cell Partnership*", alla quale aderiscono costruttori automobilistici e di celle a combustibile, compagnie petrolifere ed agenzie di governo; l'obiettivo di questo gruppo è quello di dimostrare la fattibilità dell'integrazione di combustibili, come idrogeno e metanolo, nelle attuali infrastrutture di distribuzione e di definire i passi necessari per avviare la commercializzazione.

Nella divisione stazionario le aree del mercato più accessibili per le PEFC sono il settore residenziale (2-50 kW) e commerciale (250-500 kW), ed anche la generazione portatile.

I primi due segmenti di mercato sembrano poter assorbire bene questa tecnologia dalle caratteristiche energetiche elevate e dal bassissimo impatto ambientale.

Diverse organizzazioni come la *Ballard Power System*, *Nuvera Fuel Cells*, *GEMicrogen/PlugPower* hanno avviato programmi di sviluppo e ricerca ottenendo importanti risultati.

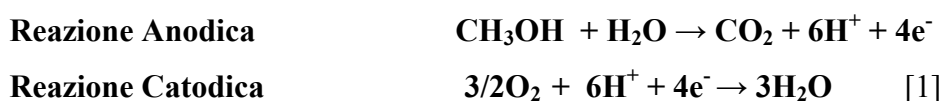
Celle a Metanolo Diretto (Direct Methanol Fuel Cell, DMCF)

Le celle a combustibile a metanolo diretto operano a temperature comprese tra 70 e 100 °C e vengono alimentate direttamente con metanolo.

La possibilità di utilizzare il combustibile direttamente in cella rende le DMCF particolarmente adatte per le applicazioni veicolari e lo sviluppo di generatori portatili; in effetti l'eliminazione del reformer esterno del combustibile permette di realizzare sistemi semplici e compatti.

Le attuali celle presentano valori di efficienza dell'ordine del 35% e densità di potenza ancora basse (180-250mW/cm²) per questo motivo sono ancora allo stadio di ricerca di laboratorio per risolvere i principali problemi legati alla bassa reattività del metanolo, che limita la densità di potenza, e agli effetti di trasporto del combustibile attraverso la membrana che provocano una degradazione delle prestazioni di cella.

Le reazioni che avvengono in una cella a metanolo diretto (fig. 172) sono:



Metanolo ed acqua reagiscono nella camera anodica della cella per produrre anidride carbonica e ioni idrogeno, questi ultimi si diffondono nel comparto catodico dove reagiscono con l'ossigeno per produrre acqua.[1]

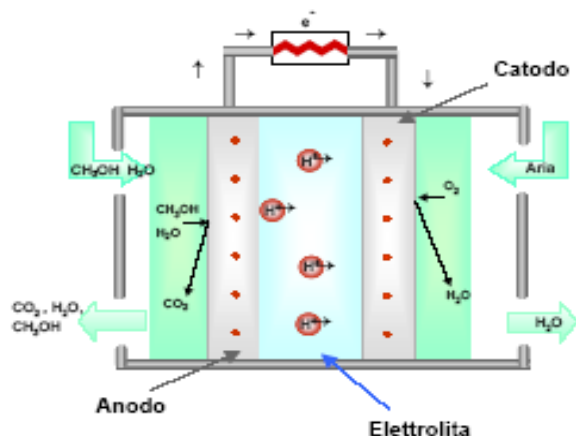


Figura 172: Schema di funzionamento di una cella a metanolo diretto.[1]

Attualmente molti laboratori e organizzazioni di ricerca hanno in corso attività di studio sulle DMFC che hanno portato alla realizzazione di prototipi da 10-40-150W e 1 kW. Compagnie di elettronica come la Motorola, Nec, Sony e la Smart Fuel Cell stanno sviluppando piccole unità da utilizzare per elettronica di consumo (computer portatili, telefoni cellulari).

Celle ad Acido Fosforico (Phosphoric Acid Fuel Cells, PAFC)

Le celle ad acido fosforico operano a temperature prossime ai 200 °C con un elettrolita costituito da una soluzione concentrata di acido fosforico. I sistemi che utilizzano questo tipo di celle sono caratterizzati da un'efficienza elettrica tra il 37 ed il 42 % e consentono di disporre di calore a una temperatura tale da poter essere sfruttato sia all'interno dell'impianto, che per utenze di cogenerazione.

La temperatura di funzionamento della cella è abbastanza elevata da non richiedere gas di alimentazione estremamente puri, ma non così alta da creare problemi ai componenti della cella; è quindi possibile alimentare la cella con correnti gassose provenienti da processi di reforming di idrocarburi, senza la necessità di stadi di purificazione intermedi.[1]

Le reazioni che avvengono in una cella ad acido fosforico (fig. 173) sono:

Reazione Anodica



Reazione Catodica



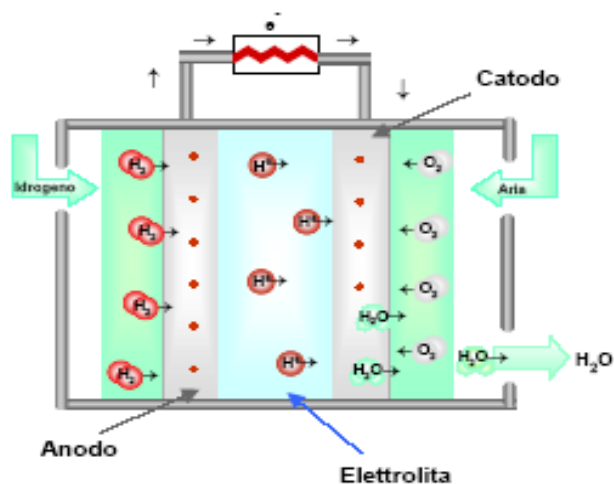


Figura 173: Schema di funzionamento di una cella ad acido fosforico.[1]

Come nel caso delle PEFC, l'acqua si forma al catodo ed è espulsa, assieme all'aria in eccesso, nel gas di scarico del comparto catodico.

Al processo partecipa solo idrogeno; se si utilizza gas di sintesi, è necessario convertire tutto l'ossido di carbonio eventualmente presente in anidride carbonica ed idrogeno. La presenza di CO nel gas alimentato all'anodo, oltre che portare una diminuzione del rendimento di cella, comporta un avvelenamento dei catalizzatori elettronici: massimo tenore di CO ammesso nella cella : 1 % [1]

I problemi che riguardano questa tipologia di cella a combustibile interessano l'ottimizzazione delle prestazioni, la durata degli impianti e la riduzione dei costi per permetterne l'ingresso sul mercato.

Le applicazioni più promettenti per questa tecnologia sono di tipo stazionario che permette la realizzazione di impianti dalle diverse caratteristiche, con potenze che vanno da 50 kW fino a 11 MW, in quei settori che richiedono un'elevata efficienza elettrica e un ridottissimo impatto ambientale localizzato (ospedali, alberghi, edifici commerciali, società di telecomunicazione ecc.).

Un importante esempio italiano di questa tecnologia è rappresentato da un impianto di 200 kW presso il “Museo della Scienza e della Tecnica” di Milano realizzato nel 2001.



Figura 174: L'impianto da PAFC da 200 kW installato a Milano.[1]

L'energia prodotta dall'impianto è utilizzata per alimentare pannelli radianti per il riscaldamento del Museo; l'ulteriore calore recuperato è utilizzato per alimentare gli impianti già esistenti, riducendo così il carico delle caldaie; è da sottolineare che il Museo, situato nel centro di Milano, è ospitato in un edificio del XVI secolo, ciò ha

portato la scelta di questa tecnologia sia per la sua bassa intrusività sia per la possibilità di ridurre le emissioni prodotte dal preesistente impianto di riscaldamento dell'edificio.

E' da ricordare anche la realizzazione nel 1995 dell'impianto dimostrativo da 1,3 MW (fig 175) installato sempre a Milano, presso il polo tecnologico della Bicocca, grazie alle attività promosse dall'ENEA (Ente per le Nuove Tecnologie, l'Energia e l'Ambiente) in collaborazione con l'industria nazionale.



Figura 175: L'impianto PAFC da 1,3 MW installato al polo tecnologico di Milano.[1]

Questo impianto prova durante l'esercizio sperimentale ha dimostrato di avere prestazioni in linea con gli obiettivi di progetto, verificando i vantaggi

energetici e ambientali e soprattutto ha dimostrato l'enorme potenzialità della tecnologia.

6.7.4 Celle ad alta temperatura

La tecnologia ad alta temperatura interessa due particolari tipi di fuel cells, le MCFC e le SOFC, con temperature di funzionamento rispettivamente di 650 °C e circa 1000 °C, che presentano rispetto alle altre fuel cells una maggiore flessibilità nell'uso di combustibili e rendono possibile la cogenerazione a temperature d'interesse industriale.

Celle a Carbonati Fusi (Molten Carbonate Fuel Cells, MCFC)

Le celle a carbonati fusi, operano a temperature di circa 650 °C. Sono attualmente allo stadio di prototipi di potenza con moduli da 100 a 500 kW fino a qualche MW e appaiono molto promettenti, soprattutto per gli alti rendimenti previsti (50-60%) e per la disponibilità di disporre di calore ad alta temperatura utilizzabile per la cogenerazione[2] e/o in cicli ibridi con turbina che permette di arrivare ad efficienze elettriche sino al 60-70%. Le alte temperature permettono inoltre di costruire celle con reformer interno del metano che contribuisce a ridurre i costi d'impianto e a rendere il sistema più semplice e affidabile. Le reazioni che avvengono in una cella a carbonati fusi sono:

Reazione Anodica



Reazione Catodica

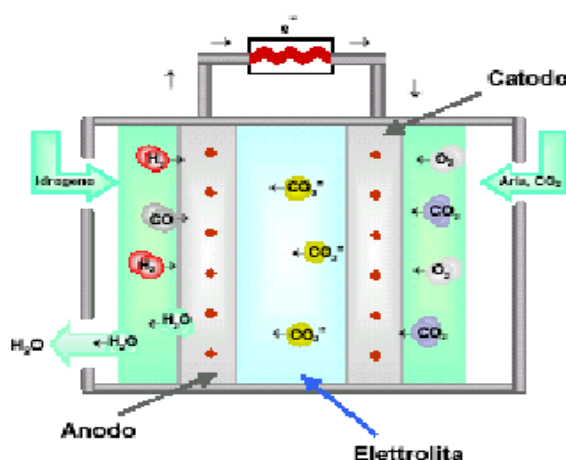
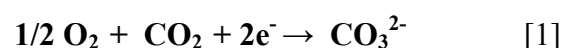


Figura 176: Schema di funzionamento di una cella a combustibile a carbonati fusi.[1]

Nonostante i notevoli progressi raggiunti negli ultimi anni restano ancora da risolvere alcuni problemi per questo tipo di celle, quali la scarsa tolleranza ai composti dello zolfo (H_2S , COS), la dissoluzione del catodo, la sinterizzazione dell'anodo e la corrosione dei componenti metallici come i piatti bipolari.

Una trattazione più approfondita sulle MCFC sarà effettuata nel Cap.4.

Celle a Ossidi Solidi (Solid Oxide Fuel Cell, SOFC)

Le celle a ossidi solidi operano a temperatura elevata (circa 900-1000 °C), per assicurare una sufficiente conducibilità all'elettrolita ceramico.

Per le SOFC sono state proposte varie configurazioni, che si differenziano per forma della cella, dimensioni e spessore dei componenti e geometria dei canali di flusso per i gas reagenti.[1]

Oltre alla configurazione classica sono state proposte celle tubolari, sviluppata dalla *SiemensWestinghouse*, celle di tipo planare e quelle di tipo monolitico.

Le SOFC utilizzano come elettrolita un materiale ceramico (ossido di zirconio stabilizzato con ossido di ittrio) che alla temperatura di funzionamento permette il trasporto degli ioni O^{2-} .

Gli elettrodi sono costituiti da ossidi di zirconio al cobalto o al nichel (anodo) e da manganito di lantanio drogata con stronzio (catodo).

Essendo i materiali costituenti la cella tutti allo stato solido vengono eliminati i problemi di resistenza alla corrosione e di evaporazione tipici delle celle con elettrolita liquido; anche il combustibile non necessita più di particolari requisiti in quanto l'alta temperatura rende possibile il reforming interno del metano e/o di altri idrocarburi pesanti semplificando il sistema impiantistico.

Il calore di scarto che le SOFC mettono a disposizione, operando a temperature così elevate, è di alta qualità, così da poter inserire questa tecnologia nell'ambito di un "ciclo combinato avanzato" (ciclo in combinazione con turbina a gas) per raggiungere rendimenti elettrici del 60-70 %.

Sistemi ad alta efficienza come un ciclo combinato avanzato possono essere realizzati nell'intervallo di potenza da 250kW ad oltre 25MW, e rappresentano la soluzione a più alta efficienza per la generazione distribuita di energia elettrica per i prossimi anni.[1]

Le reazioni che avvengono in una cella ad ossidi solidi (fig. 2.8) sono:

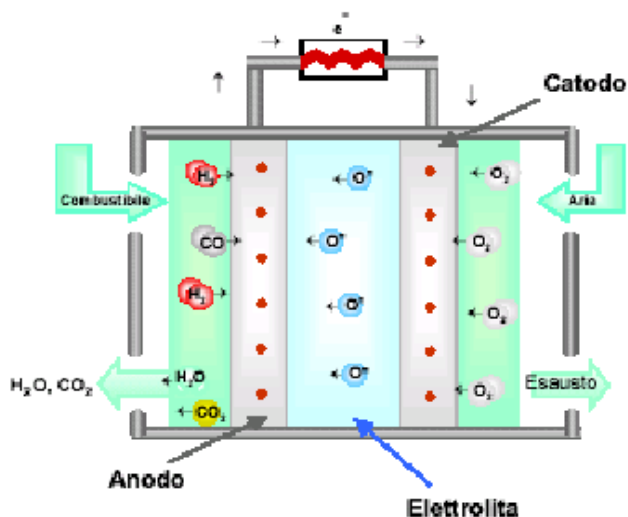
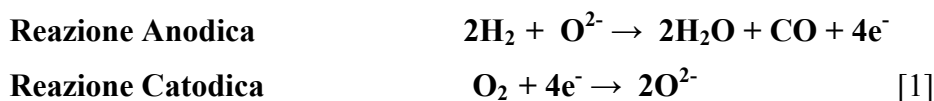


Figura 177: Schema di funzionamento di una cella a combustibile a ossidi solidi.[1]

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, formando idrogeno.[1]



Tra le varie tecnologie di fuel cells le celle a combustibile a ossidi solidi sono le uniche che possiedono il potenziale per poter essere competitive sul mercato nel campo delle applicazioni che vanno dalle piccole unità per uso residenziale (2kW) fino agli impianti per la distribuzione di energia elettrica (15-20 MW).

Naturalmente anche per questa tecnologia ci sono dei problemi da risolvere essenzialmente legati al degrado dei materiali e al loro assemblaggio senza dimenticare il grosso sforzo che si dovrà fare per la riduzione dei costi.



Figura 178: Immagine impianto SOFC accoppiato a turbina gas daella potenza di 300 kW[1]

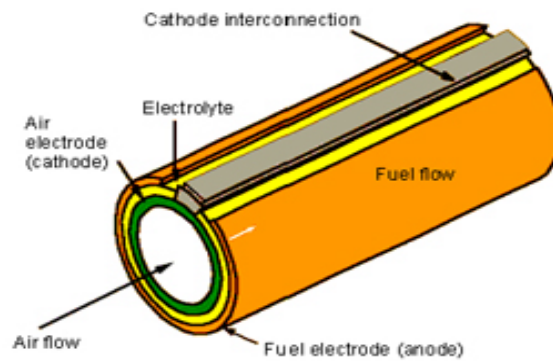


Figura 179: Configurazione tubolare di una cella ad ossidi solidi.

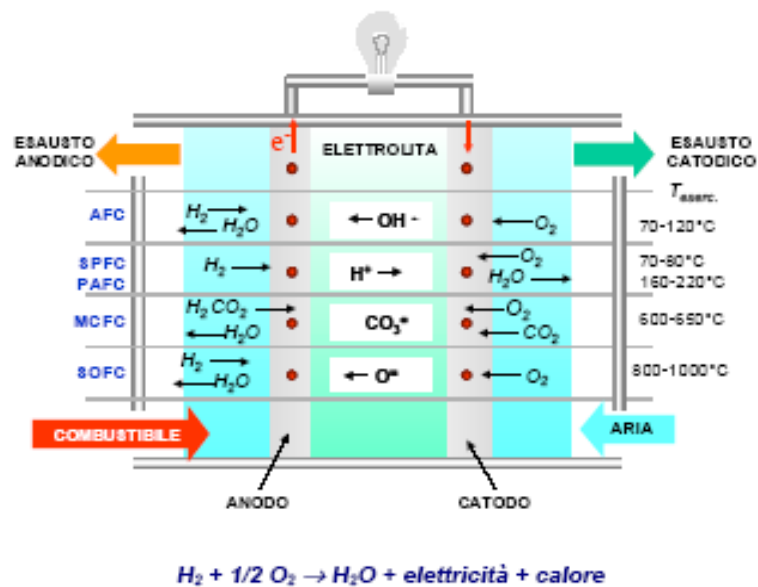


Figura 180 : Schema generale di funzionamento dei vari tipi di celle.[1]

Si riporta uno schema di sintesi sui principali tipi di celle e le loro caratteristiche.[1]

Principali tipi di celle e loro caratteristiche

Caratteristiche \ Tipo	CELLE A BASSA TEMPERATURA			CELLE AD ALTA TEMPERATURA	
	AFC	PEFC	PAFC	MCFC	SOFC
ELETTROLITA	Iodossido di potassio	Membrana polimerica	Acido fosforico	Carbonato di litio e potassio	Ossido di zirconio drogato
IONE CHE PROMUOVE LA REAZIONE DI CELLA	OH^-	H^+	H^+	CO_3^{2-}	O^{2-}
TEMPERATURA, °C	60-120	70-100	160-220	600-650	800-1000
CATALIZZATORE	Pt/Pd, Ni	Platino	Platino	Nichel	Non richiesto
MATERIALI COSTRUTTIVI	Plastica, grafite, Inconel	Materiali grafittici, metalli	Materiali grafittici	Nichel, acciaio inossidabile	Materiali ceramici, metalli
COMBUSTIBILE IMPIANTI	Idrogeno puro (99,99%)	Idrogeno Gas riformati (MeOH, GN)	Idrogeno Gas riformati (GN, MeOH, idrocarburi leggeri)	Idrogeno Gas riformati	Idrogeno Gas riformati – Gas da carbone
OSSIDANTE	Ossigeno (puro)	O_2 / Aria	O_2 / Aria	O_2 / Aria	O_2 / Aria
EFFICIENZA ELETTRICA (PCI), %	60	40-60	40-60	45-55	45-60
DENSITA' DI POTENZA, mW/cm ²	300-500	300-900	150-300	150	150-270
STATO DELLA TECNOLOGIA	Sistemi 5-80 kW	Sistemi 5-250 kW	Impianti dimostrativi fino a 11 MW	Impianti dimostrativi fino a 2 MW	Stack 25 kW Impianto 220 kW
TEMPO DI AVVIAMENTO	Minuti	Minuti	1-4 h	5-10 h	5-10 h
APPLICAZIONI	Applicaz. spaziali, gener. portatili, trasporto	Piccoli generatori per cogenerazione e usi residenziali, trasporto	Cogenerazione, potenza distribuita	Cogenerazione industriale, potenza distribuita	Cogenerazione industriale, potenza distribuita
VANTAGGI	Densità di potenza elevata	Elettrolita non volatile Minimi problemi di materiali e corrosione Alta densità di potenza Resistenza a CO_2 Bassi tempi di avviamento	Resistenza a CO_2 Alta efficienza globale in applicazioni cogenerative Tecnologia matura	Disponibilità di calore ad alta temperatura CO è un combustibile Rendimento elevato Possibilità di reforming interno	Disponibilità di calore ad alta temperatura Non necessario uso di catalizzatori Rendimento elevato Possibilità di reforming interno
SVANTAGGI	Nessuna resistenza a CO , scarsa al CO_2 Estrema purezza gas di alimentazione	Bassa tolleranza a CO Problemi di gestione dell' H_2O	Bassa tolleranza a CO	Problemi di vita e stabilità dei materiali Richiesto un ricircolo di CO_2 Alto tempo di avviamento	Sollecitazioni termiche elevate nei materiali Alto tempo di avviamento
DISPONIBILITÀ COMMERCIALE	Applicaz. speciali	2002-2003 (gen. stazionaria) 2003-2005 (trasporto)	1995-2000	> 2003	> 2005

6.8 TERMODINAMICA DELLA CELLA

6.8.1 Introduzione

Lo scopo di questa sezione è descrivere i processi chimici e termodinamici di una cella a combustibile; il primo passo logico da fare è quello di determinare l'efficienza ideale della fuel cell, che ci permetterà di dedurre e calcolare le perdite che insorgono durante il suo funzionamento.

6.8.2 Energia libera di Gibbs e potenziale di Nernst

La funzione termodinamica più importante in chimica, derivata dal primo e secondo principio, è la funzione di Gibbs ($G = H - TS$) indicata col nome di energia libera[4], che tiene conto sia delle variazioni di entropia che di energia per un sistema non isolato.

L'energia libera è una funzione di stato perché H , T , S sono funzioni o variabili di stato; quindi anche se il valore dell'energia libera di un sistema non è noto, ciò non ostacola la logica termodinamica, che considera soltanto le differenze di energia libera fra sistemi diversi, o fra stati diversi di uno stesso sistema, e non i valori assoluti di tale grandezza.[4]

A questo punto va fatta un'importante considerazione sul significato di energia libera: questa rappresenta la differenza tra il valore del lavoro che il sistema impiega nella realizzazione della trasformazione e il valore massimo del lavoro teoricamente ottenibile da quella trasformazione.[4]

$$- \Delta G = \text{lavoro utilizzabile(dall'esterno)} \quad (1.1)$$

Man mano che tale lavoro viene utilizzato, l'energia libera del sistema diminuisce fino a un valore minimo al quale poi si mantiene costante a cui corrisponde:

$$\Delta G = 0$$

In queste condizioni il sistema non è più in grado di compiere lavoro utilizzabile dall'esterno: è in uno stato di equilibrio.

Un tipico esempio della possibilità di prelevamento ed utilizzazione dell'energia libera è rappresentato da una pila elettrica, nella quale l'energia libera di una reazione chimica viene utilizzata per produrre energia elettrica fino a quando le

reazioni chimiche nella pila abbiano raggiunto l'equilibrio ($\Delta G = 0$) e quindi la pila divenuta scarica non è più in grado di fornire energia.

Questo meccanismo di trasformazione *energia chimica* $\rightarrow$ *energia elettrica* è lo stesso che utilizzano le celle a combustibile per convertire l'energia chimica del combustibile alimentato dall'esterno direttamente in energia elettrica.

Si è visto che il lavoro utile che un sistema può compiere durante una trasformazione è dato dalla diminuzione della sua energia libera (1.1); una forma di lavoro utile è appunto il lavoro elettrico, che è espresso da una quantità di elettricità per una differenza di potenziale; l'unità di quantità di elettricità usata in elettrochimica è pari a una mole di elettroni (96490 Coulomb), e tale quantità prende il nome di Faraday (F).

Quindi, se n Faraday passano reversibilmente da un elettrodo a un altro, ed è E il valore in volt della forza elettromotrice (f.e.m) fra essi, il lavoro elettrico massimo che il sistema può compiere è dato dalla relazione:

$$L_{\text{utile}} = n F E \quad (1.2)$$

Dalla (1.2) si deduce quindi che

$$- \Delta G = n F E \quad (1.3)$$

La (1.3) mette in relazione la variazione di energia libera durante lo svolgersi di una reazione di ossidoriduzione, con il lavoro elettrico ottenibile dalla reazione.[4]

Per una qualsivoglia reazione (1.4), nel nostro caso di ossidoriduzione,



la variazione di energia libera è data dalla legge dell'equilibrio chimico, che costituisce la base quantitativa degli equilibri chimici:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{[C]^\gamma [D]^\delta}{[A]^\alpha [B]^\beta} \quad (1.5)$$

Utilizzando la (1.4) e la (1.5) si ottiene:

$$E = E^0 + \frac{RT}{n F} \ln \frac{[A]^\alpha [B]^\beta}{[C]^\gamma [D]^\delta} \quad (1.6)$$

o anche nella forma

$$E = E^0 + \frac{RT}{n F} \ln \frac{\Pi [\text{attività reagenti}]}{\Pi [\text{attività prodotti}]} \quad (1.7)$$

che rappresenta l'equazione di Nernst (1889) e consente di calcolare, ad un certo istante .

e alla temperatura $T = 298,15 \text{ }^{\circ}\text{C}$, il potenziale che può essere generato in una pila da una reazione di ossidoriduzione, nota la costante di equilibrio della reazione a quella temperatura e le attività dei costituenti a quell'istante.

Per la reazione globale di cella, il potenziale della cella aumenta al crescere dell'attività (concentrazione) dei reagenti e al decrescere dell'attività dei prodotti.

6.8.3 Efficienza ideale

L'efficienza ideale di una cella a combustibile è definita dal suo potenziale di Nernst, E , che corrisponde al voltaggio ideale di cella .

L'equazione di Nernst fornisce una relazione tra il potenziale ideale standard (E^0) e il potenziale ideale all'equilibrio (E) per le diverse temperature e pressioni parziali dei reagenti e prodotti.

Una volta stabilito il valore del potenziale ideale alle condizioni standard ($P=1 \text{ atm}$, $T= 298,15 \text{ }^{\circ}\text{C}$), il voltaggio ideale di cella può essere determinato ad altre temperature e pressioni attraverso l'equazione (1.7), conoscendo la reazione elettrochimica nella cella a combustibile in esame (tabella 44 -45).

Fuel Cell	Anode Reaction	Cathode Reaction
Proton Exchange Membrane and Phosphoric Acid	$\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	$\frac{1}{2} \text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$
Alkaline	$\text{H}_2 + 2(\text{OH})^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$	$\frac{1}{2} \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow 2(\text{OH})^-$
Molten Carbonate	$\text{H}_2 + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + 2\text{e}^-$ $\text{CO} + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow 2\text{CO}_2 + 2\text{e}^-$	$\frac{1}{2} \text{O}_2 + \text{CO}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{CO}_3^{2-}$
Solid Oxide	$\text{H}_2 + \text{O}^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$ $\text{CO} + \text{O}^{2-} \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{e}^-$ $\text{CH}_4 + 4\text{O}^{2-} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + 8\text{e}^-$	$\frac{1}{2} \text{O}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{O}^{2-}$

CO - carbon monoxide

CO₂ - carbon dioxide

CO₃²⁻ - carbonate ion

e⁻ - electron

H⁺ - hydrogen ion

H₂ - hydrogen

H₂O - water

O₂ - oxygen

OH⁻ - hydroxyl ion

Tabella 44 :Reazioni elettrochimiche in alcune tipologie di celle a combustibile.[5]

Cell Reactions ^a	Nernst Equation
$\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	$E = E^\circ + (RT/2F) \ln [P_{\text{H}_2} / P_{\text{H}_2\text{O}}] + (RT/2F) \ln [P_{\text{O}_2}^{1/2}]$
$\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{CO}_2(\text{e}) \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2(\text{a})$	$E = E^\circ + (RT/2F) \ln [P_{\text{H}_2} / P_{\text{H}_2\text{O}} (P_{\text{CO}_2})_{(\text{a})}] + (RT/2F) \ln [P_{\text{O}_2}^{1/2} (P_{\text{CO}_2})_{(\text{e})}]$
$\text{CO} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$	$E = E^\circ + (RT/2F) \ln [P_{\text{CO}} / P_{\text{CO}_2}] + (RT/2F) \ln [P_{\text{O}_2}^{1/2}]$
$\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$	$E = E^\circ + (RT/8F) \ln [P_{\text{CH}_4} / P_{\text{H}_2\text{O}}^2 P_{\text{CO}_2}] + (RT/8F) \ln [P_{\text{O}_2}^2]$

Tabella 45: Reazioni nelle celle a combustibile e relative equazioni di Nernst.[5]

Il potenziale ideale standard (E^0) di una cella a combustibile nella quale reagisce H_2 e O_2 è 1,229V, con produzione di acqua allo stato liquido, e corrisponde alla variazione di energia libera nella reazione chimica tra idrogeno e ossigeno; mentre nel caso si produca acqua allo stato gassoso il potenziale risulta essere 1,18V a causa della non compensazione tra il fattore entalpico e il fattore entropico nella funzione di Gibbs nel passaggio liquido→ vapore.

Il valore del potenziale è ottenuto dalla relazione:

$$E_{\text{ideale}} = - \frac{\Delta G}{n F} = - \frac{- 237,1}{2 \cdot 96488} = 1,229 \text{ V} \quad (1.8)$$

[il ΔG corrisponde al valore dell'energia libera di formazione standard dell'acqua allo stato liquido].

6.8.4 Efficienza Reale

L'efficienza reale di una cella risulta essere uguale a quella ideale all'equilibrio finché non si ha passaggio di corrente nel circuito esterno, nel momento in cui questa comincia a circolare si ha un allontanamento dall'equilibrio per l'insorgere di fenomeni di polarizzazione (fig.3.3); si ha quindi una diminuzione dell'energia elettrica fornita, rispetto a quella teorica, con corrispondente aumento del calore prodotto.[1]

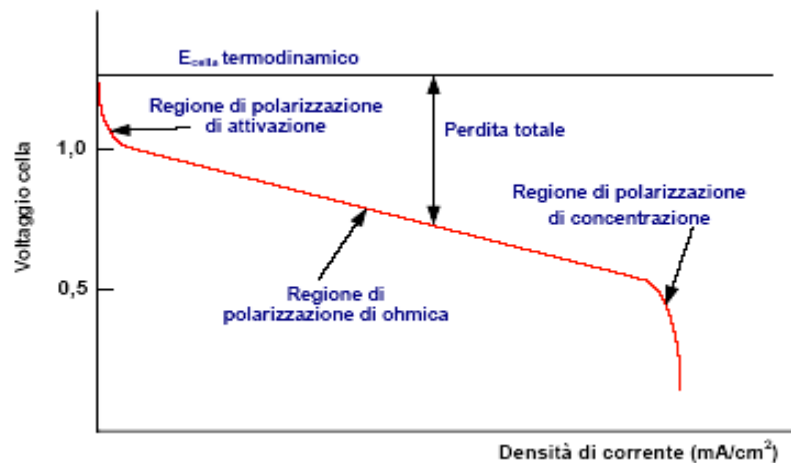


Figura 181: Curva caratteristica tensione/densità di corrente.[1]

Polarizzazioni

Le polarizzazioni, indicate con il simbolo η , dipendono da molteplici fenomeni e incidono sul potenziale della cella che decresce dal suo valore ideale: $[V = E - \text{perdite}]$.

Polarizzazione di attivazione

La polarizzazione di attivazione è connessa alla velocità delle reazioni elettrochimiche. Nel caso di reazioni elettrochimiche cui η_{att} è dell'ordine di 50-100 mV, viene espressa dall'*Equazione di Tafel*:

$$\eta_{\text{att}} = \frac{RT}{\alpha n F} \ln \frac{i}{i_0} = a + b \log i \quad (1.9)$$

dove i termini a e b sono :

$$a = -2,3 \frac{RT}{\alpha n F} \log i_0 \quad b = 2,3 \frac{RT}{\alpha n F}$$

in cui α = coefficiente di trasferimento di carica

i_0 = densità di corrente di scambio

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.[1]

Polarizzazione ohmica

Questo tipo di polarizzazione è causata dalla resistenza al flusso di ioni nell'elettrolita e al flusso di elettroni attraverso i materiali dell'elettrodo:

$$\eta_{\text{ohm}} = i R \quad (1.10)$$

in cui R 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.[1]

Polarizzazione di concentrazione

La polarizzazione di concentrazione è dovuta ai 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).

La velocità di trasporto di massa in molti casi può essere descritta dalla *I^a legge di Fick*:

$$i = \frac{n F D}{\delta} (C_b - C_s) \quad (1.11)$$

in cui:

D = coefficiente di diffusione delle specie reagenti

C_b = concentrazione delle specie reagenti nel Bulk

C_s = concentrazione sulla superficie dell'elettrodo

δ = 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:

$$i_l = \frac{n F D C_b}{\delta} \quad (1.12)$$

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

$$\eta_{\text{conc}} = \frac{RT}{n F} \ln \left(1 - \frac{i}{i_l} \right) \quad (1.13)$$

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:

$$\begin{aligned} V_a &= E_a + |\eta_{\text{anodo}}| && \text{Anodo} \\ V_c &= E_c - |\eta_{\text{catodo}}| && \text{Catodo} \end{aligned}$$

dove $\eta_{\text{anodo}} = \eta_a(\text{att}) + \eta_a(\text{conc})$ e $\eta_{\text{catodo}} = \eta_c(\text{att}) + \eta_c(\text{conc})$.

Il potenziale di cella quando circola corrente può esprimersi come:

$$V_{\text{cella}} = E_{\text{rev}} - \eta_c - \eta_a - iR \quad (1.14)$$

6.8.5 Rendimento termodinamico di cella

Il rendimento termodinamico di una cella può essere definito come il rapporto tra il massimo lavoro ottenibile e l'energia totale disponibile:

$$\eta_{\text{ideale,liq}} = \frac{L_{\text{utile}}}{H} = \frac{\Delta G}{\Delta H} = \frac{237,1}{285,8} = 0,83 \quad (1.15)$$

[il ΔH corrisponde al valore dell'entalpia di formazione standard dell'acqua allo stato liquido].

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 all'83% o al 94,5%, a seconda che l'acqua prodotta si consideri rispettivamente allo stato liquido o gassoso.[1]

Se la pressione di esercizio di 1 bar può essere rispettata da tutti i tipi di fuel cells, non può esserlo la temperatura standard, infatti già la "celle a bassa temperatura" non lavorano al di sotto dei 70 °C; quindi nel calcolare il rendimento ideale si dovrà tener conto dell'influenza della temperatura e della pressione sulle variabili citate.

6.8.6 *Rendimento di tensione*

Nel momento in cui la cella inizia ad erogare corrente elettrica, la tensione di cella (V) è, come abbiamo visto, minore della tensione che si avrebbe a circuito aperto (E_{ideale}).

Si definisce rendimento di tensione il rapporto tra tensione sotto carico e tensione teorica:

$$\eta_v = \frac{V}{E_{ideale}} \quad (1.16)$$

6.8.7 *Rendimento di corrente (Utilizzazione del combustibile)*

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

$$I_F = I_{max} = n F \, df/dt \quad (1.17)$$

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:

$$I = n F (df/dt)_{cons} \quad (1.18)$$

Si definisce rendimento di corrente il rapporto:

$$\eta_i = \frac{I}{I_{max}} = U \quad (1.19)$$

normalmente riportato come utilizzazione del combustibile.[1]

6.8.8 Effetto dei diversi parametri operativi sulle prestazioni di cella

L'ottimizzazione di un sistema a celle a combustibile risulta essere estremamente complessa a causa dell'elevato numero di sistemi, componenti e funzioni.

Le prestazioni di una cella a combustibile sono in effetti influenzate da diversi parametri operativi quali la temperatura, pressione, composizione dei gas, nonché da fattori come la presenza di impurezze, che modificano il potenziale reversibile di cella e le polarizzazioni.[1]

Una scelta di fondamentale importanza consiste nel determinare in che punto della curva V-i (potenziale-corrente, fig.182) conviene operare. Spostando il punto di funzionamento verso sinistra si ottiene una cella più efficiente con minori perdite di potenziale ma si richiedono aree maggiori a parità di potenza erogata.[6]

Gli altri parametri sopracitati possono essere manipolati contemporaneamente per raggiungere il punto di funzionamento richiesto.

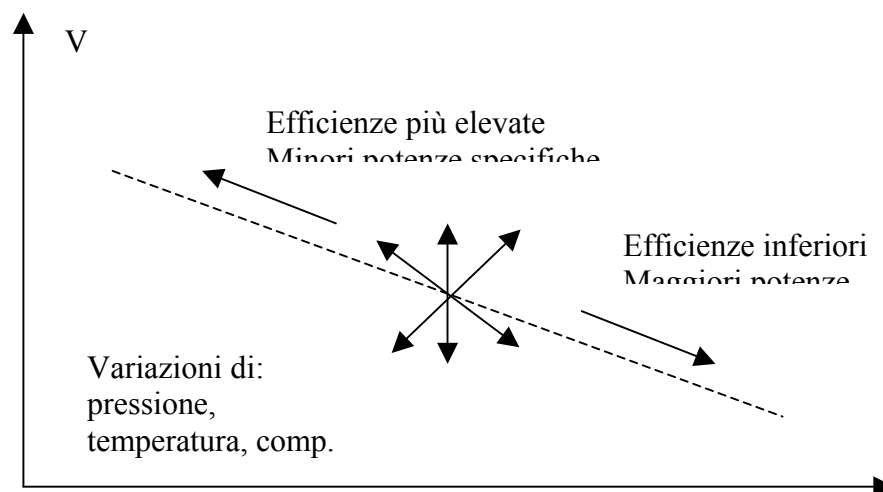


Figura 182 : Variazione dell'efficienza di cella in funzione dei parametri operativi.[6]

Temperatura

L'effetto della temperatura sul potenziale ideale E di una cella a combustibile può essere analizzato sulla base della variazione di energia libera di Gibbs:

$$\left(\frac{dE}{dT}\right)_p = \frac{\Delta S}{nF} \quad (20.3)$$

Dal momento che la variazione di entropia nella reazione dell'idrogeno con ossigeno è negativa, il potenziale di cella diminuisce con il crescere della temperatura (fig. 183).

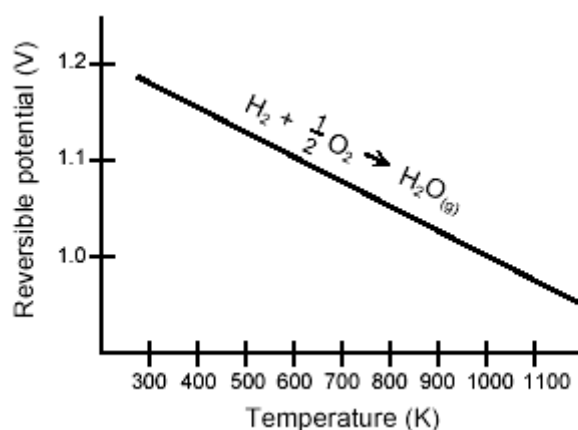


Figura 183: Relazione tra la temperatura ed il potenziale ideale E . [5]

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 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 della temperatura.[1]

Pressione

L'effetto della pressione sul potenziale ideale E di una cella a combustibile può essere anch'esso analizzato sulla base della variazione dell'energia libera di Gibbs:

$$\left(\frac{dE}{dP}\right)_T = -\frac{\Delta V}{nF} \quad (1.21)$$

Dal momento che la variazione di volume è negativa, il potenziale ideale aumenta all'aumentare della pressione; quindi un aumento della pressione 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.[1]

Tuttavia bisogna fare un compromesso tra i vantaggi e gli svantaggi in quanto un aumento della pressione crea maggiori problemi ai materiali di cella, provoca un aumento dei carichi parassiti e dei costi d'investimento legati al compressore e ai componenti per sistemi pressurizzati.

Composizione dei gas e utilizzazione dei reagenti

La corrente prodotta da una cella è direttamente legata alle moli di combustibile e 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:

$$U_f = \frac{H_{2,i} - H_{2,u}}{H_{2,i}} = \frac{H_{2,\text{consumato}}}{H_{2,\text{ingresso}}} \quad (1.22)$$

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.

Anche per il fattore di utilizzazione vanno fatti dei compromessi, infatti utilizzazioni elevate minimizzano le portate richieste a parità di potenza prodotta, per un costo del combustibile e un carico e taglia del compressore ridotti; tuttavia un'alta utilizzazione implica maggiori cadute di potenziale.

Utilizzazioni contenute possono essere impiegate in sistemi di grossa taglia in quanto migliorano le prestazioni della cella e rendono disponibile più calore per i cicli sottoposti. Una tecnica impiegata è quella del ricircolo che garantisce basse utilizzazioni per passaggio e quindi buone prestazioni e massimizza l'utilizzazione globale. Lo svantaggio consiste nella necessità di ventilatori operanti con gas ad alta temperatura.[6]

Effetto delle impurezze

Le impurezze presenti nel gas di alimentazione riducono le prestazioni di cella; per le varie tipologie di cella esistono diversi limiti di tollerabilità a seconda dei contaminanti considerati; nella tabella 46, si elencano alcuni tipici contaminanti e i relativi effetti su una cella a combustibile a carbonati fusi.

Class	Contaminant	Potential Effect
Particulates	Coal fines, ash	• Plugging of gas passages
Sulfur compounds	H ₂ S, COS, CS ₂ , C ₄ H ₄ S	• Voltage losses • Reaction with electrolyte via SO ₂
Halides	HCl, HF, HBr, SnCl ₂	• Corrosion • Reaction with electrolyte
Nitrogen compounds	NH ₃ , HCN, N ₂	• Reaction with electrolyte via NO _x
Trace metals	As, Pb, Hg, Cd, Sn Zn, H ₂ Se, H ₂ Te, AsH ₃	• Deposits on electrode • Reaction with electrolyte
Hydrocarbons	C ₆ H ₆ , C ₁₀ H ₈ , C ₁₄ H ₁₀	• Carbon deposition

Tabella 46: Descrizione dei contaminanti e dei loro effetti. [5]

CAPITOLO 7

LE CELLE A COMBUSTIBILE
A CARBONATI FUSI

7.1 Introduzione

Nel seguente capitolo si analizzerà più in particolare il funzionamento di una cella a carbonati fusi e dei parametri che ne determinano le prestazioni, per una migliore comprensione delle esperienze oggetto del presente studio.

7.2 Tecnologia MCFC

Le celle a combustibile a carbonati fusi appartengono, come visto in precedenza, alla tipologia delle celle ad alta temperatura. Sono infatti caratterizzate da una temperatura di funzionamento di circa 650 °C, necessaria per mantenere allo stato liquido e con una buona conducibilità l'elettrolita, costituito da una soluzione di carbonati alcalini.

La cella a combustibile a carbonati fusi è costituita dai seguenti componenti (fig. 184):

- **un piatto separatore** che separa il gas ossidante di una cella dal combustibile della cella adiacente, ed inoltre provvede alla connessione elettrica tra due celle contigue. Deve essere un buon conduttore elettronico, impermeabile all'idrogeno ed all'ossigeno e deve resistere alla corrosione nelle condizioni di esercizio.
- **un collettore della corrente anodica** che conduce gli elettroni dall'anodo al piatto separatore e provvede al passaggio del flusso del combustibile: per adempiere a questo compito il collettore viene dotato di scanalature; in altre configurazioni le scanalature vengono invece praticate sull'elettrodo. Anche il collettore deve essere un buon conduttore e deve resistere agli agenti della corrente anodica. Il nichel è un materiale soddisfacente; è adatto anche il rame ma deve essere trattato per prevenire fenomeni di sinterizzazione.
- **un anodo** costituito da nichel poroso miscelato con un ossido refrattario per evitare la sinterizzazione dei microgranuli di nichel, con conseguente diminuzione dell'efficienza dell'attività catalitica.
- **una soluzione elettrolitica** costituita da una miscela di carbonati di litio e di potassio e da una matrice inerte di alluminati di litio. I carbonati, portati oltre

600 °C, formano una pasta in grado di condurre gli ioni CO_3^{2-} . L'elettrolita deve avere la minima resistenza ionica possibile e deve essere un isolante per il passaggio degli elettroni

- **un catodo** costituito da ossidi di nichel drogati con litio per aumentarne la conducibilità.
- **un collettore della corrente catodica** avente la stessa configurazione di quello della corrente anodica.

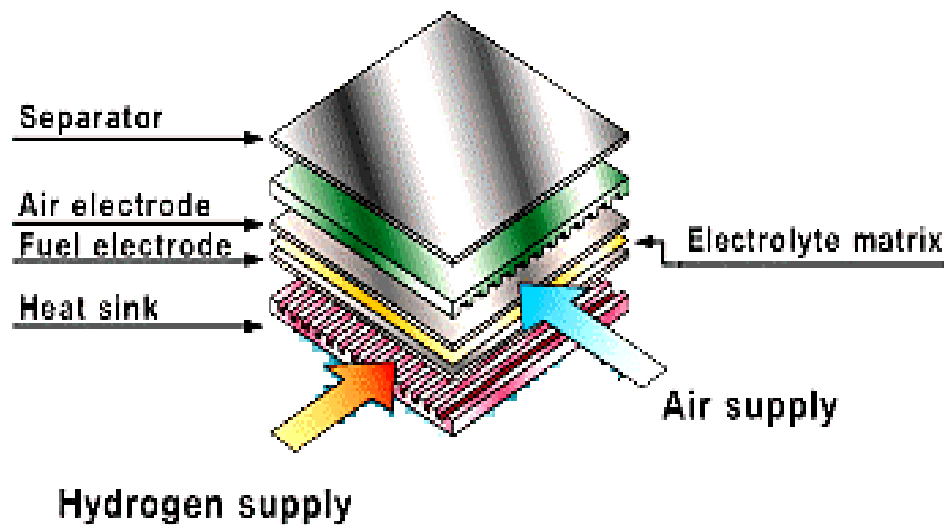


Figura 184: Struttura di una cella a combustibile a carbonati fusi.[5]

Il funzionamento di una cella a carbonati fusi si basa, come qualsiasi altro tipo di cella, su un processo elettrochimico che prevede l'ossidazione del combustibile, producendo direttamente energia elettrica. In particolare, le reazioni che avvengono in una MCFC sono:

- Reazione anodica: $\text{H}_2 + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + 2\text{e}^-$
(2.1)
- ($\text{CO} + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow 2\text{CO}_2 + 2\text{e}^-$)
(2.2)
- ($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}_2$)
(2.3)

- Reazione catodica: $\frac{1}{2}O_2 + CO_2 + 2e^- \rightarrow CO_3^{2-}$
(2.4)
- Reazione globale: $H_2 + \frac{1}{2}O_2 + CO_2^{\text{catodo}} \rightarrow H_2O + CO_2^{\text{anodo}}$
(2.5)

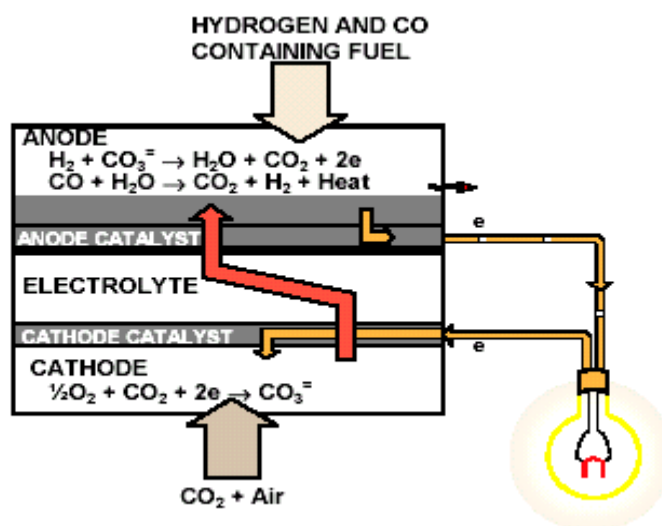


Figura 185: Reazioni elettrochimiche all'interno di una MCFC. [5]

Nelle MCFC la CO_2 viene prodotta all'anodo e consumata al catodo, però le concentrazioni al catodo e all'anodo non sono necessariamente uguali (reazione 5.4) in quanto c'è un eccesso di anidride carbonica inviata al catodo.

Le MCFC, come si vedrà in seguito, sono in grado di processare come combustibile nel comparto anodico non solo idrogeno, ma anche CO e, nel caso in cui sia previsto un processo di reforming interno di conversione del combustibile, anche metano.

In ingresso al catodo è invece necessario un gas contenente ossigeno ed anidride carbonica, ottenuto tramite miscelazione di aria e di gas esausti riciclati. O_2 e CO_2 sono essenziali per la costituzione dello ione CO_3^{2-} che promuove la reazione elettrochimica di cella: il passaggio delle cariche negative attraverso il circuito esterno (carico elettrico) dall'anodo fino al catodo, fa infatti reagire la CO_2 con l' O_2 presente al catodo mediante una reazione esotermica, portando alla formazione di ioni CO_3^{2-} .

La temperatura di 650 °C, a cui lavora la cella, superiore alla temperatura di fusione dell'eutettico di carbonati fusi, garantisce una sufficiente conducibilità dell'elettrolita senza dar luogo a fenomeni rilevanti di corrosione. La temperatura di funzionamento della cella influenza la cinetica di reazione, che aumenta con la temperatura. Il calore generato durante il funzionamento di una MCFC può essere vantaggiosamente utilizzato, migliorando l'efficienza generale del sistema di produzione. Esso comporta, però, alcuni inconvenienti: le dilatazioni termiche complicano l'assemblaggio dei componenti, gli stress termici richiedono materiali resistenti, la durata di vita della cella è influenzata dai cicli di funzionamento e, infine, è necessario un tempo di avvio piuttosto lungo.[7]

7.2.1 Stato dell'arte e sviluppo dei componenti

La scelta dei componenti di una cella a combustibile a carbonati fusi è condizionata da diversi problemi tecnici e da fattori operativi. La ricerca è indirizzata fondamentalmente verso la realizzazione di materiali alternativi per gli elettrodi e per l'elettrolita (tabella 3.4) che garantiscano un miglioramento delle prestazioni (fig. 186), un aumento della durata della vita operativa della cella e una riduzione dei costi, il tutto per permettere l'immissione delle celle a combustibile a carbonati fusi sul mercato a prezzi competitivi con le altre tecnologie.

Component	Ca. 1965	Ca. 1975	Current Status
Anode	• Pt, Pd, or Ni	• Ni-10 Cr	• Ni-Cr/Ni-Al/Ni-Al-Cr • 3-6 μm pore size • 45-70% initial porosity • 0.20-1.5 mm thickness • 0.1-1 m^2/g
Cathode	• Ag_2O or lithiated NiO	• lithiated NiO	• lithiated NiO-MgO • 7-15 μm pore size • 70-80% initial porosity • 60-65% after lithiation and oxidation • 0.5-1 mm thickness • 0.5 m^2/g
Electrolyte Support	• MgO	• mixture of α-, β-, and γ-LiAlO_2 • 10-20 m^2/g • 1.8 mm thickness	• γ-LiAlO_2, α-LiAlO_2 • 0.1-12 m^2/g • 0.5-1 mm thickness
Electrolyte ^a (wt%)	• 52 Li-48 Na • 43.5 Li-31.5 Na-25 K • "paste"	• 62 Li-38 K • hot press "tile" • 1.8 mm thickness	• 62 Li-38 K • 60 Li-40 Na • 51 Li-48 Na • tape cast • 0.5-1 mm thickness

Figura 186: Evoluzione dei componenti di cella per una cella a combustibile a carbonati fusi. [5]

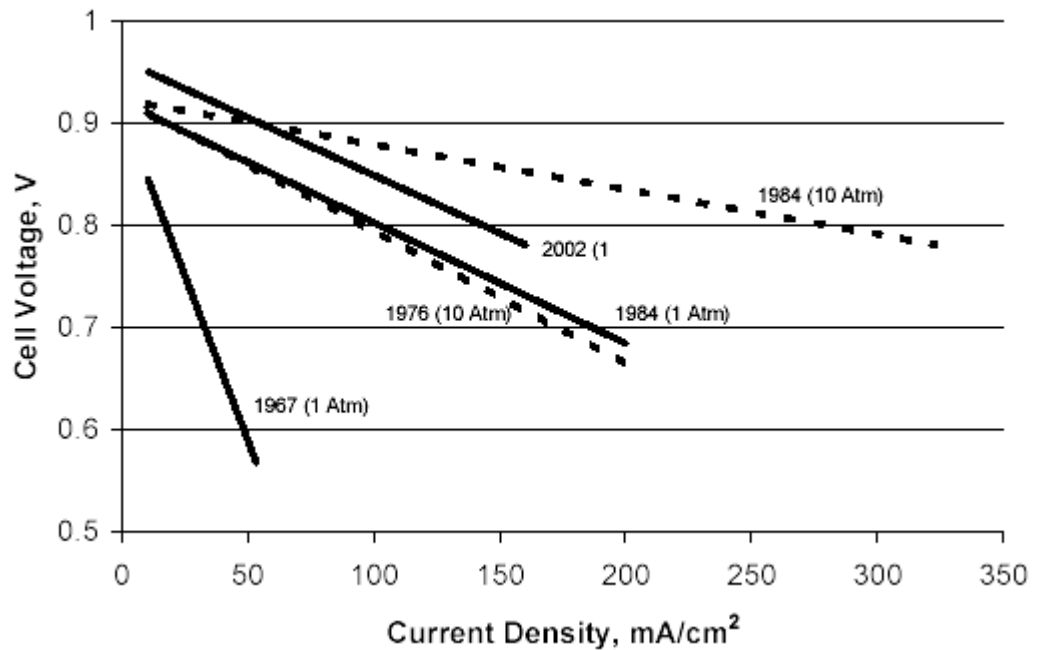


Figura 187: Progressi nelle generiche prestazioni di una MCFC [5]

Elettrodi: Le proprietà generali richieste agli elettrodi di una MCFC sono:

- Elevata conducibilità elettronica;
- Porosità maggiore del 60% con pori collegati e canali aperti;
- Dimensione dei pori tra 1 e 15 μm ;
- Porosità bilanciata con matrice elettrolitica piena di carbonati al 100%, catodo al 20-80%, anodo al 20-80%;
- Buona attività elettrocatalitica;
- Resistenza alla corrosione;
- Resistenza meccanica a compressione.

Anodo: Gli anodi attuali sono realizzati con dei materiali basati su leghe del tipo Nichel-Cromo, Nichel-Alluminio o Nichel-Cromo-Alluminio con un contenuto di Cromo che varia dal 3 al 5 % in peso, e sono ottenuti con processo di Tape-Casting (colatura su nastro). Successivamente i pezzi prelaborati sono sottoposti a processi di deceratura, di sinterizzazione e di preossidazione del Cromo, quest'ultima con la funzione di stabilizzare la struttura porosa e contenere gli effetti di deformazione durante il funzionamento.

Il problema principale è in effetti legato alla stabilità strutturale dell'anodo di nichel: il cromo viene aggiunto proprio per eliminare il problema della

sinterizzazione del nichel poroso che causa una forte riduzione nella potenza erogata. La struttura viene poi ulteriormente consolidata durante il funzionamento iniziale della cella poiché la frazione di Cromo non preossidata viene trasformata in $LiCrO_2$ che ostacola la diffusione del Nichel rallentando così la variazione del grado di porosità dell'elettrodo ma dall'altro lato causa un consumo della matrice.

Alcuni ricercatori hanno iniziato a testare delle leghe $Ni-Al$ per ridurre al minimo il consumo della matrice; queste leghe hanno anche dimostrato una buona resistenza meccanica dovuta alla formazione di $LiAlO_2$ disperso nel Nichel. Un'altra esigenza nella progettazione dell'anodo è quella di avere delle migliori tolleranze soprattutto per quanto riguarda i composti solforati eventualmente presenti nel combustibile, visto che possono causare l'avvelenamento del catalizzatore convenzionale anche se presenti in piccole quantità. La maggiore tolleranza nei riguardi di questi composti permetterebbe anche di eliminare la sezione di trattamento del combustibile riducendo i costi dell'impianto. I materiali che da questo punto di vista sembrano essere i più indicati sono $LiFeO_2$ ed il $LiFeO_2$ drogato con Mn (manganese) e Nb (niobio), ma in questo caso non si hanno buone proprietà elettriche perché non si riesce ad operare con densità di corrente superiori agli 80 mA/cm^2 . Gli elettrodi di Nichel presentano l'inconveniente di essere molto costosi: alcuni lavori sono indirizzati allo sviluppo di una tecnologia con materiali più economici, quali il Cu . Una sostituzione completa del Nichel da parte del Rame non è tuttavia realizzabile perché quest'ultimo è meno resistente del Ni al fenomeno del creep termico. Si sta studiando una lega $Cu - Ni - Al$ che però, pur mostrando una buona resistenza meccanica, non sembra avere proprietà elettriche soddisfacenti. Per quanto riguarda la resistenza alla corrosione, l'esperienza mostra che l'anodo è chimicamente stabile in atmosfere di tipo riducente.[7]

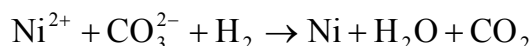
Catodo: Analogamente agli anodi, i catodi sono ottenuti mediante processo di Tape-Casting e successivamente sottoposti a processi di deceratura e sinterizzazione in atmosfera riducente per ottenere un grado di porosità elevato. Attualmente i materiali utilizzati nella realizzazione del catodo consistono in Litio Litiato che possiede una adeguata conducibilità elettrica, una buona resistenza meccanica ed una bassa velocità di dissoluzione del Ni nella matrice

carbonatica. Il maggior problema che presenta il catodo di *Ni* è proprio dovuto alla dissoluzione dell'ossido di Nichel nell'elettrolita, secondo la seguente reazione:



(1.6)

Il *Ni* così disciolto nei carbonati precipita nella matrice sotto forma di *Ni* metallico:



(1.7)

portando alla formazione di filamenti metallici che potrebbero creare collegamenti tra anodo e catodo, cortocircuitando la cella. La dissoluzione del catodo è stata attribuita principalmente alle proprietà acido-base del carbonato; le MCFC operano con un elettrolita di carbonati fusi acido.

La dissoluzione del catodo è la maggiore limitazione alla durata delle MCFC, in particolar modo nelle celle operanti ad alta pressione.

Poiché il meccanismo di dissoluzione del Nichel coinvolge la CO_2 e l' O_2 , la durata del catodo diminuisce anche all'aumentare della pressione parziale di questi elementi e quindi della pressione totale della cella. Si potrebbe tentare di diminuire la pressione parziale dell'anidride carbonica, ma una riduzione eccessiva causa cadute drastiche della densità di corrente.

La ricerca è orientata verso lo sviluppo di un elettrolita a base di Li/NaCO_3 meno acido. Con particolare riguardo per le celle operanti ad alte pressioni (e quindi con elevate pressioni parziali di CO_2), sono allo studio materiali alternativi per il catodo (quali LiFeO_2 e NiO drogato con *Li*) e l'uso di additivi volti ad incrementare la basicità dell'elettrolita [7].

Soluzione elettrolitica: L'elettrolita è costituito da una miscela di carbonati di litio (Li) e di potassio (K), liquidi alla temperatura di esercizio della cella, trattenuti mediante forze superficiali in una matrice ceramica inerte di alluminati di litio.

Per assicurare la permanenza dell'elettrolita all'interno della matrice e per consentire che si stabilisca un'interfaccia gas-elettrolita all'interno degli elettrodi porosi,

è necessaria un'opportuna scelta del diametro dei pori dei diversi componenti della cella, a tal fine sono state individuate delle relazioni fra tali diametri che permettono di determinare le rispettive dimensioni ottimali.

La resistenza ohmica della struttura elettrolitica ha una grande influenza sul voltaggio della cella: alcune ricerche[5] hanno dimostrato come la matrice elettrolitica sia responsabile del 70% delle perdite di voltaggio ed è stata trovata una relazione fra lo spessore dell'elettrolita ed il ΔV_{Ohm} :

$$\Delta V_{\text{Ohm}} = 0.533 \cdot t$$

(1.8)

dove “ t ” è lo spessore della matrice elettrolitica espresso in cm.

Tutti gli studi per il miglioramento delle caratteristiche elettriche della cella sono quindi rivolti all'ottimizzazione della composizione dell'elettrolita. Due possibili soluzioni per il miglioramento della conducibilità sono l'aumento della porosità della matrice elettrolitica e la sostituzione del *Li/K* nel bagno fuso con *Li/Na*.

Anche lo spessore della matrice deve essere ottimizzato e quindi ridotto il più possibile per minimizzare le perdite dovute alla caduta ohmica, poiché il passaggio di corrente è legato alla conduzione ionica. Vi è, però, l'esigenza di impiegare uno spessore adeguato per evitare la formazione, nel corso della vita utile della cella, di percorsi continui di Nichel metallico tra anodo e catodo che sono all'origine di cortocircuiti.

Altre ricerche sono tese a minimizzare le perdite per evaporazione dell'elettrolita e al miglioramento delle caratteristiche di ritenzione dello stesso nei riguardi dei gas anodici e catodici nei rispettivi comparti, contribuendo in tal modo a sigillare le aree delle due correnti ed impedire il passaggio degli stessi da un elettrodo all'altro.

Sono allo studio, inoltre, il miglioramento delle caratteristiche meccaniche e della stabilità dei componenti della matrice elettrolitica, e la riduzione della migrazione dell'elettrolita dal lato positivo dello stack a quello negativo.[7]

Piatto bipolare: Il piatto bipolare serve a tenere separate due celle adiacenti dello stack, deve evitare il mescolamento delle correnti gassose delle due celle ed essere un buon conduttore elettrico per collegare il catodo di una cella con l'anodo dell'altra.

I piatti bipolari utilizzati nelle MCFC sono usualmente ottenuti da piccoli fogli di lega (ad esempio Incoloy 825 o anche da acciai inossidabili del tipo 310S oppure 316L), ricoperti dalla parte esposta alla corrente catodica da uno strato di Nichel.

E' preferibile utilizzare acciai a basso tenore di carbonio a causa della temperatura elevata di funzionamento delle celle per evitare processi di corrosione.

L'integrità di questo componente è necessaria per assicurare il contenimento dei gas di processo all'interno dei percorsi preferenziali della cella, consentendo in questo modo una elevata utilizzazione del combustibile. L'insorgere dei processi di corrosione comporta, tra l'altro, un maggior consumo dei carbonati fusi dell'elettrolita, il che può incidere negativamente sulle prestazioni di una cella a combustibile.

Lo strato di Nichel contribuisce a creare un ambiente riducente dal lato del catodo ed inoltre fornisce una superficie conduttrice con una bassa resistenza di contatto.

Il piatto bipolare viene rivestito di uno strato protettivo di alluminio nelle zone che vengono a contatto con la matrice elettrolitica. Per questo componente sono in fase di studio dei materiali che garantiscano una migliore resistenza alla corrosione.[7]

7.2.3 Valutazione dei parametri operazionali

Per poter definire le prestazioni delle celle a combustibile, e in modo particolare delle MCFC, è importante analizzare il funzionamento di questi dispositivi da un punto di vista delle condizioni operative.

I principali parametri che determinano le prestazioni di una MCFC sono:

- Pressione;
- Temperatura;
- Vita della cella;

- Densità di corrente;
- Composizione dei gas reagenti;
- Coefficienti di utilizzazione;
- Coefficiente di umidificazione;
- Coefficiente di diluizione;
- Fuel gas;
- Concentrazione dei contaminanti.

- **Pressione**

La dipendenza del potenziale teorico di una cella dalla pressione è evidente dall'espressione di Nernst (par.3.2) espressa in termini di pressioni parziali:

$$E = E_0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_{H_2} P_{O_2}^{1/2}}{P_{H_2O}} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_{CO_2,c}}{P_{CO_2,a}} \quad (1.9)$$

E' possibile pertanto fornire una valutazione degli effetti della variazione di pressione rispetto ad una generica condizione di riferimento di cui si conoscono le informazioni:

$$\Delta V_p = \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_{1a}}{P_{2a}} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_{2c}^{3/2}}{P_{1c}^{3/2}} \quad (1.10)$$

Se il comparto anodico e catodico si trovano alla stessa pressione ($P_1=P_{1a}=P_{1c}$; $P_2=P_{2a}=P_{2c}$) si ottiene:

$$\Delta V_p = \frac{RT}{4F} \ln \frac{P_2}{P_1} \quad (1.11)$$

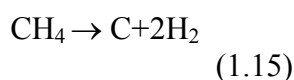
e, quindi alla temperature di 650 °C:

$$\Delta V_p \text{ (mV)} = 20 \ln \frac{P_2}{P_1} = 46 \log \frac{P_2}{P_1} \quad (1.12)$$

Per dare un ordine di grandezza, un incremento di pressione da 1 a 10 bar fornisce un incremento di 46 mV nel potenziale reversibile.

Un aumento di pressione provoca un aumento del voltaggio di cella, migliora la solubilità del gas e la velocità dei trasporti di massa.

Dall'altro lato un aumento di pressione provoca anche degli effetti negativi, in base al ben noto Principio di Le Chatelier, con l'incremento di reazioni collaterali indesiderabili come quella di Boudouard di deposizione del carbonio, di metanizzazione e di decomposizione del metano:



La deposizione del Carbonio provoca infatti ostruzioni nel passaggio dei gas, mentre la formazione del metano è dannosa in quanto nella reazione vengono consumate 3 moli di idrogeno che provoca una perdita dei reagenti.

L'effetto di tali reazioni può essere contrastato con l'aggiunta di vapor d'acqua e CO_2 , in quanto una variazione della composizione del gas ossidante può attenuare gli svantaggi dovuti ad un aumento della pressione (fig. 188).

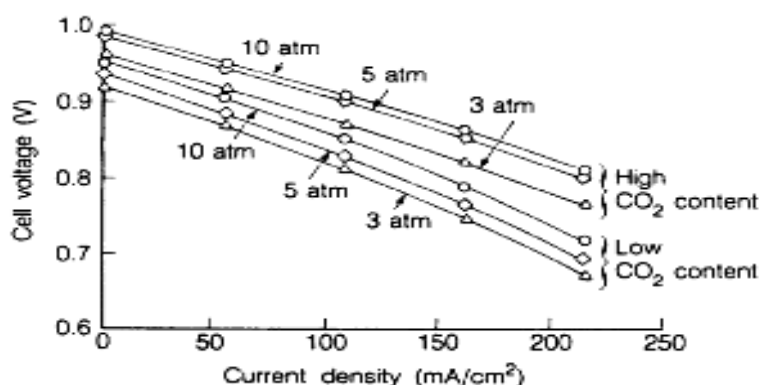


Figura 188: Effetto della pressione e della composizione del gas ossidante sulle prestazioni di una cella da 70,5 cm² a 650 °C .[5]

Poiché ΔV_p è funzione della pressione totale dei gas, la composizione del gas ha una piccola influenza sul ΔV_p stesso.

- **Temperatura**

L'influenza della temperatura sul potenziale della cella dipende da numerosi fattori che coinvolgono l'espressione del potenziale di Nernst, la composizione di equilibrio dei gas sugli elettrodi e le sovratensioni.

Fra tutti questi effetti il più rilevante è quello che agisce sulle polarizzazioni agli elettrodi.

L'aumento della temperatura migliora i fenomeni di trasporto, riducendo la polarizzazione di concentrazione, e favorisce la cinetica di reazione, riducendo la polarizzazione di attivazione: in tal modo diminuiscono la polarizzazione degli elettrodi e le sovratensioni di scarica e carica degli ioni.

L'aumento di temperatura riduce anche la polarizzazione ohmica, in quanto aumenta la conducibilità ionica dell'elettrolita.

Complessivamente, quindi, l'effetto di un aumento della temperatura è quello di aumentare il potenziale della cella (figura 189).

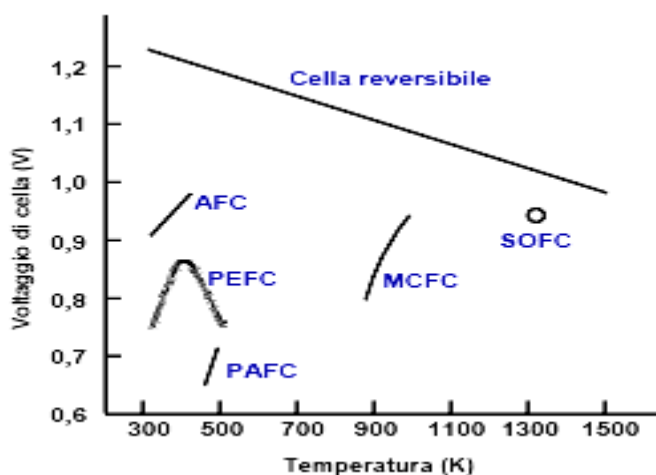


Figura 189: Effetto della temperatura sul voltaggio per vari tipi di cella. [2]

Lo studioso *A. Baker* ha valutato l'effetto della variazione di temperatura (nel range 575÷650°C) sulle prestazioni di piccole celle (superficie attiva di 8.5

cm²) utilizzando un fuel gas prodotto tramite steam-reforming del gas naturale e come corrente catodica una miscela di CO₂ (30%) ed aria (70%).

Le seguenti correlazioni illustrano i risultati ottenuti [5]:

$$\Delta V_T(\text{mV}) = 2,15 \cdot (T_2 - T_1) \quad 575^\circ\text{C} \leq T \leq 600^\circ\text{C}$$

(1.16)

$$\Delta V_T(\text{mV}) = 1,40 \cdot (T_2 - T_1) \quad 600^\circ\text{C} \leq T \leq 650^\circ\text{C}$$

(1.17)

$$\Delta V_T(\text{mV}) = 0,25 \cdot (T_2 - T_1) \quad 650^\circ\text{C} \leq T \leq 700^\circ\text{C}$$

(1.18)

sembra che nell'intervallo delle temperature comprese fra 575 e 650 °C circa un terzo della diminuzione delle perdite di voltaggio sia dovuto alla diminuzione della resistenza dell'elettrolita, la restante parte alla diminuzione delle sovratensioni di carica e scarica agli elettrodi.

Aumentando la temperatura al di sopra dei 650 °C il guadagno di voltaggio diminuisce e si iniziano ad avere dei problemi di resistenza dei materiali: un funzionamento a regime a circa 650 °C rappresenta quindi il miglior compromesso possibile tra prestazioni e durata della vita operativa della cella.

E' opportuno ricordare infine che più è alta la temperatura, più è efficiente il recupero energetico del calore prodotto dalla cella.[7]

- ***Vita della cella***

Le prestazioni di una cella a combustibile decadono nel tempo per il verificarsi di fenomeni irreversibili presso gli elettrodi, e questo rappresenta un problema critico per la commercializzazione delle MCFC [5].

Lo stato attuale della tecnologia presenta una degradazione media del potenziale:

$$\Delta V_{\text{Lifetime}}[\text{mV}] = -\frac{5\text{mV}}{1000\text{h}} \quad (1.19)$$

con h = ore di funzionamento.

- ***Densità di corrente***

Il voltaggio uscente da una cella a combustibile a carbonati fusi è ridotto dalle perdite di polarizzazione che aumentano al crescere della densità di corrente.

Tale andamento viene descritto dalle seguenti relazioni sperimentali [5]:

$$\Delta V_j [\text{mV}] = -1.2 \cdot \Delta J \quad \text{per } 50 \leq J \leq 150 \quad (1.20)$$

$$\Delta V_j [\text{mV}] = -1.76 \cdot \Delta J \quad \text{per } 150 \leq J \leq 200 \quad (1.21)$$

dove J è la densità di corrente della cella misurata in mA/cm^2 .

• *Composizione dei gas reagenti*

La tensione di una MCFC varia con la composizione dei gas in ingresso, ma l'effetto della variazione delle pressioni parziali dei gas reagenti è difficile da valutare: questo perché all'anodo si verificano la reazione di shift (per la presenza di CO) ed il consumo di H_2 , mentre al catodo si ha il consumo di O_2 e di CO_2 .

In generale si osserva una diminuzione della tensione in seguito al processo di polarizzazione e al variare della composizione dei gas reagenti.

La reazione elettrochimica che si verifica al catodo della cella comporta un consumo di due moli di anidride carbonica per ogni mole di ossigeno: operando con un gas ossidante che ha un rapporto $\text{CO}_2/\text{O}_2 = 2$ si ottiene il massimo delle prestazioni (fig. 190).

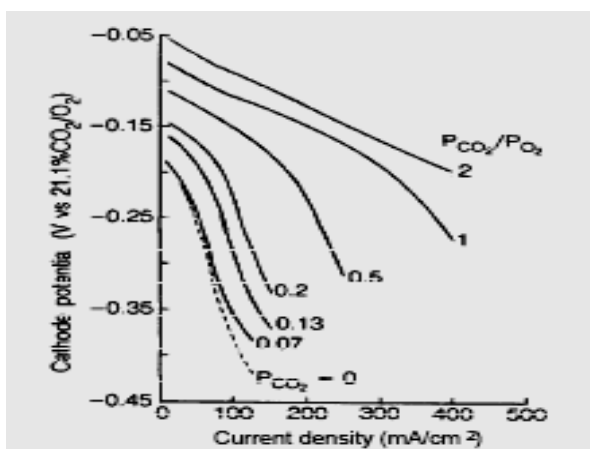
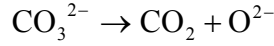


Figura 190: Variazione del potenziale al catodo in funzione della composizione de gas reagenti.[5]

Per una situazione limite in cui si ha la totale assenza di CO₂ al catodo la reazione di dissoluzione dello ione carbonato nella matrice elettrolitica diviene importante:



(1.22)

In queste condizioni le prestazioni del catodo mostrano la maggior polarizzazione a causa del cambiamento di composizione dell'elettrolita.

La variazione di tensione al variare della composizione dei gas in ingresso, è espressa in funzione delle pressioni parziali (atm) dei gas dalle seguenti equazioni:

$$\Delta V_{\text{catodo}} [\text{mV}] = 250 \cdot \log \frac{\left(P_{\text{CO}_2} P_{\text{O}_2}^{\frac{1}{2}} \right)_2}{\left(P_{\text{CO}_2} P_{\text{O}_2}^{\frac{1}{2}} \right)_1} \quad 0,04 \leq \left(P_{\text{CO}_2} P_{\text{O}_2}^{\frac{1}{2}} \right) \leq 0,11 \quad (1.23)$$

$$\Delta V_{\text{catodo}} [\text{mV}] = 99 \cdot \log \frac{\left(P_{\text{CO}_2} P_{\text{O}_2}^{\frac{1}{2}} \right)_2}{\left(P_{\text{CO}_2} P_{\text{O}_2}^{\frac{1}{2}} \right)_1} \quad 0,11 < \left(P_{\text{CO}_2} P_{\text{O}_2}^{\frac{1}{2}} \right) \leq 0,38 \quad (1.24)$$

Per l'anodo il potenziale dipende dalla composizione del gas combustibile e dall'equilibrio chimico dei composti nel compartimento anodico; la sua variazione è funzione del rapporto $[\text{H}_2]/[\text{H}_2\text{O}][\text{CO}_2]$, più questo è alto maggiore è il potenziale.

La variazione di tensione all'anodo è espressa dalla seguente equazione:

$$\Delta V_{\text{anodo}} = 173 \log \frac{\left(P_{\text{H}_2}/P_{\text{CO}_2} P_{\text{H}_2\text{O}}^{1/2} \right)_2}{\left(P_{\text{H}_2}/P_{\text{CO}_2} P_{\text{H}_2\text{O}}^{1/2} \right)_1} \quad (1.25)$$

con P_{H_2} , P_{CO_2} , $P_{\text{H}_2\text{O}}$ pressioni parziali rispettivamente di H_2 , CO_2 e O_2 .

La discussione di cui sopra implica che una MCFC dovrebbe operare con una bassa utilizzazione dei reagenti per mantenere un certo livello di voltaggio, ma questo comporta un inefficiente uso del combustibile.

Come per altri tipi di celle, anche per le MCFC bisogna raggiungere un compromesso per ottimizzare le prestazioni globali della cella; nel caso del combustibile si lavora con utilizzazioni del 75-85% [5].

- ***Coefficienti di utilizzazione***

I coefficienti di utilizzazione sono parametri adimensionali che consentono di ricavare le pressioni dei gas in uscita note quelle in ingresso, e quindi di risalire alle prestazioni ideali della cella mediante l'equazione di Nernst.

Nel caso generale il coefficiente di utilizzazione è pari a $U = \frac{\text{fuel} - \text{consumato}}{\text{fuel} - \text{fornito}}$

Attraverso tali coefficienti è possibile condurre prove specifiche su singole fuel cell così da valutare l'effetto di ciascun gas sulle prestazioni generali delle stesse.

La parametrizzazione permette, oltre ad una facile lettura dei risultati ottenuti, anche un immediato confronto tra test eseguiti su differenti campioni di celle e in altri laboratori, dando una chiave di lettura uniforme dei risultati[6].

— *Coefficiente di utilizzazione dell'idrogeno:*

$$U_{H_2} = \frac{(e^-/2)}{H_2}$$

(1.26)

dove $e^-/2$ è l'idrogeno consumato, essendo e^- le moli di elettroni che partecipano alla reazione.

Infatti, all'anodo si liberano due moli di elettroni per ogni molecola di idrogeno che reagisce; il numero di e^- si ricava da: $e^- = (I/2F) \cdot 22,41 \cdot 3600$, dove I = corrente, F = costante di Faraday = 96490 Coulomb.

— *Coefficiente di utilizzazione dell'ossidante:*

$$U_{ox} = \frac{\left(\frac{e^-}{2}\right)}{CO_2} = \frac{\left(\frac{e^-}{2}\right)}{2O_2} \quad (1.27)$$

Le migliori prestazioni di una cella a combustibile si hanno quando viene alimentato H_2 all'anodo, ma ciò non sempre è possibile a causa dell'elevato costo e delle difficoltà nello stoccaggio dell'idrogeno.

D'altra parte l'idrogeno può essere ottenuto anche da gas naturale o da biogas mediante il processo di reforming. Da questo processo non si ottiene solo idrogeno ma anche monossido di carbonio: entrambi i gas possono essere inviati all'anodo delle MCFC ed anche il CO prende parte alla reazione elettrochimica, per cui può essere definito un coefficiente di utilizzazione del combustibile.

— *Coefficiente di utilizzazione del combustibile:*

$$U_f = \frac{\left(\frac{e^-}{2}\right)}{(H_2 + CO)} \quad (1.28)$$

Questo coefficiente deve assumere valori uguali, a parità di densità di corrente, in tutte le combinazioni delle due portate che restituiscono lo stesso numero di moli di elettroni.

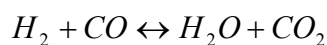
Nel caso specifico, sia una mole di idrogeno che una mole di monossido di carbonio liberano potenzialmente due moli di elettroni e ciò si ripete per tutte le combinazioni di portate aventi uguale portata somma. Poiché dal punto di vista delle prestazioni non è equivalente sostituire H_2 con CO si introduce il coefficiente di carbonio nel combustibile.

— *Coefficiente di carbonio nel combustibile:*

$$C_f = \frac{CO}{H_2 + CO} \quad (1.29)$$

C_f vale 1 quando l' H_2 è assente mentre vale 0 quando è assente il CO .

La CO_2 non partecipa alla reazione elettrochimica ma rimane in equilibrio con H_2 , H_2O e CO attraverso la reazione di shift (reazione 1.29):



La CO_2 si comporta quindi come un diluente, per cui viene definito il coefficiente di CO_2 nel combustibile.

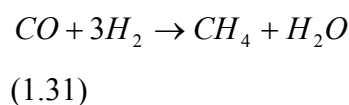
— *Coefficiente CO_{2f} nel combustibile:*

$$CO_{2f} = \frac{CO_2}{H_2 + CO + CO_2 + H_2O} \quad (1.30)$$

- ***Coefficiente di umidificazione***

All'anodo l'ossidazione diretta dell'idrogeno produce acqua; altra H_2O viene poi alimentata insieme al combustibile al fine di evitare depositi carboniosi che possano ostruire il passaggio del gas.

Nelle MCFC può aver luogo anche un processo di formazione del metano (metanazione) che ne peggiora le prestazioni perché determina un rilevante consumo dei reagenti CO e H_2 :



Tale reazione può essere evitata fornendo all'anodo quantità opportune di anidride carbonica e di vapore.

Si definisce quindi il *coefficiente di umidificazione* H_f , dato dalla seguente relazione:

$$H_f = \frac{H_2O}{H_2 + CO + CO_2 + H_2O} \quad (1.32)$$

- ***Coefficiente di diluizione***

Il combustibile e l'ossidante inviati alla cella possono essere diluiti con gas inerti, tra i quali il più comune è l'azoto (N).

All'anodo si definisce un *coefficiente di diluizione del combustibile* D_f , dato da:

$$D_f = \frac{N_2}{TOT} \quad (1.33)$$

Al catodo, invece, si definisce un *coefficiente di diluizione dell'ossidante* D_{ox} , dato da:

$$D_{ox} = \frac{N_2 - \frac{79}{21}O_2}{TOT} \quad (1.34)$$

ove TOT indica l'insieme di tutti i gas presenti rispettivamente all'anodo e al catodo, anche se non prendono parte direttamente alla reazione.

Al catodo l'azoto è presente anche in assenza di diluizione, dato che costituisce il 79% dell'aria utilizzata come ossidante. D_{ox} può assumere anche valori negativi, il che significa che si sta verificando un arricchimento di ossigeno.

Inizialmente era stata fatta l'ipotesi che al catodo venisse fornita aria e CO_2 con rapporto $CO_2/O_2 = 2$, se però tale ipotesi non è più valida viene meno l'uguaglianza tra $e^-/2CO_2$ ed $e^-/4O_2$.

Diviene allora necessario definire due coefficienti di utilizzazione dell'ossidante:

— *Coefficiente di utilizzazione dell'ossigeno:*

$$U_{ox} = \frac{e^-}{4O_2} \quad (1.35)$$

— *Coefficiente di utilizzazione dell'anidride carbonica:*

$$U_{c2} = \frac{e^-}{2CO_2}$$

- ***Fuel gas***

Il potenziale anodico varia come funzione del rapporto:

$$\frac{H_2}{H_2O \cdot CO_2}$$

potenziali più alti si ottengono all'aumentare di questo rapporto.

Da un'analisi dell'equazione di Nernst per le MCFC si vede come il maggior valore del potenziale E si ottiene per $CO_2/O_2 = 2$. L'addizione di un gas inerte al catodo, anche mantenendo invariato il rapporto, causa una diminuzione del potenziale. Dall'altra parte l'addizione di un gas inerte all'anodo, mantenendo costante la quantità $H_2/(H_2O \cdot CO_2)$, aumenta il potenziale della cella.

- ***Concentrazione dei contaminanti***

La ricerca sulle MCFC è sempre più orientata verso la possibilità di realizzare impianti con celle a combustibile alimentate da gas di varia natura; ciò consentirebbe di realizzare impianti che utilizzino combustibili poveri quali biogas da discarica e da digestori anaerobici, gas da impianti di gassificazione di biomassa, syngas da pirolisi etc. E' importante a tal fine la valutazione dei flussi energetici coinvolti, quantificare le prestazioni del sistema, valutare i cambiamenti da apportare all'impianto rispetto al sistema operante con combustibili tradizionali e quindi determinare le quantità di combustibili specifici da utilizzare. L'utilizzo di combustibili poveri comporta problemi legati alla presenza di inquinanti, infatti il gas che si intende utilizzare come combustibile primario per l'alimentazione delle celle MCFC può contenere sostanze quali H_2S , HCl , HF e NH_3 . Queste specie chimiche, oltre determinati livelli di concentrazione, possono causare degradazione della cella riducendone la durata della vita operativa e/o avere effetti negativi sulle prestazioni[7] (tabelle 47, 48).

Class	Contaminant	Potential Effect
Particulates	Coal fines, ash	• Plugging of gas passages
Sulfur compounds	H ₂ S, COS, CS ₂ , C ₄ H ₄ S	• Voltage losses • Reaction with electrolyte via SO ₂
Halides	HCl, HF, HBr, SnCl ₂	• Corrosion • Reaction with electrolyte
Nitrogen compounds	NH ₃ , HCN, N ₂	• Reaction with electrolyte via NO _x
Trace metals	As, Pb, Hg, Cd, Sn Zn, H ₂ Se, H ₂ Te, AsH ₃	• Deposits on electrode • Reaction with electrolyte
Hydrocarbons	C ₆ H ₆ , C ₁₀ H ₈ , C ₁₄ H ₁₀	• Carbon deposition

Tabella 47:Contaminanti e loro effetti su una cella a combustibile a carbonati fusi.[5]

Tipologia di cella	Limiti di tollerabilità
AFC	0 ppm CO ₂ ; 0 ppm H ₂ S
PEFC	CO < 10 ppm
PAFC	CO < 10000 ppm H ₂ S+COS < 50 ppm
MCFC	H ₂ S+COS < 1 ppm; HCl < 1 ppm NH ₃ < 10000 ppm
SOFC	H ₂ S < 1 ppm; HCl < 1 ppm NH ₃ < 1000 ppm

Tabella 48:Limiti di tollerabilità degli inquinanti per le varie tipologie di cella.[2]

— *Composti dello zolfo*

I composti dello zolfo nel combustibile sono dannosi per le MCFC anche in concentrazioni di poche parti per milione.

La tolleranza verso tali composti è strettamente dipendente da temperatura, pressione, composizione del gas, natura dei componenti delle celle e operazioni di sistema.

Il principale composto dello zolfo ad esercitare un effetto dannoso sulle prestazioni di cella è l'*H₂S*. Esso è presente nel gas prodotto dal processo di gassificazione, da discariche controllate e da digestori anaerobici, mentre nel gas

naturale viene aggiunto in concentrazioni tra 10 e 80 ppm per la rivelazione di eventuali perdite.

I meccanismi secondo i quali l' H_2S agisce sulle prestazioni di cella sono stati oggetto di numerosi studi; gli effetti negativi di tale composto sono dovuti a:

- o chemiadsorbimento dell' H_2S sulla superficie del nichel dell'elettrodo e avvelenamento dei siti elettrochimicamente attivi con conseguente diminuzione della catalisi del Nichel dovuta al processo di solfurizzazione;
- o avvelenamento dei siti attivi per la reazione di shift;
- o ossidazione ad SO_2 tramite reazione di combustione e conseguente reazione con gli ioni carbonato dell'elettrolita.

Le misure sperimentali indicano che basse concentrazioni di H_2S non hanno effetti sul potenziale a circuito aperto, mentre hanno un maggiore impatto sul potenziale di cella al crescere della densità di corrente.

A pressione atmosferica e per un elevato valore di utilizzazione del combustibile ($\sim 75\%$), all'anodo possono essere tollerate concentrazioni di H_2S fino a 10 ppm, variabili a seconda della composizione del gas anodico e dalla pressione parziale dell' H_2 , mentre sono accettabili valori inferiori a 1 ppm di SO_2 nell'ossidante [5]. Queste concentrazioni limite aumentano al crescere della temperatura, mentre diminuiscono al crescere della pressione.

L'effetto dell' H_2S sulle prestazioni di una MCFC è illustrato in figura 10.4.

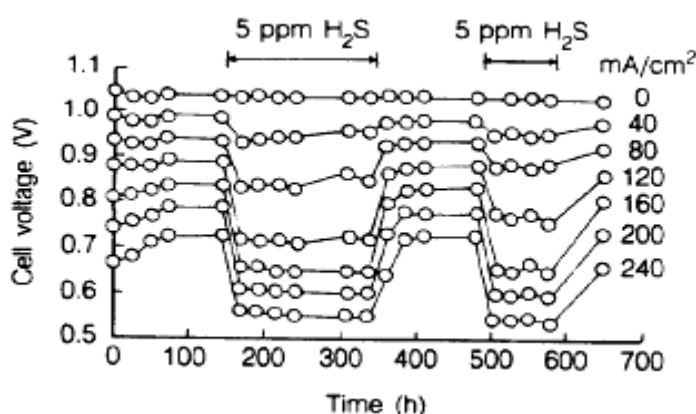


Figura 191: Influenza di 5 ppm di H_2S sulle prestazioni di una MCFC a 650 °C, fuel gas: (10% H_2 -5% CO_2 -10% H_2O -75%He) con 25% di utilizzazione di H_2 [5].

Come si nota in figura 191, il decremento del voltaggio di cella dovuto alla presenza di idrogeno solforato non è permanente: quando viene reintrodotta nella cella un fuel gas senza H_2S il voltaggio ritorna al livello ottimale; ovviamente

questo effetto reversibile è valido solo se la concentrazione di H_2S è al di sotto del livello limite.

— *Alogeni*

I composti contenenti alogeni sono distruttivi per le MCFC poiché possono causare gravi fenomeni di corrosione alla struttura catodica. Composti quali l' HCl e l' HF reagiscono infatti con i carbonati fusi (Li_2CO_3 e K_2CO_3) andando a formare CO_2 , H_2O ed i rispettivi alogenuri alcalini. Aumenta, inoltre, il tasso di perdita dell'elettrolita a causa dell'elevata pressione di vapore di $LiCl$ e KCl .

Allo stato attuale delle conoscenze è ritenuto accettabile un valore di concentrazione di HCl nel fuel gas inferiore a 1 ppm.[5]

— *Composti dell'Azoto*

Composti quali NH_3 e HCN in piccole quantità non sembrano essere particolarmente dannosi per le MCFC. Da risultanze sperimentali [10] si è visto che anche l'aggiunta di NO_x al fuel gas è poco rilevante ai fini delle prestazioni della cella.

Per l' NH_3 è ritenuto accettabile un livello di concentrazione inferiore a 10000 ppm.

— *Solidi particolati*

Questi contaminanti possono essere originati da diverse fonti e la loro presenza è estremamente dannosa perché possono bloccare i passaggi del gas e ostruire le micro porosità della superficie anodica.

In questa categoria vanno menzionati, tra gli altri, il carbonio solido e lo ZnO , composto spesso usato nel trattamento di rimozione dello zolfo e che quindi può essere trascinato all'interno della cella dal fuel gas in uscita dai desolficatori.

Il limite di tolleranza delle MCFC per i particolati con diametro superiore ai 3 μm è < 0.1 g/l.[5]

— Altri composti

Studi sperimentali indicano che 1 ppm di As derivante da AsH_3 nel gas di alimentazione non influisce sulle prestazioni delle MCFC, ma quando la concentrazione di As sale oltre le 9 ppm il voltaggio della cella cala rapidamente.

Tracce di metalli quali *Pb*, *Cd*, *Hg* e *Sn* nel fuel gas sono potenzialmente dannosi perché possono depositarsi sulle superfici degli elettrodi o reagire con l'elettrolita (fig. 192).

CONTAMINANTS (typical ppm in raw coal gas)	REACTION MECHANISM	QUALITATIVE TOLERANCES	CONCLUSIONS
NO NOTICEABLE EFFECTS			
NH_3 (10,000) Cd (5) Hg (1) Sn (3)	$2\text{NH}_3 \rightarrow \text{N}_2 + 3\text{H}_2$ $\text{Cd} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CdO(s)} + \text{H}_2$ (Hg Vapor Not Reactive) (Sn(l) Not Volatile)	$\sim 1 \text{ vol\% } \text{NH}_3$ $\sim 30 \text{ ppm Cd}$ 35 ppm Hg No Vapor @ 650°C	No Effects No Cell Deposits No TGA Effects No Cell Deposits
MINOR EFFECTS			
Zn (100) Pb (15)	$\text{Zn} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ZnO(s)} + \text{H}_2$ $\text{Pb} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{PbO(s)} + \text{H}_2$	$< 15 \text{ ppm Zn}$ 1.0 ppm Pb sat'd vapor	No Cell Deposits at 75% Utilization Cell Deposits Possible in Presence of High H_2Se
SIGNIFICANT EFFECTS			
H_2S (15,000) HCl (500) H_2Se (5) As (10)	$x\text{H}_2\text{S} + \text{Ni} \rightarrow \text{NiS}_x + x\text{H}_2$ $2\text{HCl} + \text{K}_2\text{CO}_3 \rightarrow 2\text{KCl(v)} + \text{H}_2\text{O/CO}_2$ $x\text{H}_2\text{Se} + \text{Ni} \rightarrow \text{NiSe}_x + x\text{H}_2$ $\text{AsH}_3 + \text{Ni} \rightarrow \text{NiAs(s)} + 3/2\text{H}_2$	$< 0.5 \text{ ppm H}_2\text{S}$ $< 0.1 \text{ ppm HCl}$ $< 0.2 \text{ ppm H}_2\text{Se}$ $< 0.1 \text{ ppm As}$	Recoverable Effect Long Term Effects Possible Recoverable Effect Cumulative Long Term Effect

Figura 192: Limiti di tollerabilità degli inquinanti per le celle a carbonati fusi. [5]

7.2.3 Il Combustibile

Nella maggioranza dei casi, l'idrogeno è il combustibile migliore per l'impiego nella attuale generazione di celle a combustibile.

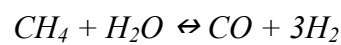
La sua presenza allo stato elementare sulla terra è molto esigua, il che non lo rende una fonte primaria di energia come lo sono invece il gas naturale, il petrolio, il carbone ecc..

Vi è però la possibilità di produrlo a partire da molti tipi di combustibili liquidi e solidi, infatti metano, metanolo, benzina, gas naturale e carbone sono tutti combustibili che possono essere utilizzati per produrre idrogeno, e in alcuni casi possono essere alimentati direttamente in cella previo trattamento del combustibile (liquido).

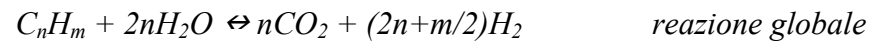
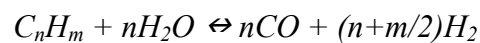
Nelle celle a carbonati fusi il processo di maggior interesse è lo Steam-Reforming, processo ben sviluppato ed altamente commercializzato, attraverso il quale viene prodotto il 48% dell'idrogeno mondiale.

La prima fase di questo processo consiste nella decomposizione del metano in H_2 e CO . Nella seconda fase, grazie alla reazione di water-gas shift, il CO e l' H_2O si trasformano in CO_2 ed H_2 . E' anche grazie a questa reazione che, unitamente alla reazione anodica, nelle MCFC anche il monossido di carbonio può essere considerato un combustibile.

Steam-reforming di metano:



Steam-reforming di idrocarburi in generale:



La reazione di steam-reforming è fortemente endotermica e si innesca per temperature operative superiori ai 800 °C con catalizzatori a base di nichel. Si adatta perfettamente, quindi, alle temperature di funzionamento delle MCFC, nelle quali è possibile effettuare un recupero termico del calore prodotto dalla reazione esotermica di cella direttamente in prossimità degli stack.

Le celle ad alta temperatura, e in particolare le MCFC, permettono di realizzare il processo di reforming interno, producendo l'idrogeno necessario alle reazioni elettrochimiche direttamente all'interno del modulo, il che permette una grande semplificazione del sistema, consentendo di eliminare un processore esterno e quindi di alimentare la cella direttamente con combustibili convenzionali. Uno dei vantaggi delle MCFC è costituito proprio dalla grande flessibilità per quanto concerne la scelta del combustibile: è così possibile alimentare le celle con gas naturale o con gas ricchi di CO e CO_2 come accade, ad esempio, per i gas derivanti da processi di digestione anaerobica, da rifiuti o da gassificazione di biomasse.[7]

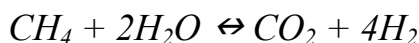
Questo sistema, oltre alla semplicità costruttiva, consente di ottenere sistemi con un'alta affidabilità, più efficienti e contribuisce a ridurre i costi d'impianto. Il miglioramento che si registra è da attribuire principalmente al fatto che l'energia termica necessaria per sostenere la reazione di reforming non deve essere trasferita ad un reattore esterno, ma viene scambiata ed utilizzata nella cella stessa, assicurando in tal modo un controllo termico del sistema ed il sostegno entalpico per la reazione di reforming.

Riguardo al reforming interno per le MCFC esistono due diversi approcci:

- reforming interno diretto
- reforming interno indiretto

La soluzione di reforming interno indiretto (IIR) prevede una camera catalizzata, adiacente alla camera anodica, nella quale avviene lo scambio termico necessario a promuovere la reazione chimica; questa soluzione offre il vantaggio di evitare connessioni tra i due sistemi che possono essere studiati come due sistemi isolati, ma dall'altro lato non si ha una efficiente conversione del metano in idrogeno come nel caso di reforming diretto. Nel caso di reforming interno diretto (DIR) è direttamente la camera anodica ad essere catalizzata, al fine di promuovere la reazione.

Nella configurazione DIR infatti il consumo di idrogeno presso l'anodo diminuisce la sua pressione parziale, favorendo la reazione di reforming che si sposta verso destra.



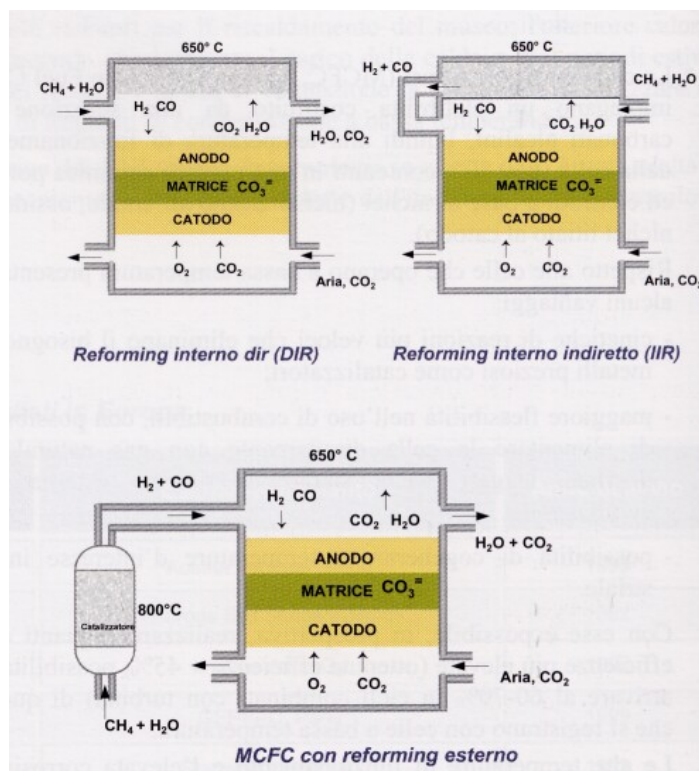


Figura 193: Soluzioni di sistema per processi di reforming nelle MCFC.[2]

La configurazione con reforming interno comporta d'altra parte degli svantaggi. Qualora vi sia la possibilità della presenza nel gas di idrocarburi diversi dal metano, infatti, si rende necessario un pre-reformer separato dal sistema cella-reformer ed operante a temperature superiori ai 650 °C, al fine di garantire la completa conversione di questi composti ed eliminare il rischio di un loro ingresso in cella; si presenta anche il problema della durata della vita operativa del catalizzatore e dei componenti della sezione di reforming.

Il reforming interno obbliga, infine, ad alimentare il sistema con metano e comporta l'impossibilità di inviare direttamente alla cella idrogeno puro, a meno di non utilizzare un metanizzatore a monte del sistema.

Oltre alla soluzione con reforming interno è possibile adottare uno schema con reattore di reforming esterno: esso necessita di una fonte di calore esterna, che può essere costituita dai gas esausti emessi dalla cella. Questa configurazione permette una grande flessibilità ed affidabilità in fase di esercizio: vi è infatti la possibilità di bypassare il reformer ed alimentare la cella direttamente con idrogeno puro, nonché di sostituire solo il reformer, senza intervenire in alcun modo sulla cella, in caso di guasti o malfunzionamenti dello stesso.[7]

CAPITOLO 8

ANALISI TECNICO ECONOMICO AMBIENTALE

8.1 Introduzione

Il corretto equilibrio delle variabili sociali, ambientali ed economiche è fondamentalmente mantenuto da una corretta politica energetica che verte essenzialmente su tre temi: sicurezza dell'approvvigionamento, competitività, protezione ambientale. L'impiego energetico delle fonti rinnovabili costituisce un'eccellente metodo per diversificare l'attuale sistema di approvvigionamento energetico, rispettando inoltre, grazie all'impiego di tecnologie innovative, i requisiti per un impatto ambientale ridottissimo.

Nel presente capitolo si intende analizzare, da un punto di vista energetico-ambientale ed infine economico, il possibile utilizzo dei biogas e bio-syngas per la produzione di energia elettrica mediante tre diverse tecnologie:

1. **Motore a combustione interna;**
2. **Turbina a gas;**
3. **Cella a combustibile a carbonati fusi.**

E' da aggiungere che con questi dispositivi vi è la possibilità di sviluppare configurazioni impiantistiche che permettono la cogenerazione, cioè la contestuale produzione di energia elettrica ed energia termica, connotata delle caratteristiche di sostenibilità energetica, ambientale ed economica e considerata quindi fonte assimilabile alle fonti rinnovabili e come tale gode di tutti gli incentivi di legge previsti per tali fonti di energia.

Prima di affrontare l'analisi è opportuno inquadrare il contesto giuridico nel quale la tipologia di impianti analizzati dovranno operare; nel prossimo paragrafo saranno quindi citate le principali normative vigenti in materia politica energetica e di produzione combinata di energia elettrica e termica da fonti rinnovabili.

8.2 Il Contesto Normativo

La politica energetica comunitaria verte essenzialmente su tre temi correlati tra loro:

- Sicurezza dell'approvvigionamento (troppo forte dipendenza dal fossile)
- Competitività
- Protezione ambientale

In questo ambito l'Unione Europea ha varato diverse Normative:

- Libro Bianco, "Energia per il futuro: le fonti energetiche rinnovabili" dove la Comunità Europea ha presentato le sue opinioni circa gli obiettivi di politica energetica della comunità e gli strumenti per realizzarla. L'obiettivo per il 2010 è di produrre 12 % di energia da fonti rinnovabili. Nella sua risoluzione il Libro Bianco ha accolto con favore la campagna per il decollo delle fonti energetiche rinnovabili, la CTO (Campaign for Take-Off) dove vengono promossi investimenti per raggiungere nei paesi dell'UE di 1000 MW di impianti di biogas e 10000 MWh da impianti di cogenerazione.
- La Risoluzione del consiglio UE 98/C 198/01 che, anche sulla base del protocollo di Kyoto prende atto che biomasse e rifiuti rivestono un ruolo importante.
- La comunicazione della Commissione al Consiglio COM(97) 514, che indica nella cogenerazione un'area strategica per lo sviluppo delle tecnologie energetiche e ciò con particolare riferimento all'impiego dei combustibili rinnovabili e quindi delle biomasse.
- Libro Verde, rappresenta la prima tappa verso una strategia a favore dell'energia rinnovabile dove si delineano le scelte per conseguire gli obiettivi alla lotta del cambiamento climatico. Le priorità sono il raddoppio delle energie rinnovabili, dal 6 al 12% del bilancio energetico attuale, attraverso l'incentivazione e gli sgravi fiscali.
- La Direttiva 2001/77/CE, relativa alla "Promozione dell'energia elettrica prodotta da fonti energetiche rinnovabili nel mercato interno dell'energia elettrica"; vengono considerate fonti energetiche rinnovabili i gas da scarica, i gas residuati da processi depurativi ,biogas e biomasse.

- Il 6° Programma Quadro dell'Unione Europea che stabilisce all'articolo 166 l'adozione di programmi quadro pluriennali in materia di ricerca e sviluppo tecnologico (RST). In Italia, le Normative più recenti hanno avuto il terreno spianato da documenti ufficiali che indicano come necessario lo sviluppo dell'impiego energetico delle biomasse e della cogenerazione:
- Il Libro Verde sulle fonti rinnovabili d'energia, realizzato da ENEA, Ministero dell'Industria, Ministero dell'Ambiente, MURST;
- Il Libro Bianco nazionale finalizzato a rispondere alle raccomandazioni dell'Unione Europea nel settore. Nel complesso il Libro Bianco sottolinea come il ruolo delle biomasse sia fondamentale per ottenere l'auspicato raddoppio delle rinnovabili al 2008-2012 e come ciò debba indurre una particolare attenzione per tutti gli aspetti che influenzano lo sviluppo di questo settore;
- Decreto Legislativo 79/99, emanato in attuazione della Direttiva 92/97/CE, introduce il nuovo meccanismo dei "certificati verdi" (Decreto Bersani).
- Decreto Legislativo 387/2003, "Attuazione della Direttiva 2001/77/CE relativa alla promozione dell'energia elettrica prodotta da fonti energetiche rinnovabili, fissa nella misura dello 0,35% l'incremento all'obbligo stabilito dal Decreto Bersani.
- Delibera CIPE 123/2002, riguarda azioni per il contenimento e la riduzione dei gas serra, tra cui la promozione dell'efficienza energetica e delle fonti energetiche rinnovabili.
- Legge 448/98, "Carbon Tax", con tale legge viene introdotto per la prima volta un sistema di tassazione che tenta di internalizzare i costi esterni dovuti all'uso dei combustibili fossili.

Le indicazioni contenute nei documenti sopra ricordati testimoniano come le biomasse siano al centro di molte attenzioni e di come costituiscano un'opportunità di sviluppo di nuove iniziative.

L'impianto di cogenerazione, se riconosciuto come tale, ossia rispondente ai requisiti tecnici stabiliti dall'Autorità per l'energia e descritti nella delibera N.42/02 presenta proprio quelle caratteristiche di sostenibilità energetica ed economica ed ambientale che gli permettono di entrar a far parte della privilegiata categoria delle "fonti rinnovabili di energia o assimilate".

I privilegi di cui godono le fonti rinnovabili sono espresse nel Decreto Legislativo 79/99, art.3 comma 3, e art. 11 comma 2 e 4.

L'art. 11, comma 2, DLgs 79/99, implicitamente esonera gli impianti di cogenerazione dall'adempimento degli obblighi di cui all'art. 11, comma 1. Per incentivare l'uso di energia elettrica "pulita", infatti, la normativa stabilisce, che ogni anno gli importatori o i produttori di energia elettrica hanno l'obbligo di immettere in rete una quota di "energia verde" destinata al consumo. Questa è per l'appunto l'energia prodotta da impianti alimentati da fonti rinnovabili, entrati in esercizio dopo il 1 aprile 1999 a seguito di nuova costruzione, rifacimento o ristrutturazione. A tali impianti il gestore della rete è tenuto ad attribuire la qualificazione IAFR (Impianti Alimentati da Fonti Rinnovabili), cioè il riconoscimento che si tratta di centrali che effettivamente producono energia da fonti rinnovabili. La normativa a cui si fa riferimento è il "decreto del Ministro dell'Industria, del commercio e dell'artigianato di concerto con il Ministro dell'Ambiente", 11 novembre 1999", concernente "direttive per l'attuazione delle norme in materia di energia elettrica da fonti rinnovabili di cui ai commi 1, 2, 3 dell'Art. 11 del DLgs 79/99, successivamente modificato e integrato dal "decreto del Ministro delle attività produttive, 18 marzo 2002". Sempre nel decreto dell'11 novembre 1999 sono date disposizioni in merito alla certificazione della qualifica IAFR, ovvero in merito ai cosiddetti "certificati verdi". L'Art. 5, comma 1, del medesimo decreto recita: "La produzione di energia elettrica degli impianti di cui all'Art. 4, commi 1, 2 e 6 (ovvero gli impianti qualificati IAFR), ha diritto, per i primi otto anni di esercizio successivi al periodo di collaudo ed avviamento, alla certificazione di produzione da fonti rinnovabili, di seguito denominata "certificato verde". Il certificato verde, di valore pari o multiplo di 100 MWh, è emesso dal gestore della rete, entro trenta giorni, su comunicazione del produttore relativamente alla produzione da fonte rinnovabile dell'anno precedente, correlata da copia della dichiarazione di produzione di energia elettrica presentata all'ufficio tecnico di finanza. Ma tali certificati, oltre ad attestare una qualità e a rappresentare un diritto per gli impianti aventi tale qualità, affiancati dalla quota in MWh che li caratterizza, rappresentano la quota stessa di energia pulita. Tale quota di energia verde è messa a disposizione da chi la produce, per essere acquistata da chi ha l'obbligo di immetterla in rete, secondo quanto previsto dall'art. 11, comma 1, DLgs 79/99 (...a decorrere dall'anno 2001 gli importatori e

i soggetti responsabili degli impianti che, in ciascun anno, importano o producono energia elettrica da fonti non rinnovabili hanno l'obbligo di immettere nel sistema elettrico nazionale, nell'anno

successivo, una quota prodotta da impianti da fonti rinnovabili...). Più precisamente, al comma 3 del medesimo articolo è spiegato come si possa immettere in rete una quota di energia senza produrla: “..Gli stessi soggetti possono adempiere al suddetto obbligo anche acquistando, in tutto o in parte, l'equivalente quota o i relativi diritti da altri produttori, purché immettano energia da fonti rinnovabili nel sistema elettrico nazionale, o dal gestore della rete di trasmissione nazionale..”. Questa equivalente quota, ovvero i relativi diritti, sono commercializzati proprio in forma di certificati verdi. Il comma 3, dell'art. 6 (titolato “contrattazione dei certificati verdi”) del decreto 11 novembre 99, recita: “I certificati verdi sono oggetto di libero mercato tra i soggetti detentori degli stessi ed i produttori e importatori soggetti all'obbligo di cui all'art. 11, comma 1 e 2 del DLgs 16 marzo 1999, N.79. L'impianto in questione è comunque esonerato da questo obbligo di immissione, come si evince dall'art. 11, comma 2, DLgs 79/99: “l'obbligo di cui al comma 1 si applica alle importazioni e alle produzioni di energia elettrica, al netto della cogenerazione, degli autoconsumi di centrale e delle esportazioni, eccedenti i 100 GWh; la quota di cui al comma 1 è inizialmente stabilita nel due per cento della suddetta energia eccedente i 100 GWh. Si dovrebbe infatti immettere, in forma di energia pulita, il 2% della porzione di energia prodotta, eccedente i 100 GWh e comunque al netto della cogenerazione. L'agevolazione più significativa per il caso in esame è rappresentata dalla trattazione di cui all'art. 3, comma 3, DLgs 79/99, secondo la quale...”L'autorità prevede l'obbligo di utilizzazione prioritaria dell'energia elettrica prodotta...mediante cogenerazione”, concetto ripreso ed ampliato all'art.11, comma 4, che recita: Il gestore della rete di trasmissione nazionale assicura la precedenza all'energia elettrica prodotta da impianti che utilizzano, nell'ordine, fonti energetiche rinnovabili, sistemi di cogenerazione....

Gli articoli in questione infatti disciplinano il diritto di precedenza di immissione in rete che ha un impianto rispetto ad un altro. Le agevolazioni di cui godono gli impianti cogenerativi e le fonti rinnovabili dimostrano proprio come i processi energetici sostenibili basati su fonti rinnovabili o assimilate rappresentino la migliore scelta per lo sviluppo di una giusta politica ambientale. Gli impianti

analizzati nel presente studio sono stati tutti considerati in un assetto cogenerativo e alimentati con biocombustibili, motivo per cui rispettando le normative vigenti in materia di energia pulita hanno il diritto di usufruire dei certificati verdi.

8.3 Il Biocombustibile

I biocombustibili sono dei combustibili gassosi, liquidi o solidi prodotti a partire da materiale biologico grezzo o biomassa attraverso gassificazione o fermentazione.

I biogas analizzati nel precedente capitolo rappresentano una parte dei biocombustibili che possono essere alimentati a una cella a combustibile a carbonati fusi previo trattamento del combustibile.

Il biogas prodotto nei diversi impianti di trattamento (discarica, digestore anaerobico) è principalmente composto da metano (CH_4) e anidride carbonica (CO_2) con piccole quantità di acido solfidrico (H_2S) e ammoniaca; tracce di altri composti come idrogeno (H_2), azoto (N_2), ossido di carbonio (CO), carboidrati saturi o alogenati e ossigeno (O_2) sono occasionalmente presenti nel biogas. Solitamente il gas è saturo di vapore e può anche contenere particolati e silossani.

Per quanto attiene la composizione del bio-syngas prodotto da un impianto di gassificazione, la differenza sostanziale che presenta rispetto agli altri biogas, riguardo il loro uso nelle celle a combustibile a carbonati fusi, è la presenza di un'alta concentrazione di H_2 e CO nel gas combustibile che permette l'alimentazione diretta alla cella previo pulizia del gas combustibile; gli inquinanti presenti nel gas sono costituiti principalmente da metalli alcalini, tar, particolato, composti a base di azoto e acidi solfidrici e cloridrici.

Lo schema di fig. 194 indica qualitativamente le procedure da seguire per lo sfruttamento di alcuni biocombustibili nelle celle a combustibile a carbonati fusi.

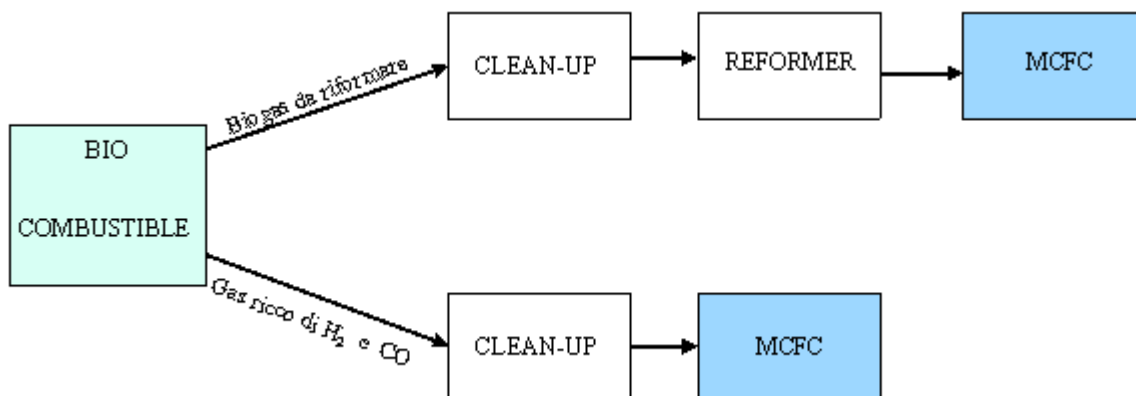


Figura 194: Schema di utilizzo dei biocombustibili nelle celle a carbonati fusi.

Si riporta in tabella 49 un range di composizione tipica per i vari tipi di gas da impianti di trattamento anaerobico e da discarica in confronto con la composizione del gas naturale.

Componenti	Unità	Gas Naturale	Biogas-LFG	Biogas-ADG
CH ₄	Vol-%	80-95	40-60	55-70
CO ₂	Vol-%	<1	35-50	30-40
N ₂	Vol-%	0-5	0-20	1-10
O ₂	Vol-%	<0,5	<0,5	<0,5
H ₂	Vol-%	--	0,2	0-1
H ₂ S	ppmv	10-80*	<200	<200
NH ₃	Vol-%	--	0,1	0-450mg/m ³
H ₂ O	Vol-%	--	1-10	--
Alogeni	ppmv	--	<1	4

Tabella 49 Range di composizione tipica per varie tipologie di gas.

In tabella 50 si riporta invece un range di composizione tipica di bio-syngas da gassificazione di biomassa in aria e ossigeno in confronto con il syngas da carbone.

Componenti	Unità	Bio-syngas (Biomasse)	Syngas (Carbone)	Bio-syngas (Biomasse)	Syngas (Carbone)
Agente OX.		Aria	Aria	Ossigeno	Ossigeno
H ₂	%Vol	10-25	10-30	10-30	30-40
CO ₂	%Vol	10-20	10-15	10-20	5-35
CO	%Vol	9-25	15-30	10-45	10-55
CH ₄	%Vol	3-8	0-5	1-20	1-15
N ₂	%Vol	30-60	20-50	1-5	1-2
O ₂	%Vol	1-3	--	--	--
Tars	g/Nm ³	0,1-10	--	--	--
Particolato	g/Nm ³	100-200	--	--	--

Tabella 50: Range di composizione tipica per varie tipologie di syngas.

Riguardo al contenuto energetico gas combustibili, i valori medi del potere calorifico possono essere desunti dalla tabella 49.

8.4 Utilizzo del Biocombustibile

I biocombustibili analizzati in questo studio trovano nella realtà numerose applicazioni per un loro recupero energetico, ovviamente i requisiti per il loro utilizzo variano a seconda dell'applicazione utilizzata.

Esempi di recupero energetico ottenuti con biogas da discarica o da impianto di trattamento anaerobico sono:

- Produzione di calore con caldaia;
- Produzione di metano per la rete o per veicoli;
- Generazione combinata di elettricità e calore (CHP) con diverse tecnologie;

Per quanto riguarda il bio-syngas le applicazioni sono:

- Utilizzo in motori a combustione interna;
- Utilizzo in turbine a gas;
- Utilizzo in celle a combustibile;

La produzione di calore è l'alternativa più semplice per la valorizzazione del biogas; l'acqua calda viene utilizzata nell'impianto per il riscaldamento dei digestori o di ambienti civili. Non sono richiesti particolari pretrattamenti del

biogas in quanto le caldaie hanno una buona tollerabilità ai composti dannosi presenti nel gas combustibile, si raccomanda soltanto una riduzione del contenuto di acido solfidrico (<1000ppm) per prevenire fenomeni di corrosione e la rimozione del contenuto d'acqua.

La produzione di metano è un altro possibile impiego del biogas che, dopo aver subito un pretrattamento per diminuire la concentrazione di CO₂, H₂S, acqua e particolato a livelli estremamente contenuti per rispettare le specifiche richieste, può essere venduto ad aziende di distribuzione o utilizzato come combustibile in veicoli a metano.

I sistemi CHP (Combined Heat and Power) per la generazione combinata di calore ed energia elettrica presentano le migliori caratteristiche per lo sfruttamento energetico del biocombustibile; la loro capacità di cogenerare energia elettrica e calore rende questi sistemi più convenienti rispetto a una soluzione separata, in quanto, a parità di energie prodotte, si ha un minor consumo di combustibile.

Nella fig. 195 si riporta uno schema interpretativo, assumendo che l'energia elettrica e termica siano contrassegnate rispettivamente dalle lettere E ed H, e Cc, CH, CE rappresentino i consumi di combustibile.

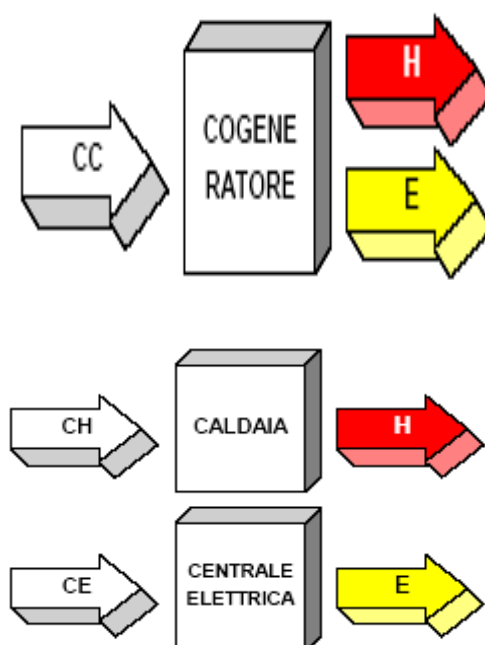


Figura 195: Differenze tra un impianto di cogenerazione ed un impianto tradizionale.

Le configurazioni impiantistiche adottabili che permettano la cogenerazione sono definite principalmente a partire dalla tecnologia utilizzata che può avere carattere innovativo come per le celle a combustibile, che uniscono alle elevate efficienze ridottissime emissioni inquinanti, oppure può essere una tecnologia già consolidata da un punto di vista tecnico e commerciale come i motori a combustione interna (ICE, Internal Combustion Engine).

Esempi di tecnologie utilizzate in impianti cogenerativi sono:

- Motore a combustione interna (Ciclo Otto);
- Turbina a gas;
- Cella a Combustibile a carbonati fusi;
- Motore a combustione Esterna (Ciclo Stirling);
- Impianto con Ciclo Rankine Organico.

Le differenze sostanziali tra le tecnologie sopracitate si basano sulle efficienze elettriche e termiche che possono essere raggiunte con il loro utilizzo nonché le emissioni inquinanti prodotte, in termini di ossidi di azoto (NO_x) e monossido di carbonio (CO), che per alcune tecnologie risultano molto elevate.

Inoltre vi è la restrizione data da alcune tecnologie riguardo le caratteristiche del biocombustibile, che deve rispondere a determinati requisiti per non inficiare l'efficienza del sistema.

8.5 Pretrattamento del Biocombustibile

I gas biocombustibili analizzati nel presente studio presentano nella loro composizione sostanze inquinanti che possono sia compromettere le prestazioni del sistema utilizzato per il loro sfruttamento energetico fino a renderlo inutilizzabile sia aumentare le concentrazioni di emissioni inquinanti nocive, per questo motivo è necessario prima del loro utilizzo sottoporre il biocombustibile gassoso a dei trattamenti di rimozione dei composti dannosi (Clean Up).

La configurazione ed il dimensionamento di questa parte dell'impianto sono funzione, oltre che delle concentrazioni limite imposte dalla tecnologia utilizzata, anche della composizione e delle caratteristiche del gas combustibile.

Il tipo e il contenuto di contaminanti all'interno del gas combustibile dipendono essenzialmente dalla tecnologia utilizzata per la sua produzione (digestione anaerobica, gassificazione) e dal tipo di alimentazione.

I componenti dannosi per i quali è richiesto un pretrattamento sono principalmente:

- Particolato
- Tar
- Metalli Alcalini
- Composti dello Zolfo
- Alogeni
- Composti dell'Azoto
- Silossani
- Altre sostanze

I sistemi di pulizia del gas attualmente conosciuti ed applicati sono riportati e brevemente descritti di seguito.

Rimozione del Particolato

L'eventuale particolato presente è la prima sostanza inquinante ad essere rimossa, in quanto può compromettere i successivi stadi di clean-up e procurare problemi di intasamento e corrosione. La rimozione del particolato dal gas combustibile può essere ottenuta ricorrendo a due diversi sistemi di trattamento: a *secco* ed a *umido*.

Tra i primi rientrano i cicloni, i filtri a maniche, i precipitatori elettrostatici; tra i secondi sono compresi gli "Scrubber" (Torri di gorgogliamento).

La scelta del sistema più appropriato viene effettuata sulla base della natura, delle dimensioni e delle concentrazioni delle particelle solide ed in genere non ci si affida ad un solo sistema ma ad una serie di dispositivi tra quelli citati.

I Cicloni e i filtri a maniche sono sistemi utilizzati soprattutto per particelle grossolane, mentre per la rimozione delle particelle fini può essere previsto l'uso di un precipitatore elettrostatico il cui funzionamento si basa sul principio della separazione elettrostatica ottenuta caricando artificialmente le particelle solide all'interno di un campo elettrico. Per quanto attiene i sistemi ad umido, in essi il particolato viene rimosso dall'aeriforme attraverso l'aggiunta di acqua che, in

uscita dal sistema, va opportunamente depurata; questo sistema si basa su un processo fisico che sfrutta essenzialmente la differenza di densità, in effetti basta far passare il gas in acqua o in una soluzione per far depositare le frazioni più pesanti. Si citano i separatori a umido a gravità (Scrubber) costituiti da un cilindro ad asse verticale in cui vi è il passaggio con verso ascendente del gas da trattare, mentre in controcorrente, attraverso una serie di ugelli, viene spruzzata acqua nebulizzata.

Rimozione dei Tars

I tars si formano in genere durante la pirolisi nella gassificazione e, nella maggior parte dei casi, vengono crackizzati a tars refrattari, fuliggine e gas più leggeri. La loro formazione dipende dal combustibile primario utilizzato ed è funzione del tipo di reattore e della temperatura. Le principali tecniche di distruzione dei tars sono il *cracking catalitico* e il *cracking termico*: la prima si basa sull'utilizzo di catalizzatori a base di Dolomite o Nickel a temperature di 800-900 °C, la seconda invece provoca la distruzione dei tars tramite ossidazione parziale o contatto termico diretto.

Esistono anche tecniche di rimozione fisica dei tars con acqua, anche se diverse esperienze hanno dimostrato scarsa efficacia poiché questa tecnica richiede un alto livello di agglomerazione e coalescenza dei tars e particolati presenti non ottenibile con il semplice raffreddamento. Un miglior sistema di cattura è ottenibile con l'utilizzo di un saturatore che raffredda e satura il gas consentendo la coalescenza dei particolati e dei tars.

Rimozione dei Metalli Alcalini

I metalli alcalini sono composti generalmente presenti in fase gassosa alle alte temperature e possono essere causa di corrosione, oltre che danneggiare il sistema di filtri, per cui è consigliabile eliminarli dal gas combustibile. Per eliminarli occorre condensarli, per cui è necessario raffreddare il gas prodotto; la rimozione è così piuttosto semplice.

Rimozione dei composti dello zolfo

L'acido solfidrico (H₂S), come altri composti dello zolfo, sono sempre presenti nel biogas, sebbene le concentrazioni variano con il tipo di alimentazione, e a

volte anche nel gas da gassificazione di biomasse dovuto alla presenza di zolfo in quest'ultime.

La sua rimozione è molto importante per prevenire fenomeni di corrosione nei compressori, nei serbatoi, nei motori a combustione interna, nelle turbine; infatti l' H_2S è estremamente reattivo con la maggior parte dei metalli e la sua reattività è intensificata da un aumento della concentrazione e della pressione.

I più comuni metodi commerciali di rimozione dei composti dello zolfo sono[22]:

- Desolforazione biologica;
- Cloruro di ferro nel fango da digerire;
- Ossidi di ferro;etto di carboni attivi;
- Letto a ossidi di Zinco;
- Lavaggio a umido(Water Scrubbing);
- NaOH Scrubbing;
- Selexol Scrubbing;
- Membrane.

Desolforazione biologica

La desolforazione biologica può essere ottenuta grazie all'ausilio di microrganismi particolari (Thiobacillus) che riescono ad ossidare l' H_2S a zolfo elementare. Per l'ossidazione biologica dell' H_2S è essenziale aggiungere quantità stechiometriche di ossigeno all'interno del digestore o nel serbatoio di stoccaggio del biogas

I batteri Thiobacillus sono infatti onnipresenti, in questo modo si evita l'utilizzo di un inoculo; a seconda della temperatura e del tempo di reazione, la concentrazione dell'acido solfidrico può essere ridotta del 95% con valori al di sotto dei 50 ppm.

Cloruro di ferro nel fango da digerire

Il cloruro di ferro ha la proprietà di reagire con l' H_2S per formare un sale di ferro solfitato. Viene somministrato direttamente nel fango da inviare a digestione; questo metodo ha dimostrato una elevata efficacia di rimozione con valori finali < 10ppm.

Ossidi di ferro

L'acido solfidrico reagisce facilmente con idrossidi e ossidi di ferro per creare solfato ferrico tramite la reazione endotermica $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{Fe}_2\text{S}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$, successivamente il solfato ferrico può essere ossidato con aria tramite la reazione

seguente $2\text{Fe}_2\text{S}_3 + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{S}$ così da rigenerare l'ossido di ferro e produrre zolfo allo stato elementare. Lo zolfo elementare formatosi ricopre la superficie attiva dell'ossido di ferro, e questo provoca dopo un certo numero di cicli la sua sostituzione.

Per ovviare a questo problema sono stati escogitati dei sistemi che permettono di aumentare la superficie attiva di reazione, come quello di ricoprire scaglie di legno con ossido di ferro (sistema molto utilizzato in America) o utilizzare dei pellets realizzati con il “fango rosso”, uno scarto di lavorazione della produzione di alluminio, contenenti ossido di ferro.

Letto di carboni attivi

L'uso dei carboni attivi è un processo molto diffuso per il pretrattamento del biogas, grazie all'elevata efficienza di rimozione degli inquinanti e i bassi costi operativi e di investimento. Questi sistemi operano a temperatura e pressione ambiente e convertono l' H_2S a zolfo elementare e acqua tramite la Reazione di Claus $\text{H}_2\text{S} + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{S}$; lo zolfo elementare prodotto è assorbito dai carboni attivi.

I letti a carboni attivi vengono dimensionati sulla base del contenuto di composti solforati nel biogas, del massimo carico degli stessi permesso dal singolo letto, dal tempo che si vuole far intercorrere tra le fasi di rigenerazione-sostituzione dei carboni attivi[23]. L'utilizzo dei carboni attivi per trattare biogas con elevate concentrazioni di H_2S (3000ppm) richiede di operare con sistemi di più letti rigenerativi che possono lavorare sia in serie, per abbattere elevati carichi di inquinanti, che in parallelo per garantire la continuità delle operazioni.

➤ Letto a Ossidi di Zinco

Il letto a Ossidi di zinco è un dispositivo che riesce a catturare l'acido solfidrico e altri composti dello zolfo attraverso la reazione $\text{ZnO} + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{ZnS} + \text{H}_2\text{O}$ con la formazione di solfuro di zinco e acqua, questo comporta la pulizia periodica del letto intasato, per cui spesso si usano letti (detti rigeneranti) che funzionano alternativamente. Resta comunque il problema dello smaltimento dello ZnS .

➤ Lavaggio con acqua (Water Scrubbing)

Il processo di Water Scrubbing, già citato per la rimozione del particolato, è un processo fisico di assorbimento che può essere utilizzato per la rimozione selettiva dell' H_2S .

Questa tecnica di rimozione non si è dimostrata, sul piano dei costi, competitiva con altre tecniche tranne nel caso in cui sia richiesta la concomitante rimozione dell'anidride carbonica che è necessaria per rispettare i requisiti di utilizzo in autoveicoli a metano.

➤ NaOH Scrubbing

L'utilizzo di una soluzione contenente Idrossido di Sodio al posto dell'acqua, aumenta, in un sistema Scrubber, la capacità di assorbimento dell'acido solfidrico. In questo caso il processo assume una caratteristica chimico-fisica, infatti l'idrossido di Sodio reagisce con l' H_2S per formare solfuro di sodio o solfato idrogenato di sodio, due sali entrambi insolubili. Questa tecnica, non rigenerativa, permette un minor consumo in termini di volume d'acqua grazie all'aumentata capacità assorbente, ma nello stesso tempo provoca l'inquinamento dell'acqua con solfuro di sodio che va poi opportunamente depurata.

➤ Selexol Scrubbing

Il Selexol è il nome di un solvente costituito principalmente da Dimetiletere di polietilene glicole (DMPEG). Questa tecnica come la precedente non si è dimostrata competitiva, e può essere presa in considerazione nel caso di rimozioni simultanee di anidride carbonica e acido solfidrico.

➤ Membrane

Esistono due sistemi di purificazione del gas con l'utilizzo di membrane: un sistema di separazione ad alta pressione con il gas in fase gassosa su entrambi i lati della membrana ed un sistema di separazione a bassa pressione dove un liquido assorbe le molecole diffuse attraverso la membrana. Il primo sistema utilizza membrane di acetato di cellulosa che riescono a separare piccole molecole polari come l'anidride carbonica e l'acido solfidrico. Il secondo sistema è di recente sviluppo e utilizza membrane idrofobiche che separano la fase gassosa da quella liquida. Il sistema lavora a pressione atmosferica, il che permette di avere costi di costruzione contenuti. L'efficienza di rimozione è elevata, ad esempio in un gas da trattare con un contenuto di H_2S del 2% si ottiene una rimozione al di sotto di 250ppm.

Rimozione degli Alogeni

Gli alogeni sono degli elementi presenti in natura soltanto sotto forma di composti; hanno origine dalle impurità presenti nelle materie prime in ingresso ai sistemi di produzione del biogas (ad esempio, le biomasse). La presenza di questi

nel gas combustibile comporta molti problemi ai sistemi di recupero energetico, ad es. nei motori a combustione interna si presentano problemi di corrosione nella camera di combustione, alle candele, valvole, testata del cilindro ecc. Anche nelle celle a combustibile si assiste a problemi di corrosione dovuto al fatto che l'HCl reagisce con i carbonati dell'elettrolita secondo la reazione $2HCl + K_2CO_3 \rightarrow 2KCl + H_2O + CO_2$.

In maniera simile a quanto avviene per i composti sulfurei, gli alogeni subiscono un primo trattamento grossolano ("*bulk removal*") e successivamente vengono ridotti ad acido cloridrico tramite idrogenazione; si effettua la rimozione con letti ad ossido di piombo o potassio. Un ulteriore processo di pulizia è il sistema di lavaggio umido a base di dolomite. La rimozione degli alogeni può anche essere effettuata con un sistema di tubi in pressione riempiti con uno specifico carbone attivo che agisce da filtro, questo permette il passaggio di piccole molecole come CH₄, CO₂, N₂, O₂ mentre adsorbe le molecole più grandi. Anche in questo caso si lavora con due recipienti, per cui uno viene rigenerato mentre l'altro funziona normalmente.

Rimozione dei composti dell'azoto

I composti azotati come NH₃ e HCN non hanno effetti particolari sul funzionamento dei dispositivi di recupero energetico. La loro rimozione può essere effettuata tramite un lavaggio umido con catalizzatori o membrane semipermeabili.

Nel caso vi sia la presenza di NO_x dovuta alla presenza di un combustore catalitico, si può utilizzare un riduttore catalitico selettivo (SCR) che faccia reagire gli ossidi di azoto e l'ammoniaca per produrre H₂O ed N₂.

Rimozione dei Silossani

I silossani sono composti organici contenenti silicio occasionalmente presenti nel biogas da discarica. La loro rimozione è di vitale importanza soprattutto se si utilizzano motori a combustione interna (ciclo Otto) nei quali durante la combustione si ha l'ossidazione di questi composti a ossidi di silicio che si depositano sulle candele, valvole e testata del cilindro provocando seri danni al motore.

I silossani possono essere rimossi per adsorbimento in un mezzo liquido, costituito da particolari idrocarburi in grado di imprigionarli. Il liquido adsorbente

può essere poi rigenerato, quindi anche in questo caso è conveniente utilizzare due unità, in maniera tale da rigenerarne una mentre l'altra è in piena attività.

Rimozione di altre sostanze

In alcuni casi potrebbe essere necessario rimuovere altre sostanze. Ad esempio, si potrebbe verificare una situazione con un eccesso di vapore acqueo o la presenza di gocce condensate. In questo caso si procede alla rimozione delle gocce e di parte del vapore tramite metodi di condensazione e adsorbimento. L'acqua raccolta può essere riutilizzata nel reformer ed anche a fini cogenerativi. A volte potrebbe essere necessario rimuovere l'anidride carbonica, ma non nel caso delle celle a combustibile a carbonati fusi. Infatti la CO_2 deve essere fornita sia all'anodo che al catodo ed è fondamentale per il funzionamento del sistema.

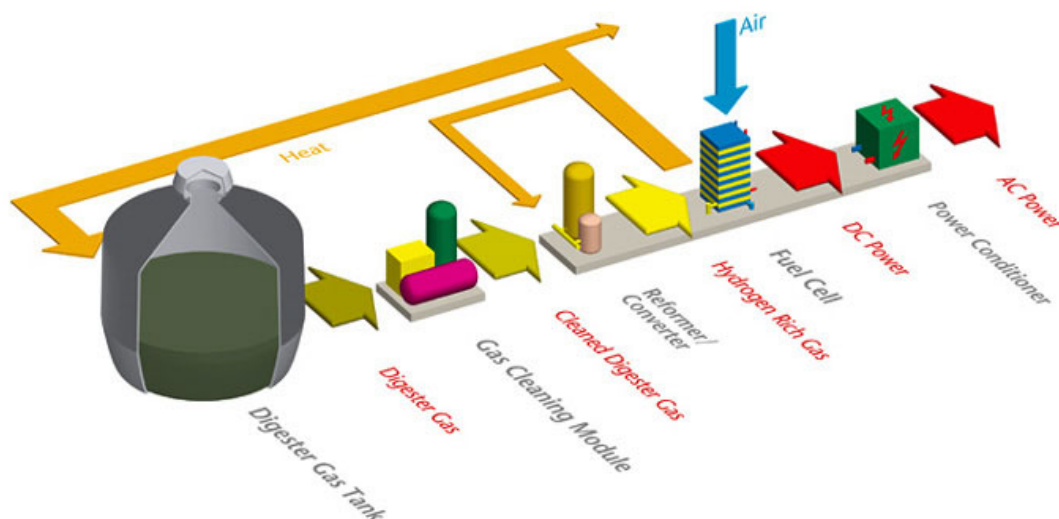


Figura 196: Schema concettuale di recupero energetico con celle a combustibile, si può notare il Modulo di pulizia del gas.

8.6 Analisi tecnica

Lo sviluppo di sistemi e cicli avanzati per la produzione di energia, le cui caratteristiche si presentano molto promettenti in termini di prestazioni, controllo delle emissioni e flessibilità nell'utilizzo dei combustibili rappresenta una importante opportunità per la valorizzazione energetica di fonti rinnovabili come il biogas.

La scelta delle tecnologie per lo sfruttamento energetico del biogas si è basata su diversi fattori, come la taglia dell'impianto, il potere calorifero del gas biocombustibile e il suo grado di pulizia.

Il confronto delle prestazioni dei diversi generatori si è basato su tre diverse configurazioni impiantistiche della taglia di 1MW:

- Motore a combustione interna (*Jenbacher*);
- Turbina a gas (*SolarTurbines*);
- Cella a combustibile a carbonati fusi (*Ansaldo Fuel Cells*).

Il Motore a combustione interna

I motori a combustione interna di tipo alternativo rappresentano il mezzo più utilizzato per la produzione di energia elettrica tramite biogas; l'alta diffusione di questa tecnologia è stata resa possibile dalla compatibilità tra potenza ed economicità del progetto, di fatto la maggior parte degli studi di fattibilità mostrano economicità significativa del progetto per taglie di potenza comprese tra 1 e 3 MW ed i motori a ciclo otto presentano costi di impianto contenuti per tali range di potenza, inoltre i motori a combustione interna si presentano come una tecnologia matura ed affidabile sotto molti aspetti, offrendo così bassi costi di rischio per l'investimento stesso[24].

Ai vantaggi appena esposti si contrappone lo svantaggio delle emissioni inquinanti immesse in atmosfera, composti come NO_x e CO sono immessi in quantità molto elevate rispetto ad altre tecnologie.

Il sistema di generazione analizzato è prodotto dalla “*Jenbacher*” (modello JGS 320 GS-L.L) ed ha una potenza di 1048 kW elettrici; il sistema è composto dal motore, da un generatore elettrico, un sistema di raffreddamento, che include uno scambiatore per il recupero del calore, e un pannello di controllo. Alcuni dati tecnici del generatore sono riportati in Tabella 51. e riferiti al caso in cui il sistema lavori a pieno carico (100%).

Modello	JGS	320
Ciclo di lavoro		4 tempi
Velocità nominale	1/min	1.500
Pressione media effettiva	bar	17,70
N° dei cilindri		20 a V 70°

Alesaggio x corsa	mm	135x170
Cilindrata totale	litri	48,67
Capacità coppa d'olio	litri	370
Portata fumi (umido)	Kg/h	5.694
Temperatura fumi	°C	510
Emissioni NOx (rif. 5% O2)	mg/m3	450
Emissioni CO (rif. 5% O2)	mg/m3	1.000
Potenza introdotta	kW	2.692
Potenza elettrica	kW	1.048
Rendimento elettrico	%	38,9
Consumo gas combustibile [1]	Nm3/h	421
Pressione di alimentazione gas	mbar	80 / 200
Pressione gas per la precamera (min.) [2]	mbar	—
Consumo olio lubrificante	kg/h	0,32
Poter calorifero inferiore del gas	kWh/Nm3	6,40
[1]Biogas con p.c.i. di 4500 Kcal/Nm ³ [2]La portata di gas nella precamera è circa il 5% della portata totale		

Tabella 51: Dati tecnici del motore a gas della Jenbacher.

Dalla tabella precedente si ricava che il rendimento elettrico è dell'ordine di 38,9%, un valore molto elevato che è in relazione alla taglia dell'impianto, considerando che mediamente il rendimento elettrico di un motore a combustione interna alimentato a biogas è valutato di circa il 33%; generalmente l'efficienza globale del sistema varia in funzione della taglia dell'impianto stesso come si vede in fig 197 dove si presenta l'andamento dell'efficienza utilizzando un motore a combustione interna in combinazione con un impianto di gassificazione.

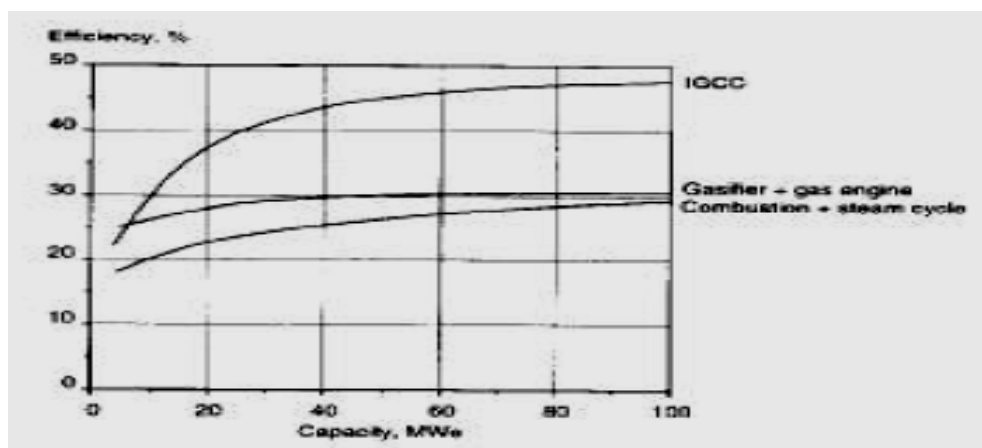


Figura 197: Andamento dell'efficienza in funzione della taglia dell'impianto.[18]

Come si può vedere dalla figura precedente il rendimento dei motori a combustione interna in combinazione con un gassificatore è dell'ordine del 25-30% praticamente costante al di sopra dei 40 MW; sempre dalla figura si può vedere il confronto con un impianto IGCC (Integrated Gasification Combined Cycle) che mette in combinazione un gassificatore con una turbina a gas per raggiungere efficienze più elevate.

Le prestazioni fondamentali di un motore a combustione interna dipendono anche dalla variazione del carico, infatti i dati tecnici di tabella 51 sono riferiti ad un carico di lavoro del 100%, mentre a carichi parziali il generatore presenta un calo dell'efficienza a causa della sua bassa flessibilità ad operare in modo efficiente a carico parziale.

La possibilità di ottenere un buon recupero energetico del biocombustibile è però regolata da altri parametri come il potere calorifero inferiore, che in questo caso presenta un valore minimo di 6,4 kWh/Nm³ (23MJ/Nm³), e la concentrazione di sostanze dannose per il motore come H₂S, composti del cloro e del fluoro.

Parametri	Range
Contenuto energetico	13-21MJ/ m ³
Variazione del contenuto energetico	0-2 MJ/ m ³
Umidità	< 70-80%
H ₂ S	< 500 ppm
Composti del Cloro e Fluoro	< 60 ppm

Tabella 52 : Requisiti tipici di un motore a gas[25, modif.]

I limiti sui composti alogenati o contenenti zolfo devono essere accuratamente rispettati per prevenire danneggiamenti ai componenti del motore e per evitare di produrre, attraverso la combustione, composti più nocivi; nei casi in cui il sistema lavori con alte concentrazioni di inquinanti si può arrivare a rottura anche solo dopo 1000 di funzionamento[25]. L'efficienza del generatore dipende molto dalla qualità del gas che, nel caso si presenti bassa, causa problemi di funzionamento con una diminuzione delle prestazioni e in alcuni casi l'arresto del motore stesso; è da aggiungere inoltre che, essendo il potere calorifero del biogas o del bio-syngas minore del gas naturale, portate volumetriche maggiori dovranno

essere inviate alla camera di combustione con un conseguente aumento delle emissioni di contaminanti. Un modo per migliorare l'efficienza globale del generatore è quella di sviluppare un sistema di cogenerazione che permetta di sfruttare in maniera ottimale i flussi di energia del sistema, lo schema di flusso energetico per un motore a gas è riportato in fig.198.

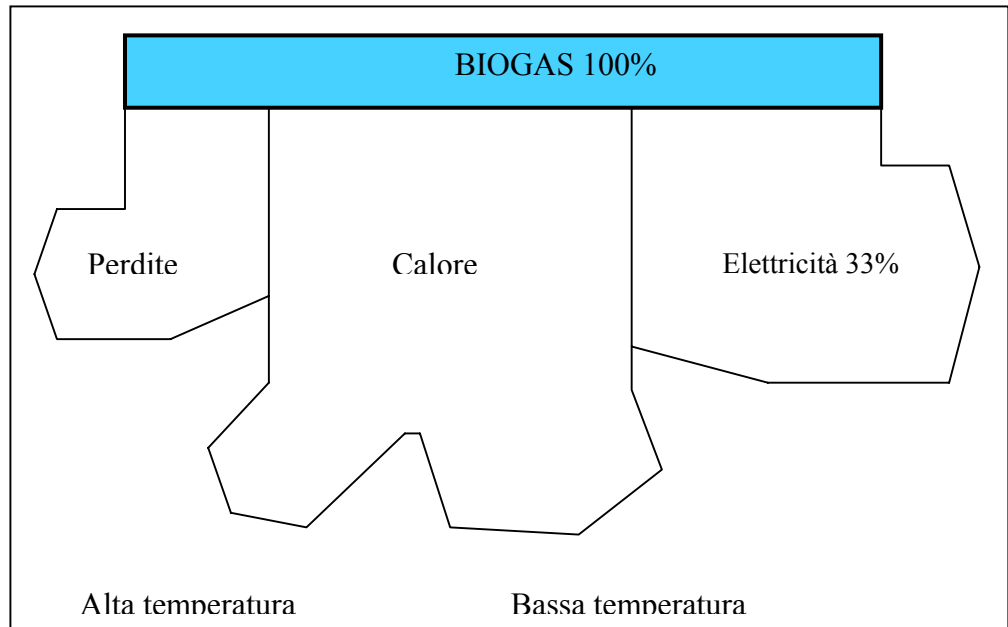


Figura 198 : Schema di flusso per un motore a gas.[25]

Dalla figura si ricava che il calore prodotto da un motore a combustione interna non è interamente di alta qualità, e quindi il suo utilizzo è relegato ad un campo di applicazioni più ristretto come la produzione di acqua calda per uso sanitario.

Per quanto riguarda le emissioni inquinanti, i motori a combustione interna sono caratterizzati da un'elevata emissione di NOx e CO, idrocarburi e particolato ed inoltre il loro utilizzo causa un inquinamento acustico non poco rilevante che obbliga l'utilizzo di pannelli fonoassorbenti nel locale ospitante il generatore e di silenziatori per lo scarico. La manutenzione di un motore a gas è molto simile a un motore generico: a intervalli regolari deve essere revisionato sostituendo olio, candele, catalizzatori dello scarico e altri componenti.

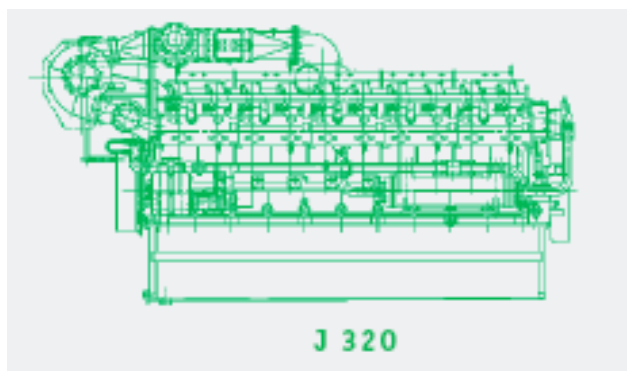


Fig 12.6 : Modello JGS 320
GS-L.L.

della Jenbacher

Dimensioni:

Lunghezza:

5600mm

Larghezza: 1900mm

Altezza: 2300mm

Peso a secco:

10900Kg

Figura 199 Caratteristiche tecniche del MCI

La Turbina a gas

Le turbine a gas sono una delle tecnologie più utilizzate, dopo i motori a combustione interna, per lo sfruttamento energetico dei biocombustibili; il ridotto numero di applicazioni è imputabile a perdite energetiche elevate rispetto ai motori a Ciclo Otto, con conseguenti basse prestazioni, specialmente se funzionanti a carico ridotto, inoltre il basso potere calorifero del gas biologico incide sulle prestazioni del generatore.

Le turbine a gas sono disponibili in taglie dai 1000kWe a 5000kWe sino a qualche decina di Mw per impianti di grosse dimensioni e sono vendute in unità che comprendono un turbogeneratore costituito dal Turbo-gas e da un alternatore per la produzione di elettricità; l'impiego di questi generatori permette un recupero di energia termica di alta qualità sia dalla camera di combustione che dal calore residuo dei gas di scarico, tale da soddisfare i fabbisogni termici primari delle utenze.

Il gruppo di generazione considerato è prodotto dalla “SolarTurbines”, società del gruppo Caterpillar, ed ha una potenza di 1210 kWe nominali; alcune specifiche tecniche e prestazioni (riferite ad un carico del 100%) in esame sono riportate in Tabella 53.

	Saturn 20
Taglia Dichiarata (kWe)	1210
Potenza Elettrica (kWe at 15°C)	1174
Potenza Termica (kWt- da gas di scarico senza postcombustione)	3444
Potenz a Termica (con postcombustione)	15222
Efficienza elettrica(%)	23,8
Consumo Combustibile (m3/h-senza postcombustione)	516
(con postcombustione)	1464
Portata gas di scarico (Kg/h)	23540
Temperatura gas di scarico (°C-senza postcombustione)	511
(con postcombustione)	1538
Efficienza termica (%)	48,2
Produzione di vapore (tonn/h-senza postcombustione)	3,7
(con postcombustione)	16,8
Emissioni (tonn/anno) - NO _x	17,8
- CO	22
- UHC (Unburned Hydrocarbons)	6,2
Efficienza del sistema (% -senza postcombustione)	72
(con postcombustione)	92

Tabella 53 : Specifiche tecniche del turbogas “Saturn 20”. [26]

L'efficienza del sistema utilizzante un turbogas “Saturn 20” è alta se si tiene conto della potenza termica prodotta durante la combustione che permette la produzione di vapore da sfruttare in un impianto di cogenerazione.

Il calore prodotto da questa macchina varia a seconda che si effettui o meno una postcombustione ottenuta aggiungendo del combustibile ai gas di scarico in uscita per aumentarne la temperatura, ciò permette di poter soddisfare dei picchi di carico termico ma non di elettricità vista la sua bassa efficienza elettrica di circa il 24%; inoltre vi è una precisazione da fare in quanto i dati riportati in tabella precedente si basano sulla combustione nel corpo turbina di gas metano con un P.C.I compreso nel campo 31,5 -43,3 MJ/Nm³ e non del biogas che presenta un potere calorifero minore, quindi è da supporre che la turbina dovrà processare volumi maggiori di combustibile per avere la stessa quantità di calore il che comporta una sostanziale riprogettazione della camera di

combustione. In conseguenza ai maggiori volumi trattati, anche i limiti sui contaminanti devono generalmente essere più severi.

L'efficienza di questi generatori dipende anche dalla temperatura ambiente a cui lavorano poiché il loro rendimento è legato al ciclo di Carnot che tiene conto del rapporto tra le temperature, ed inoltre a temperatura ambiente elevata si ha una più bassa densità dell'aria comburente che comporta relative spese di energia per inviare maggiori volumi di aria alla turbina . In fig. 200 si mostra l'andamento della potenza elettrica e del consumo, in termini di energia immessa nel sistema, alle diverse temperature esterne.

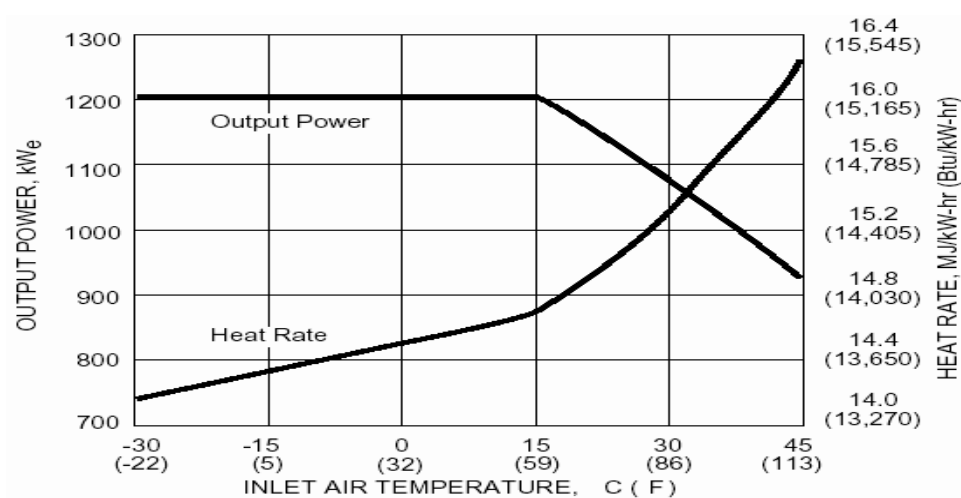


Figura 200: Variazione della Potenza elettrica e del consumo alle diverse temperature.[26]

L'efficienza degli impianti utilizzando turbine è anche funzione della taglia dell'impianto, cresce all'aumentare dei kW installati , e come per i motori a combustione interna le turbine presentano una diminuzione dell'efficienza al variare del carico di lavoro come illustra la figura 201 relativa ad una turbina industriale.

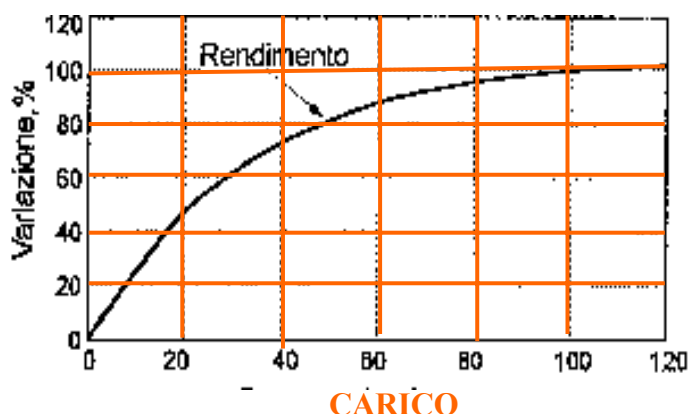


Figura 201: Variazione dell'efficienza al variare del carico per una turbina a gas.[27]

Uno schema di flusso energetico (fig.202) illustra mediamente il recupero energetico del biogas, in termini di calore ed elettricità, ottenibile utilizzando una turbina a gas.

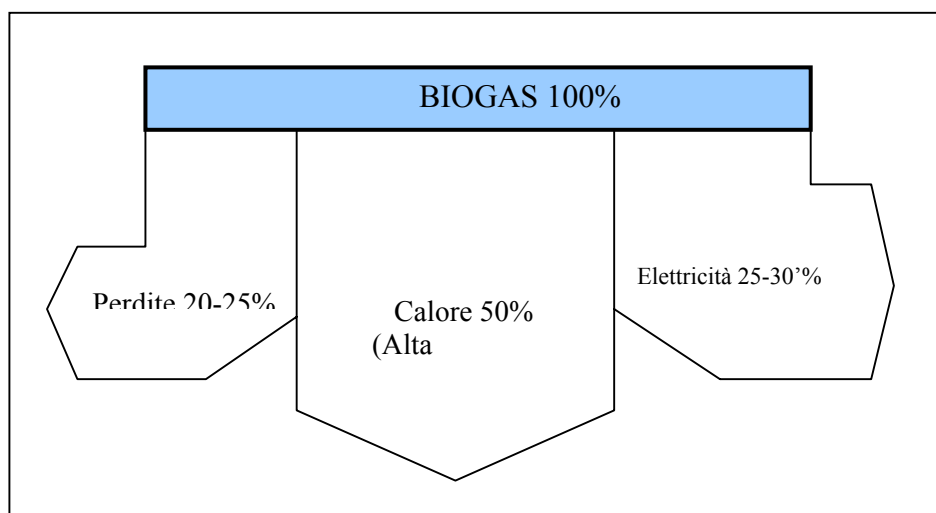


Figura 202: Schema di flusso dell'energia in una turbina a gas.[24]

I requisiti per l'utilizzo di biogas o bio-syngas, in una turbina a gas in genere variano a seconda della turbina; la letteratura fornisce sull'argomento diversi parametri e diverse concentrazioni, per questo motivo nella tabella seguente si è deciso di riportare dei range di valori attendibili.[18][26]

Parametri	Valori
Metano (contenuto minimo %)	45
H ₂ S (ppm)	1-1000
HCL	0,5 - 5
NH ₃	Limiti non precisati
N ₂	Limiti non precisati
Particolato (ppmw)	< 5
Tars	Assenti o tutti sotto forma di vapore
Metalli Alcalini (ppm)	< 1
Minimo P.C.I. biocombustibile (MJ/Nm ³)	6 - 10

Tabella 54: Requisiti del biocombustibile per l'uso in turbine a gas.

La presenza di contaminanti, come da tabella precedente, causa non pochi problemi alle turbine e per questo è necessaria una rimozione; i composti contenenti zolfo ed i composti clorati hanno la caratteristica di interagire con la maggior parte dei metalli alle alte temperature di combustione provocando una forte usura delle parti meccaniche, mentre i composti azotati formano durante la combustione NO_x e HCN; i tars e il particolato causano problemi a dovuti alla loro deposizione sulle parti meccaniche dei compressori della turbina

Riguardo alle emissioni le turbine non si attestano il primato di tecnologia ecocompatibile a causa del loro elevato quantitativo di ossidi di azoto e monossido di carbonio immesso in atmosfera.

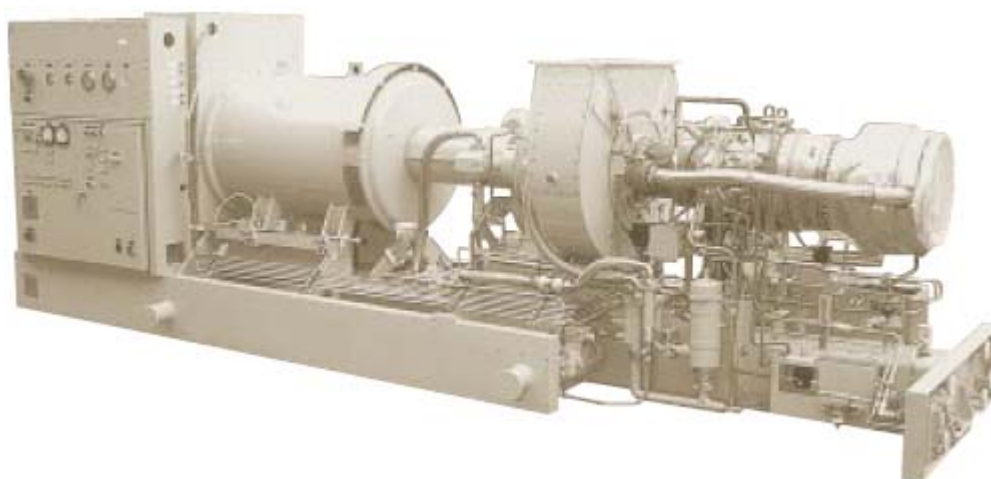


Tabella 55: turbine a gas.

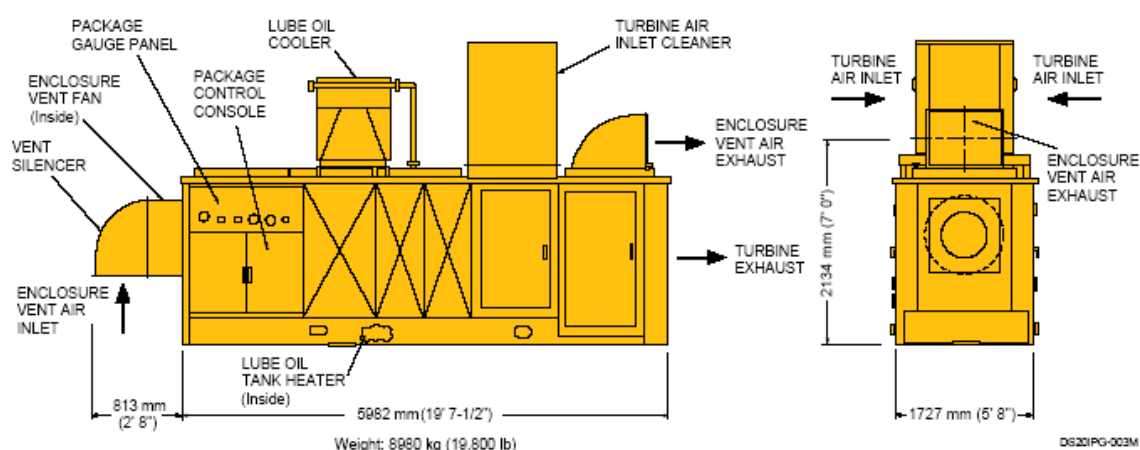


Figura 203: Immagine ed illustrazione tecnica della turbina “SATURN 20”. [26].

6.6.3 Le Celle a combustibile a carbonati fusi

Le celle a combustibile a carbonati fusi (MCFC) sono dette celle a combustibile di seconda generazione in quanto dotate di elevati rendimenti di conversione energetica.

Uno degli ultimi risultati nello sviluppo della tecnologia MCFC è rappresentato dall'impianto della "Serie500", prodotto realizzato da Ansaldo Fuel Cells S.p.A.

L'impianto è caratterizzato da elevata efficienza, bassissimo impatto ambientale, facile adattamento all'area che lo deve ospitare e rapida risposta alle variazioni di carico richieste, semplice messa in parallelo con la rete elettrica.

Il modulo Ansaldo nasce con una potenza nominale di 500kW, ma le caratteristiche di modularità permettono di costruire impianti con potenze superiori, raggruppando diversi moduli; l'obiettivo di questo prodotto è, infatti, quello di inserirsi nel mercato della generazione distribuita di energia elettrica con impianti di piccola e media taglia (da 250kW a qualche MW).

L'impianto MCFC si basa sulla configurazione "Compact Unit", che integra all'interno di un recipiente in pressione quattro stack, ovvero pile di celle a combustibile, il reformer a calore sensibile con il relativo rigeneratore, per la conversione del metano in idrogeno, il bruciatore catalitico alimentato dai residui di reazione anodici e catodici, e il sistema di ricircolo dei gas catodici.

Questo permette di rendere la struttura compatta, di facile installazione e ne favorisce i recuperi termici. All'interno del vessel pressurizzato si trovano due moduli elettrochimici, ognuno dei quali è costituito da due stack, da 250 kW (configurazione TWINSTACK®, figura204) costituito a sua volta da due stack da 125kW ciascuno.

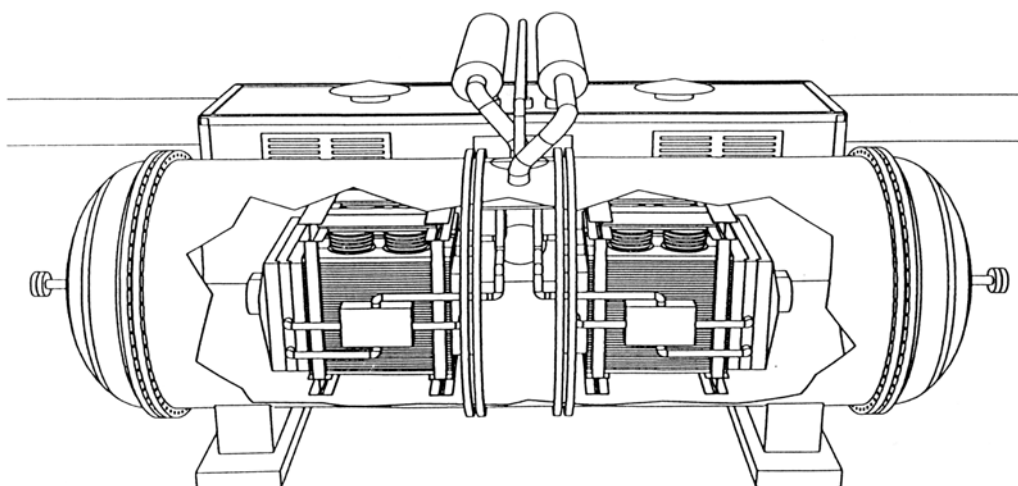


Figura 204 Ansaldo “Serie 500” (particolare della configurazione TWINSTACK®.[7])

Di seguito si riporta lo schema d’impianto previsto dall’Ansaldo, nel quale si possono notare la “*New Compact Unit*” e gli elementi finora descritti. All’esterno del vessel sono presenti:

- il sistema di alimentazione del gas naturale, comprendente un sistema di trattamento del combustibile, per l’abbattimento di sostanze nocive per l’anodo;
- il sistema di alimentazione dell’aria, con relativo impianto di trattamento, che viene portata alla pressione di esercizio tramite il compressore della microturbina;
- il sistema di produzione e alimentazione di vapore necessario per il processo di steam reforming di conversione del combustibile;
- il sistema di scarico dei gas combusti, che prevede un bruciatore ausiliario per elevare la temperatura degli esausti e la potenza ottenuta tramite l’espansione nella microturbina;

- il sistema di controllo e di condizionamento della potenza elettrica prodotta, tramite inverter.

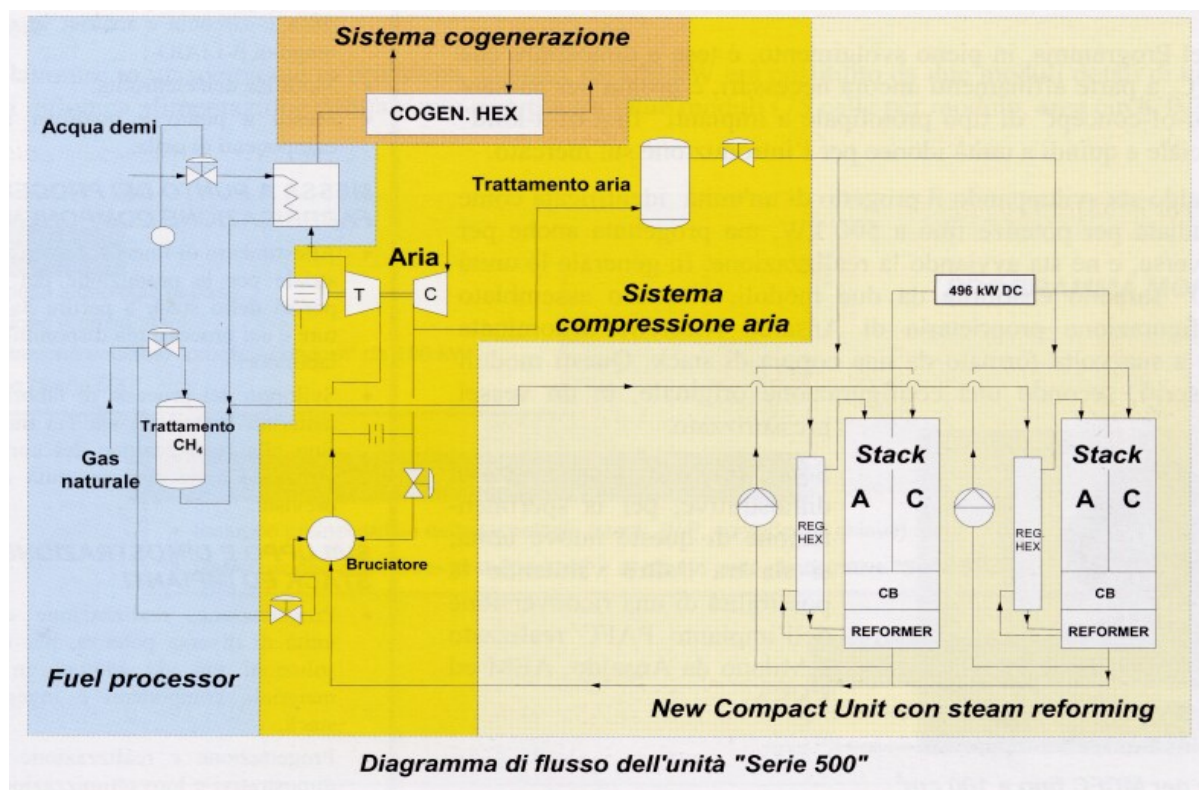


Figura 205: Diagramma di flusso dell'unità Ansaldo Serie 500.[1]

Il segmento di mercato di maggior interesse nel medio termine per questa tecnologia è la generazione distribuita di potenza per taglie che variano da 100kW a 5MW: un settore caratterizzato da piccoli impianti vicini all'utente che viene considerato come un mercato emergente. In quest'ottica le possibili applicazioni del modulo Serie 500 comprendono applicazioni presso impianti che producono gas utilizzabili nelle MCFC quali, per l'appunto impianti di trattamento dei reflui, discariche, impianti di gassificazione, industrie con processi che producono H_2 come gas residuo ecc., senza dimenticare la possibilità di sviluppare applicazioni di cogenerazione grazie al calore prodotto nelle celle a combustibile a carbonati fusi.

Riguardo le caratteristiche tecniche del modulo Ansaldo Serie 500 si riportano alcuni dati in tabella 56.

		Ansaldo Metano
Corrente erogata	A	1100
n° celle per modulo		300
Area attiva di cella	m ²	0,711
Consumo di H ₂ per modulo	Nm ³ /h	137,9
T media cella	°C	650
Tensione di cella	mV	757
Tensione stack	V	113,6
Densità di corrente	A/m ²	1547
Densità di potenza	kW/m ²	1,172
Corrente erogata su 4 stack	A dc	1100
Tensione su 4 stack	V dc	454,4
Potenza totale	kW dc	500
Utilizzazione di combustibile	%	78,4%
Utilizzazione di ossidante	%	17,7%
Utilizzazione di CO ₂	%	32,8%
modulo	%	55,0%
sistema		45,4%

Tabella 56: Caratteristiche tecniche *del modulo Ansaldo Serie 500* .[19]

L'efficienza elettrica di questa tecnologia è molto elevata e può arrivare a valori del 50% (riferito al P.C.I. del combustibile), e se si tiene conto della possibilità di cogenerare si arriva a un rendimento globale di quasi il 90%).

Un'importante caratteristica energetica che differenzia le celle a combustibile da altre tecnologie è quella di presentare un'efficienza indipendente dal carico e dalle dimensioni dell'impianto, cosa che non accade per le altre tecnologie esaminate; in pratica una cella può operare tra il 30 e il 100% di carico senza perdite consistenti di efficienza ed entro un ampio intervallo di potenza il rendimento è indipendente dalla potenza installata (fig. 206).

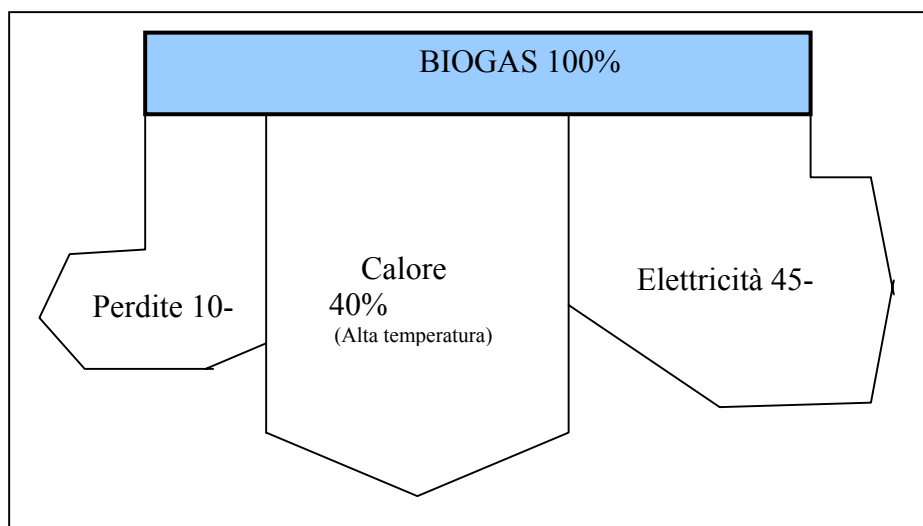


Figura 206: Schema di flusso energetico per una cella a combustibile a carbonati fusi.

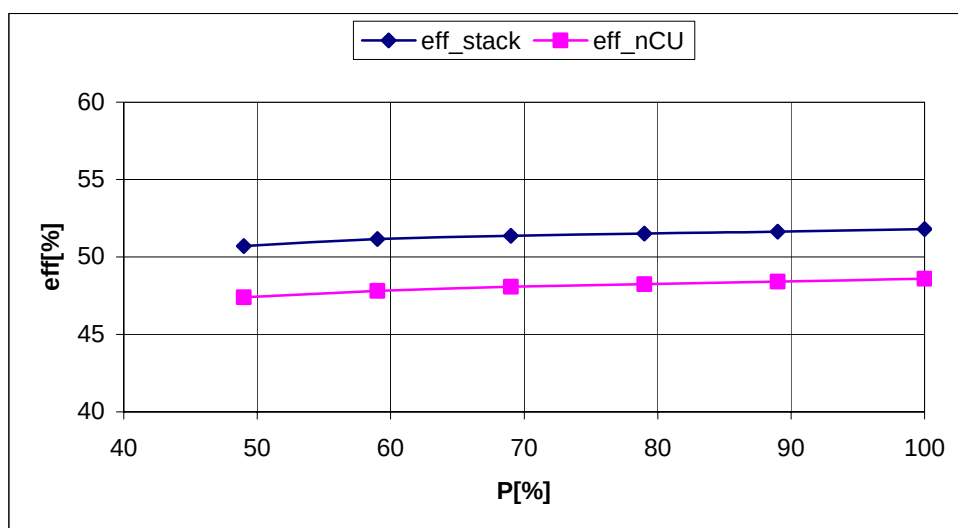


Figura 207 Variazione dell'efficienza al variare del carico per una cella a combustibile a carbonati fusi.

La tabella 56 fa riferimento al caso in cui si utilizzi come combustibile gas naturale, ma le celle a combustibile a carbonati fusi hanno dimostrato una grande flessibilità anche nell'uso di combustibili poveri come biogas o bio-syngas come dimostra la campagna di sperimentazioni eseguita nei laboratori dell'Università di Perugia su una monocella Ansaldo ARI.

DIMENSIONI	10 cm x 10 cm
ANODO	Nichel con cromo (spessore: 1/10 mm)
CATODO	Ossido di nichel litiato (spess.: 1/10 mm)
ELETTROLITA	Miscela di carbonati di litio e potassio
MATRICE	α/γ -LiAlO ₂
TEMPERATURA	650°C
PRESSIONE	Atmosferica

Tabella 57 Caratteristiche della monocella Ansaldo ARI.[20]

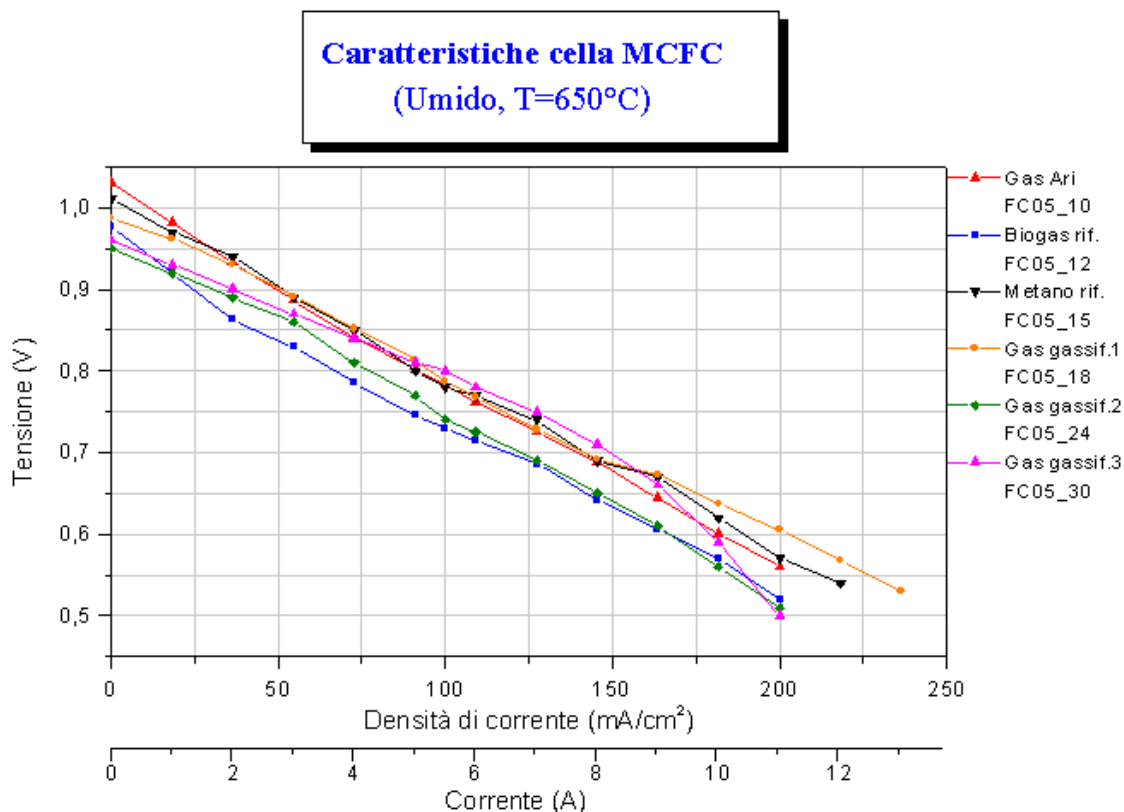


Figura 208: Caratteristica della cella MCFC con varie tipologie di gas combustibili.[20]

Il grafico precedente mostra le curve caratteristiche ad umido dei diversi gas, confrontati anche con la composizione dei gas ARI (miscela di gas di riferimento indicata da Ansaldo Fuel Cells S.p.A.). Da esso si nota che le prestazioni della cella sono piuttosto simili (per $J < 150 \text{ mA/cm}^2$) con gas ARI, metano riformato e gas da gassificazione 1, mentre valori inferiori di tensione sono stati rilevati utilizzando biogas riformato e gas da gassificazione 2. Oltre $J = 150 \text{ mA/cm}^2$, le curve tendono ad allontanarsi leggermente, soprattutto quelle del metano e della gassificazione 1. Le prestazioni con il biogas riformato e con il bio-syngas 2 sono le peggiori in assoluto, avendo la tensione minore e raggiungendo prima il limite inferiore di 0,5 V (la corrente limite è di 11 A).

L'andamento della tensione relativa al gas da gassificazione 3, invece, è molto variabile, presentando le prestazioni migliori fra i 100 ed i 150 mA/cm². Comunque i valori della tensione delle varie curve caratteristiche non presentano differenze superiori ai 100mV.

8.7 Analisi economica

La ricerca di soluzioni per un recupero energetico ed eco-compatibile dei rifiuti esige, in un contesto decisionale di investimento, un'attenta analisi dei costi degli impianti confrontando diverse soluzioni impiantistiche.

In questo contesto è stata condotta una semplice analisi economica confrontando tre tipologie di impianti che ha permesso di individuare un costo obiettivo per le celle a combustibile a carbonati fusi in modo da rendere economicamente competitivi questi sistemi innovativi con le tradizionali tecnologie. Inoltre tale analisi ha permesso di mettere in risalto il valore aggiunto di questa tecnologia che consente una gestione razionale ed eco-compatibile delle risorse necessarie per la produzione di beni e servizi.

L'analisi economica degli impianti è stata svolta seguendo due punti di vista sostanzialmente diversi tra loro:

- SCENARIO A: è risultato interessante paragonare le tre configurazioni di impianto sulla base di una potenza elettrica costante. Tale approccio ha dimostrato come i diversi rendimenti delle tecnologie in esame determinano un sostanziale ridimensionamento degli impianti di produzione e trattamento dei biocombustibili a monte dei generatori, nonché dei relativi problemi di approvvigionamento della biomassa. In questa sede si è ritenuto fare solo un'analisi qualitativa ed intuitiva dei costi economici derivanti dalla riprogettazione e gestione degli impianti a monte.
- SCENARIO A1: In base alle ipotesi adottate per lo scenario A si è effettuata una comparazione delle tre diverse tecnologie attraverso un'analisi di sensitività del calore ipotizzando diversi prezzi di vendita dell'energia termica.
- SCENARIO B: il secondo punto di vista si è basato invece sulla produzione di elettricità e calore con un'alimentazione costante di biogas o biomassa (alimentata al gassificatore comune alle tre tecnologie). Si è scelto come valore di riferimento per tale alimentazione costante il valore calcolato per

l'ipotesi celle a combustibile a carbonati fusi; si è cioè calcolata la biomassa o biogas necessarie per dare una potenza di 1 MW tenuto conto che una cella a combustibile a carbonati fusi presenta una percentuale di conversione dell'energia in ingresso, nella forma di biocombustibile, maggiore rispetto alle altre tecnologie in esame.

- SCENARIO B1: In questo scenario è stata eseguita la stessa analisi svolta per lo scenario A1, utilizzando in tal contesto le ipotesi espresse nello scenario B.

Per permettere un confronto adeguato e coerente tra le diverse soluzioni impiantistiche nei due scenari considerati sono state fatte delle ipotesi sul funzionamento e sulla gestione degli impianti nel loro complesso; di seguito si riportano le ipotesi comuni a tutte le alternative proposte:

1. La vita utile degli impianti è assunta pari a 20 anni. Per le celle a combustibile a carbonati lo stack rappresenta un componente critico per la sua durabilità: sostituzione dello stack ogni 5 anni.
2. I costi di manutenzione sono calcolati come percentuale del costo di investimento del singolo impianto in esame e valutati annualmente. Per le celle a combustibile a carbonati fusi la sostituzione degli stack (in numero di 3 nell'arco della vita utile dell'impianto) è stata ritenuta manutenzione straordinaria, ma il suo valore, pari al 33% del costo d'investimento iniziale, è distribuito sull'intera vita utile come un costo di manutenzione annuale.
3. I prezzi di vendita dell'energia generata, ricavati da quotazioni di mercato attuali, sono i seguenti:

Energia elettrica "standard"	0,0516 €/kWh
Energia elettrica "certificati verdi"	0,11 €/kWh
Energia termica	0,0662 €/kWh

La tariffa comprendente i "certificati verdi" (D.L. 79/99) è applicata per 8 anni dall'entrata in esercizio dell'impianto ed il valore dell'incentivo stesso è stabilito sul mercato in base alla legge della domanda e dell'offerta.

4. Nel caso di alimentazione costante di biomassa, considerata un'efficienza del gassificatore pari all'80% per tutti i sistemi, le tre configurazioni incidono, con i loro rispettivi rendimenti, sulla quantità di energia elettrica che è possibile estrarre dalla stessa quantità di bio-syngas prodotto determinando delle variazioni economiche nei flussi di cassa.
5. Il tasso d'interesse è stato fissato a un valore del 5% ed in assenza di inflazione.
6. Il totale delle ore di funzionamento degli impianti nell'arco di 1 anno risultano funzione del fattore di utilizzo dell'impianto.
7. I sistemi considerati sono analizzati in entrambi gli scenari in un assetto cogenerativo che permette una migliore efficienza degli impianti sia in termini energetici che economici riuscendo in questo modo ad ottenere una gestione razionale dei biocombustibili analizzati e un flusso di cassa incrementato dalla vendita dell'energia termica.
8. Le portate di biogas (3013440 Nm³/anno) e biomassa (4.843.000 kg/anno) fissate per lo SCENARIO B sono state determinate per la configurazione con celle a combustibile a carbonati fusi di potenza 1 MW; tali portate hanno determinato, per mezzo di semplici relazioni, nelle configurazioni con turbina a gas e motore a combustione interna delle potenze massime installabili minori, nell'ordine di 0,54 MW e 0,74 MW, a causa dei loro rendimenti elettrici e fattori di utilizzo dell'impianto più bassi.
9. I rendimenti elettrici e termici indicati nell'analisi economica fanno riferimento al solo generatore di potenza; nel caso del motore a combustione interna il rendimento elettrico è stato scelto sulla base del rendimento medio citato in dati di letteratura.
10. Gli impianti in esame non sono stati considerati propriamente "stand alone", cioè senza la necessità di personale fisso per il controllo, ma si è preferito indicare con la dicitura "mesi uomo" la presenza saltuaria di personale nell'impianto che assicura un miglior controllo delle prestazioni del generatore.
11. L'analisi riguardante la configurazione con biogas è stata semplificata considerando simili le caratteristiche del biogas da discarica e del biogas

da digestione anaerobica soprattutto per quanto riguarda il potere calorifero che è stato assunto pari a 4,50 Mcal/Nm³.

12. Nella configurazioni che utilizzano biomassa si è inoltre considerato il costo aggiunto dovuto allo smaltimento delle ceneri prodotte dal processo di gassificazione con un prezzo di 120 €/ tonnellata prodotta; nelle altre configurazioni tale costo aggiunto non è stato calcolato in quanto il conferimento in discarica dei rifiuti ed il trattamento di digestione anaerobica sono da considerarsi processi di gestione inderogabili in una corretta politica ambientale.
13. I danni ambientali relativi alle emissioni di NO_x, SO₂ e Particolato (TSP), riguardanti la turbina a gas e il motore a combustione interna, sono stati calcolati in base ai dati di letteratura relativi alle emissioni e ai dati del progetto “Externe” della Commissione Europea per la valutazione delle esternalità.

<i>Inquinante</i>	<i>€/t</i>
SO ₂	39.400
NO _x	27.700
TSP	35.900

14. La comparazione delle tre diverse tecnologie negli Scenari A1 e B1 è stata svolta supponendo tre diversi prezzi di vendita dell’energia termica e considerando per le celle a combustibile a carbonati fusi un costo d’installazione pari a 1400 €/kW, rappresentante il costo obiettivo per questi sistemi. Si riportano nella tabella seguente i prezzi di vendita del calore:

Classi di prezzo energia termica	€/kWt
Prezzo 1	0,0662
Prezzo 2	0,0331
Prezzo 3	0,0000

8.7.1 *Analisi degli scenari*

La determinazione di un costo obiettivo che permetta l'ingresso del sistema celle a combustibile a carbonati fusi nel mercato della produzione di energia elettrica è l'obiettivo della seguente analisi economica; per le celle a combustibile a carbonati fusi, vista l'attuale fase di pre-commercializzazione, sono stati ipotizzati diversi costi d'investimento iniziale (3500 €/kW, 1800 €/kW, 1400 €/kW) in modo tale da individuare un costo obiettivo che permetta la diffusione sul mercato di questa tecnologia innovativa.

Per gli altri due sistemi di generazione di energia elettrica sono stati assunti come costi di investimento unitario iniziale rispettivamente:

<i>Turbina a gas</i>	1400 €/kW
<i>Motore a combustione interna</i>	1200 €/kW

Tali costi d'installazione per la turbina a gas e il motore a combustione interna si riferiscono ad un costo medio di mercato come da dati di letteratura.

Inoltre i costi considerati per i diversi generatori sono comprensivi della spesa per il sistema di recupero del calore.

Le tre configurazioni impiantistiche oggetto dei due scenari considerati sono state analizzate mediante la programmazione di un foglio di calcolo "Excel" elaborato in base alle ipotesi precedentemente illustrate.

MODELLO FOGLIO DI CALCOLO						
DATI DI INPUT						
	MWe installati					
	€/Mwe INVESTIMENTO UNITARIO INIZIALE					
	€ INVESTIMENTO INIZIALE					
	Durata Stack (anni)					
	Numero di Stack sostituiti					
	Costo Stack come % costo sistema					
	ORE/ANNO					
	€/anno COSTO MEDIO PER ADDETTO ALL'ESERCIZIO DELL'IMPIANTO					
	Mesi Uomo					
	% DELL'INVESTIMENTO PER LA MANUTENZIONE (annuale)					
	€/Nm3 COSTO DELLA BIOGAS					
	€/KWh	PREZZO VENDITA PRIMI 8 ANNI				
	€/KWh	PREZZO VENDITA ANNI SUCCESSIVI				
	€/Mcal	PREZZO VENDITA CALORE				
	FATTORE DI UTILIZZO DELL'IMPIANTO					
	% RENDIMENTO TERMICO UTILE COMPLESSIVO					
	FATTORE DI UTILIZZO DELL'ENERGIA TERMICA					
	% RENDIMENTO ELETTRICO COMPLESSIVO					
	% ENERGIA ELETTRICA AUTOCONSUMATA					
	Mcal/Nm3 P.C.I. del biogas					
	% combustibile fossile rispetto a fabbisogno energetico del combustore					
	kcal/Nm3 P.C.I. combustibile fossile					
	€/Nm3 Costo unitario comb. Fossile					
	Vita utile impianto (anni)					
TASSO DI SCONTO [%]						
OUTPUT						
	ORE/ANNO FUNZIONAMENTO					
	€/anno	COSTO MEDIO PER ADDETTO				
	€/anno	COSTO MEDIO PER LA MANUTENZIONE				
	MWh/anno PRODOTTI					
	MWh/anno AUTOCONSUMATI					
	MWh/anno CEDUTI					
	Mcal/anno necessari in ingresso					
	Nm3/anno di biogas necessari in ingresso					
	€/anno	COSTO ANNUO PER COMBUSTIBILE FOSSILE				
	Mcal/anno ENERGIA TERMICA CEDIBILE MASSIMA					
	Mcal/anno ENERGIA TERMICA CEDUTA					
	Rendimento complessivo impianto					
	Danno Particolato PM-10 (euro/kWh)					
	Danno Nox e SO2 (euro/kWh)					
BENEFICI						
	€/anno					
	BE1 VENDITA ENERGIA PRIMI 8 ANNI					
	BE2 VENDITA ENERGIA ANNI SUCCESSIVI					
	BEt VENDITA ENERGIA TERMICA					
COSTI						
	€/anno					
	Danno Particolato PM-10					
	Danno NOx e SO2					
	COMBUSTIBILE					
	PERSONALE					
	MANUTENZIONE					
	SMALTIMENTO RESIDUI					
	TOTALE COSTI					

Tabella 58 File xls per calcolo analisi economica

➤ SCENARIO A

In questo scenario i tre diversi generatori precedentemente illustrati sono stati confrontati sulla base di una potenza elettrica costante di 1 MW. La turbina a gas e il motore a combustione interna, nell'ambito della produzione di energia elettrica, rappresentano la tecnologia attualmente più sviluppata e competitiva, sia in termini economici che tecnici, e per questo sono state assunte come riferimento per l'analisi economica. Tali tecnologie presentano, tuttavia, degli aspetti, intrinseci al loro funzionamento, che ne limitano l'impiego come:

- Bassa efficienza elettrica;
- Efficienza elettrica dipendente dalla taglia;
- Emissioni di esausti inquinanti, rumore e vibrazioni, sempre meno tollerati dalle norme;
- Necessità di manutenzione di routine regolare e costosa;
- Efficienza dipendente dal carico di lavoro.

Questi aspetti non prevedono delle evoluzioni future molto incoraggianti, diversamente le celle a combustibile a carbonati fusi permettono di superare molti dei limiti appena esposti. L'analisi dello Scenario A è stata eseguita considerando i seguenti dati di INPUT per le tre tecnologie in esame:

	MCFC	TAG	ICE
<i>Potenza installata(MW)</i>	1	1	1
<i>η elettrico (%)</i>	50	24	33
<i>η termico (%)</i>	40	40	20*
<i>Fattore utilizzo impianto</i>	0,90	0,80	0,80
<i>P.C.N.biomassa (Mcal/t)</i>	3500	3500	3500
<i>P.C.I.biogas (Mcal/Nm³)</i>	4,50	4,50	4,50
<i>η complessivo imp. (%)</i>	86,0	60,0	51,0
<i>Fattore di utilizzo energia termica</i>	0,90	0,90	0,90

Tabella 59 Caratteristiche tecniche dei tre scenari considerati

* Questo valore del η termico rappresenta la % di calore prodotto ad alta temperatura.[25]

I notevoli vantaggi offerti dalla nuova tecnologia a celle a combustibile a carbonati fusi, soprattutto in termini di efficienza energetica, hanno permesso di dimostrare l'alta potenzialità di questi sistemi per un corretto sfruttamento delle risorse energetiche nonché dei relativi guadagni in termini di esternalità grazie a livelli di emissioni acustiche e di esausti praticamente nulli.

L'implementazione del foglio di calcolo "Excel" ha mostrato, sia nel caso della biomassa che in quello del biogas, come l'alta efficienza del sistema determini delle differenze sostanziali tra i sistemi a confronto soprattutto in termini di energia in ingresso; infatti le celle a combustibile a carbonati fusi richiedono i quantitativi più bassi di biomassa e biogas necessari per alimentare l'impianto di 1 MW.

	MCFC	TAG	ICE
Biomassa (t/anno)	4843	8969	6523
Biogas (Nm ³ /anno)	3013440	5580444	4058505
Ceneri da smaltire (t/anno)	145	269	196

In quest'ottica si comprende bene che per alimentare un sistema come la turbina o il motore a combustione interna bisogna avvalersi di bacini di raccolta di biomassa molto più ampi incidendo in questo modo sul costo della stessa per tutti i problemi relativi all'approvvigionamento. Infatti la movimentazione delle biomasse risulta vantaggiosa solamente entro certi limiti di distanza dato il basso contenuto energetico di questa fonte rinnovabile; in molti casi risulta quindi svantaggioso e antieconomico l'accoppiamento di un sistema di gassificazione con una turbina o un motore a combustione interna. Le celle a combustibile a carbonati fusi grazie alla loro efficienza elevata richiedono una bassa disponibilità locale di biomassa permettendo inoltre grazie alla loro modularità di adattarsi correttamente alle varie realtà del territorio. In aggiunta le caratteristiche di efficienza indipendente dal carico e dalla taglia dell'impianto promuovono questi sistemi innovativi a diventare una delle migliori tecnologie per la produzione di energia elettrica distribuita. Un simile riscontro può essere effettuato anche per il biogas analizzando i volumi annui necessari per le tre diverse tecnologie. Nell'analisi economica si è fatta un'ipotesi conservativa a vantaggio della turbina

a gas e del motore a combustione interna, infatti non si è tenuto conto del costo aggiuntivo, in termini progettazione, costruzione e gestione, che le diverse alimentazioni comportano negli impianti di produzione dei biocombustibili a monte dei generatori; i maggiori volumi di biomassa comportano infatti un sostanziale riprogettazione del gassificatore e del sistema di trattamento del combustibile con i relativi oneri connessi alla gestione di impianti di taglia maggiore e allo smaltimento delle ceneri residue. Un analogo risultato emerge se consideriamo il sistema di produzione di biogas, infatti un sistema di trattamento anaerobico dei fanghi e/o FORSU è progettato in base alla disponibilità del sito considerato, essendo gli scarti di natura organica un prodotto sui generis, nel senso che non ha disponibilità illimitata; anche tali sistemi, poi, esigerebbero un sistema di trattamento del combustibile dimensionato per trattare maggiori volumi di biocombustibile.

L'analisi economica per questo scenario è stata eseguita considerando come incognita il costo delle MCFC ed effettuando un certo numero di iterazioni variando progressivamente il costo delle MCFC. In tal modo è stato possibile individuare il valore che renderebbe tale tecnologia innovativa competitiva con le tecnologie tradizionali. L'indice economico utilizzato per la valutazione degli investimenti è il VAN (Valore Attuale Netto) che ha permesso di stimare il payback time del capitale ad un tasso d'interesse fisso del 5%. Il VAN è definito come la differenza tra la somma dei flussi di cassa e l'investimento iniziale. In generale, qualora il VAN al termine della vita dell'investimento fosse positivo, l'ipotesi progettuale presa in riferimento sarà remunerativa, per cui se ne potrebbe consigliare la realizzazione.

Dal confronto delle tre tecnologie si evince che la possibilità di lavorare in assetto cogenerativo aumenta le prestazioni economiche del progetto, soprattutto per le celle a combustibile e per la turbina a gas che sono in grado di produrre calore ad alta temperatura e quindi di più alta qualità. Considerare quindi l'energia termica come un'uscita utile del sistema permette di recuperare più velocemente gli esborsi iniziali e tale approccio rende vantaggiosa la tecnologia a celle a combustibile a carbonati fusi che rappresenta un sistema di generazione dell'energia elettrica ad alto costo d'investimento.

Nei grafici seguenti si illustra l'andamento del VAN per impianti di potenza 1 MW con alimentazione a biomassa e biogas considerando i diversi costi

d'investimento. Andamento del VAN nel caso di alimentazione con biomassa, costo d'installazione MCFC = 3500 €/kW.

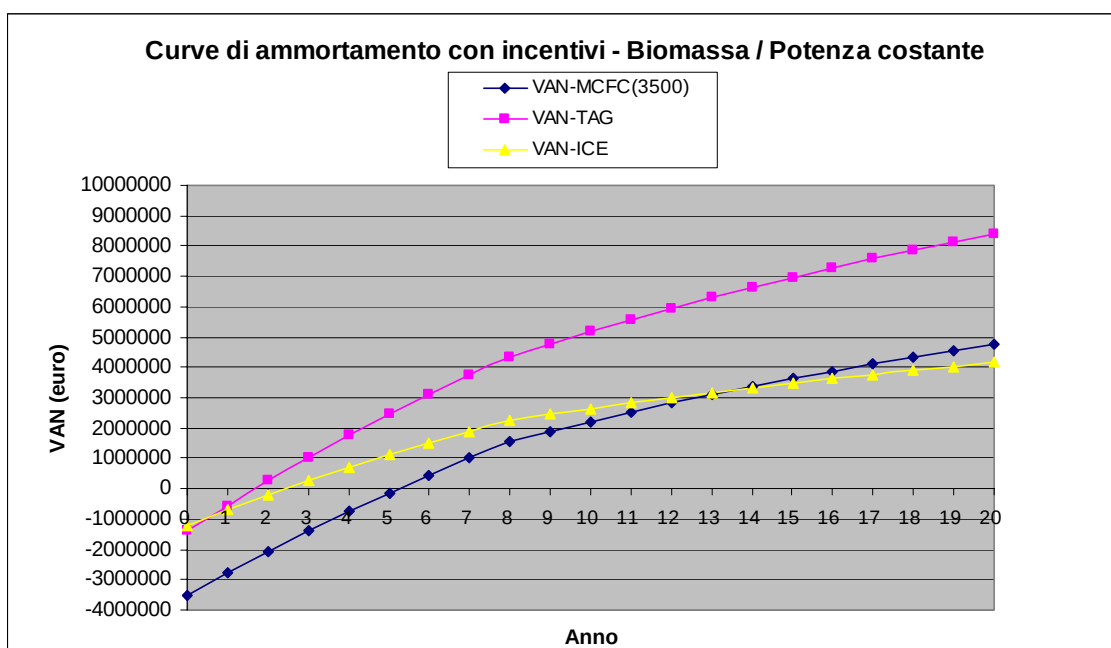


Figura 209 Andamento del VAN con alimentazione a biomassa.

Andamento del VAN nel caso di alimentazione con biomassa, costo d'installazione MCFC = 1800 €/kW

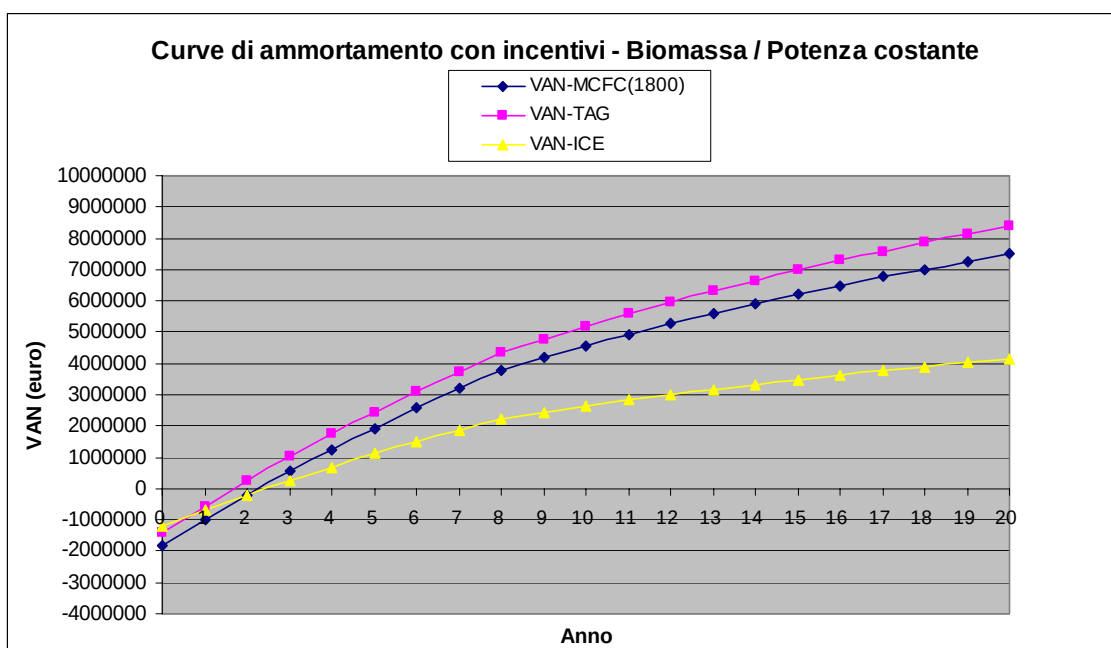


Figura 210 Curve di ammortamento con incnetivi.

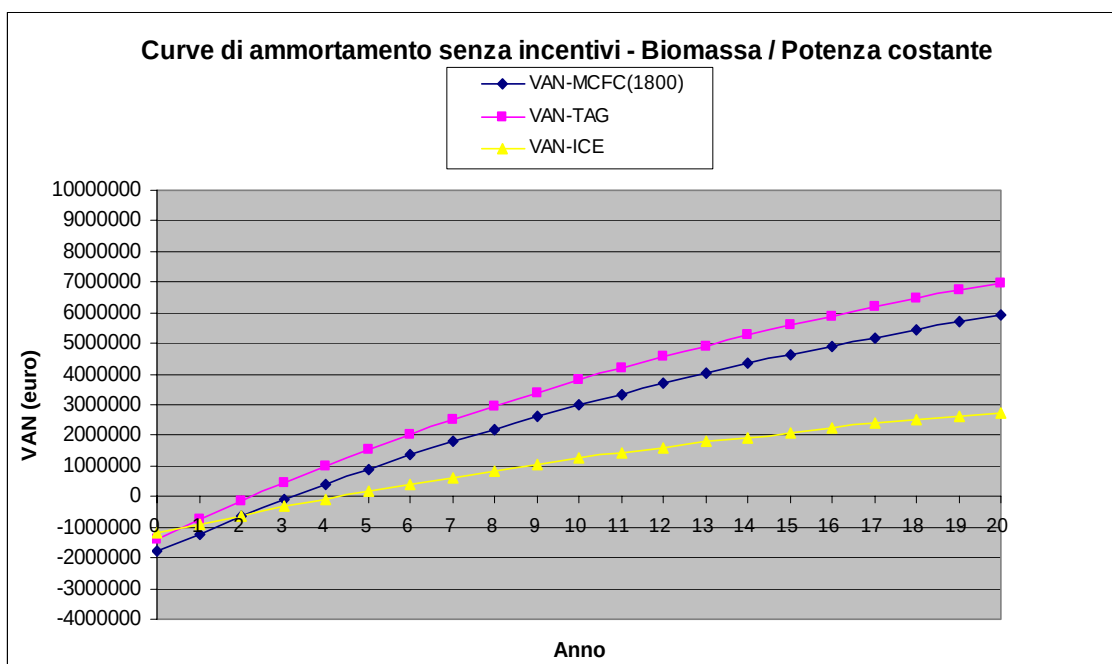


Figura 211 Curve di ammortamento senza incentivi

Andamento del VAN nel caso di alimentazione con biomassa, costo d'installazione MCFC = 1400 €/kW

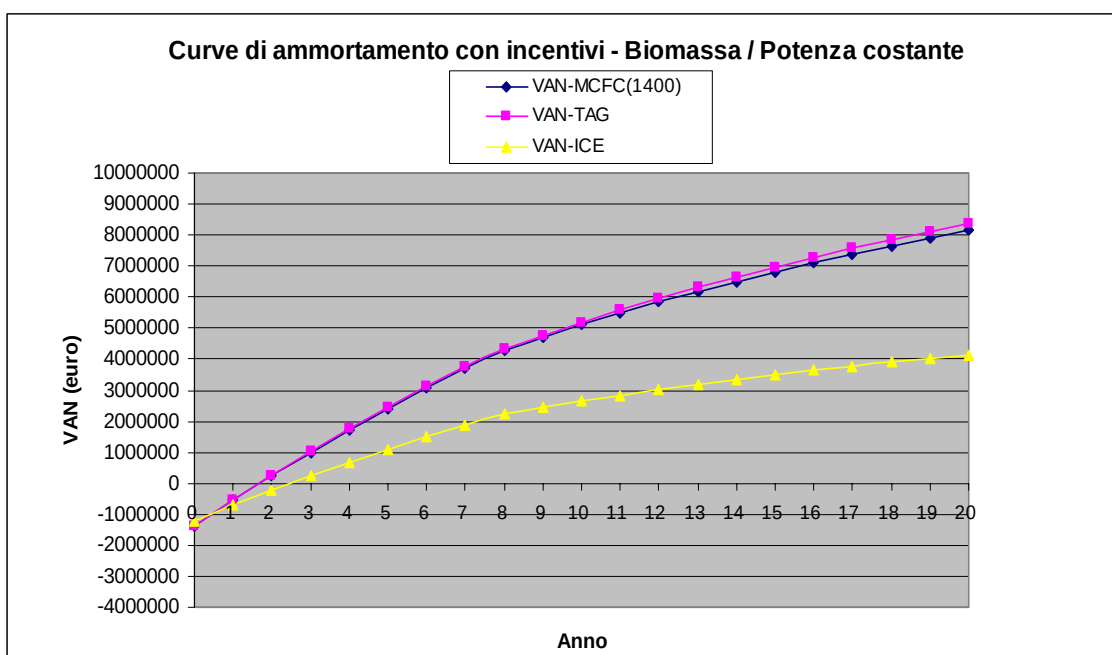


Figura 212 Curve di ammortamento con incentivi a Biomassa

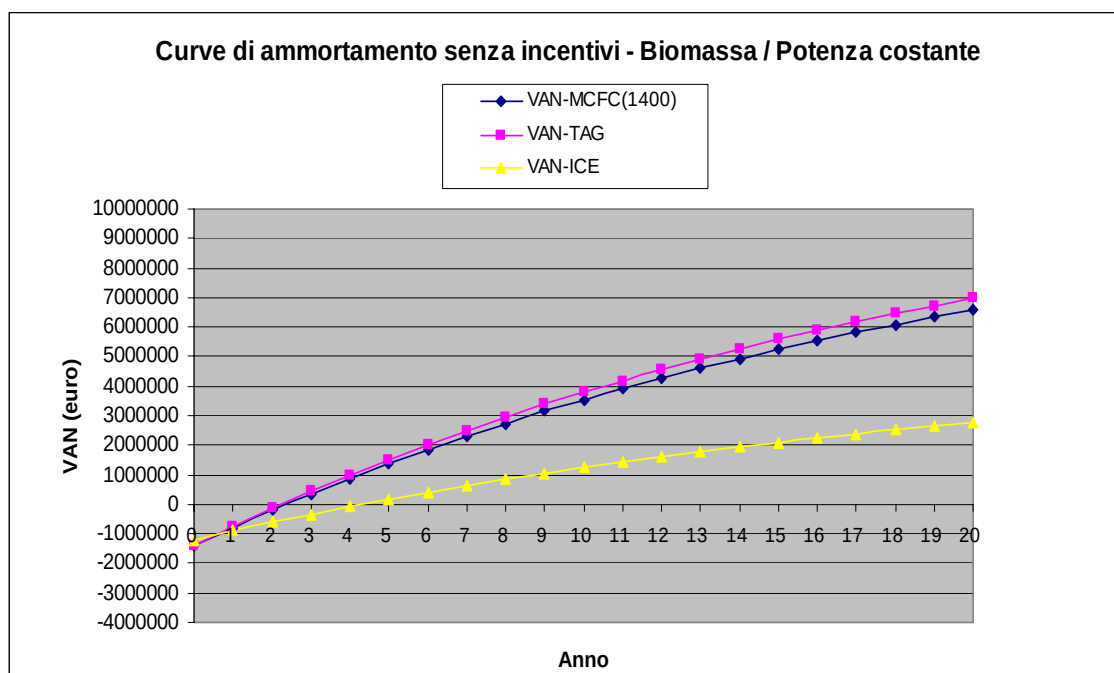


Figura 213 Curve di ammortamento senza incentivi

Andamento del VAN nel caso di alimentazione con biogas, costo d'installazione MCFC = 3500 €/kW

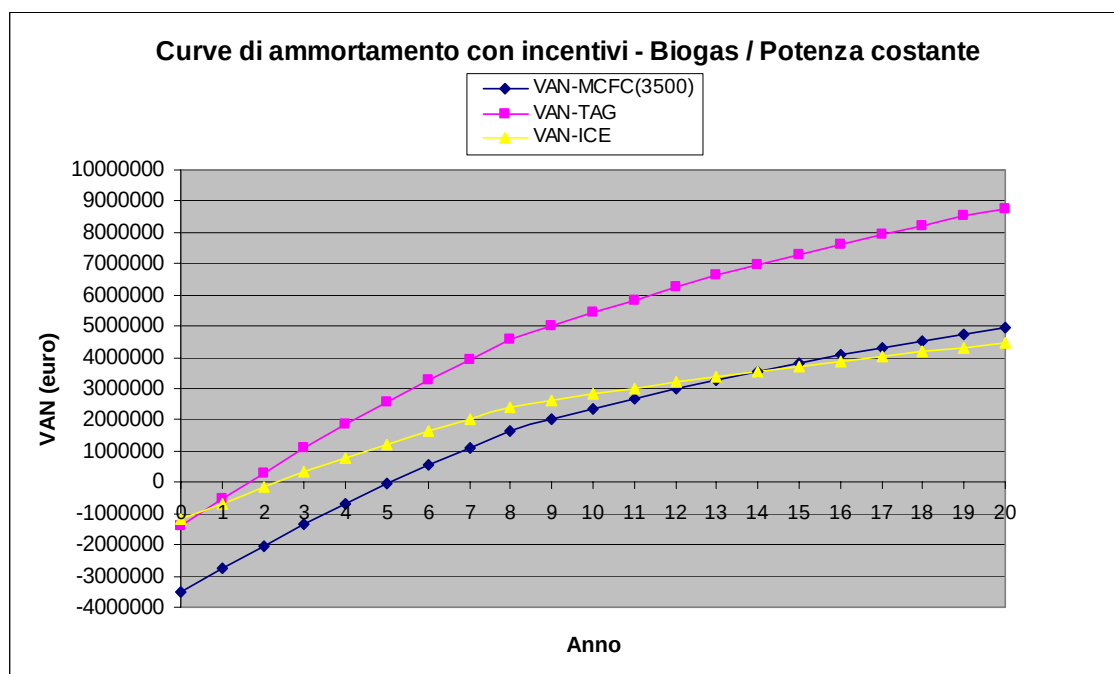


Figura 214 Curve di ammortamento con incentivi a biogas

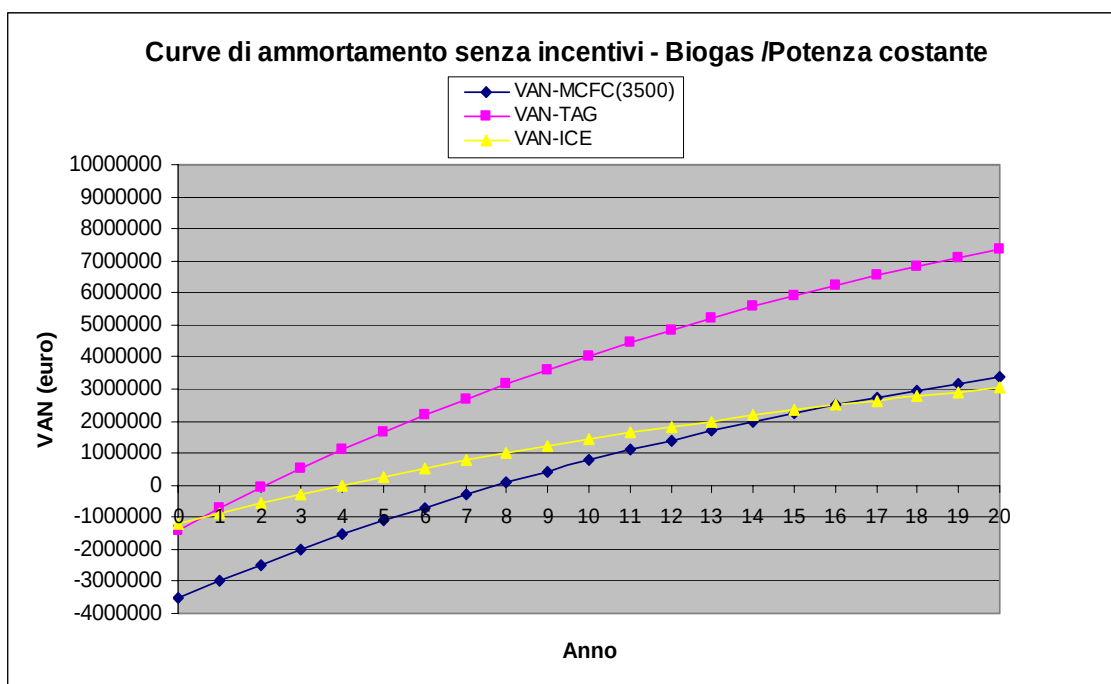


Figura 215 Curve di ammortamento senza incentivi a biogas

Andamento del VAN nel caso di alimentazione con biogas, costo d'installazione MCFC = 1800 €/kW

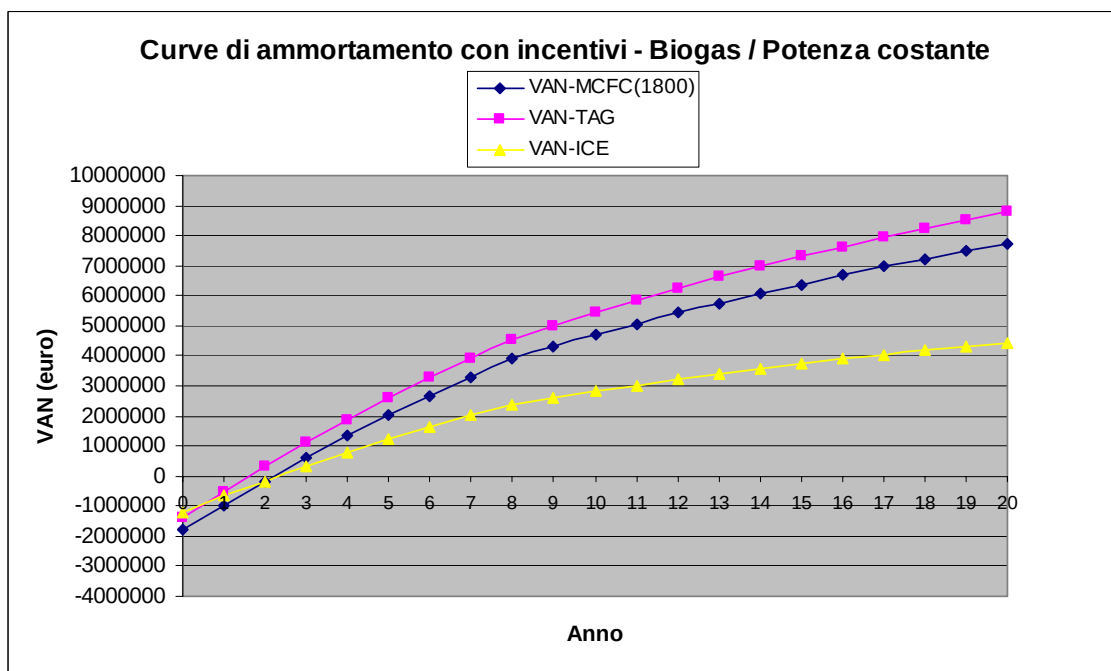


Figura 216 Curve di ammortamento con incentivi a biogas

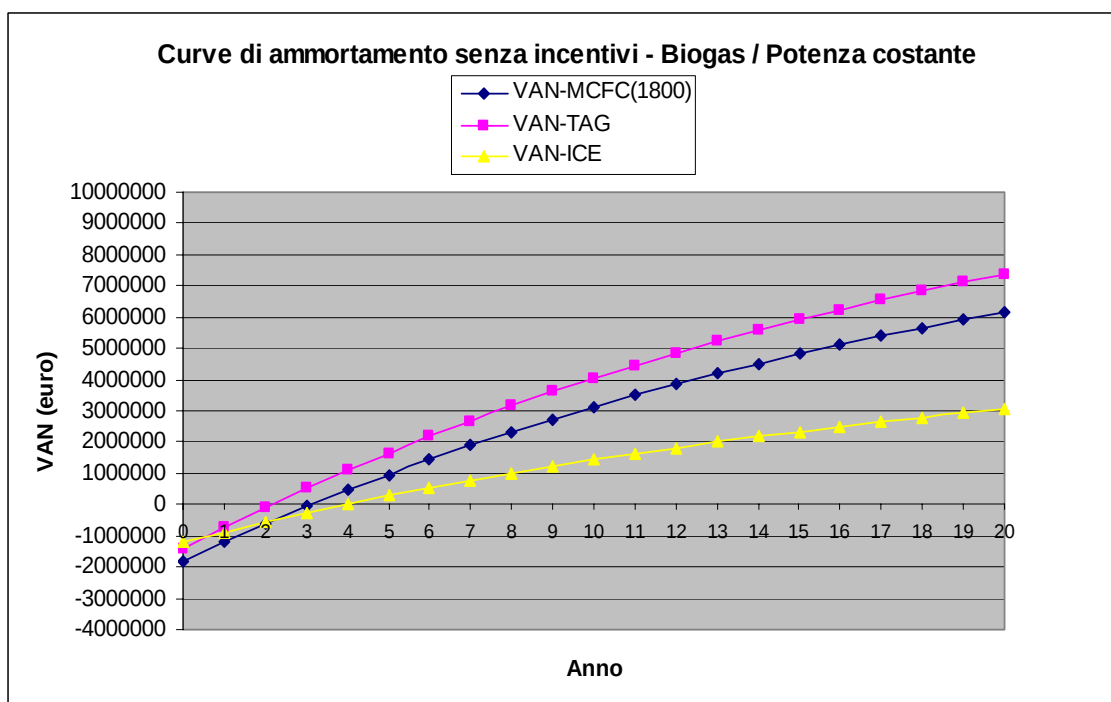


Figura 217 Curve di ammortamento con incentivi a biogas

Andamento del VAN nel caso di alimentazione con biogas, costo d'installazione MCFC = 1400 €/kW.

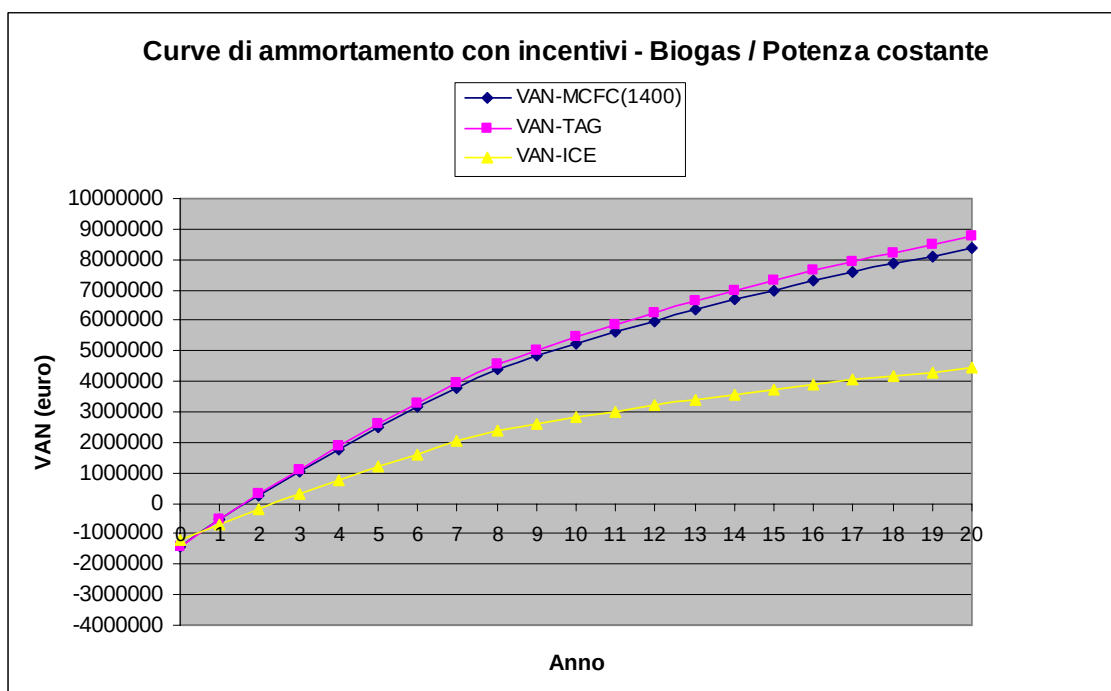


Figura 218 Curve di ammortamento con incentivi a biogas

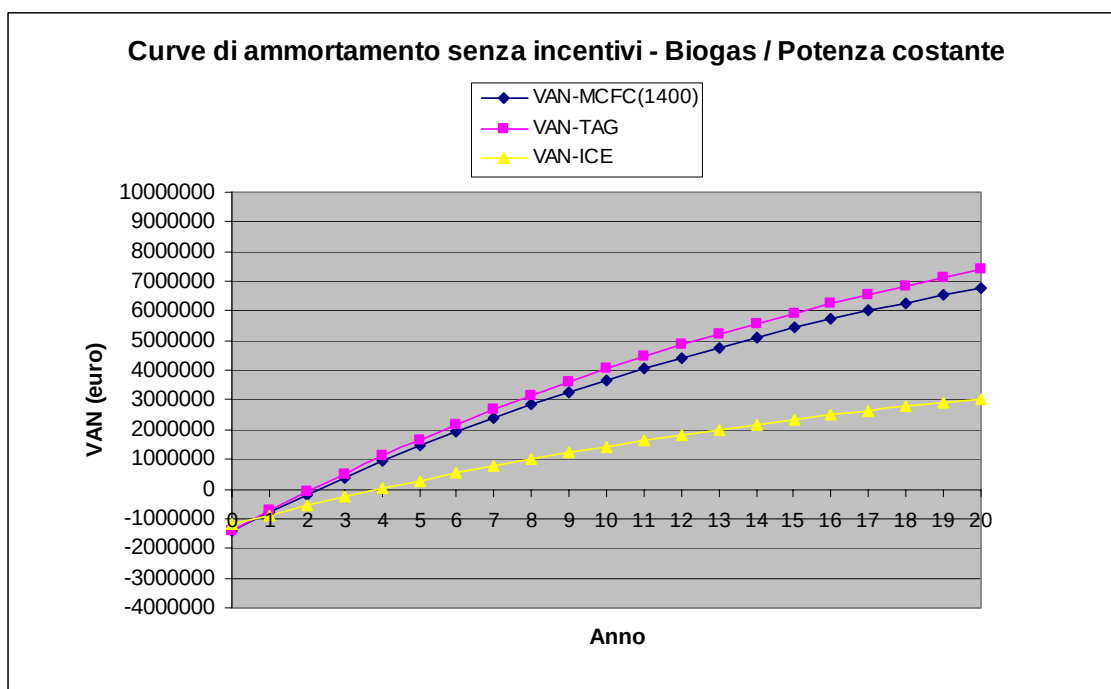


Figura 219 Curve di ammortamento con incentivi a biogas

Dall'analisi dei grafici precedenti si capisce bene l'influenza del costo d'installazione sui tempi di ammortamento del capitale.

La situazione attuale presenta un costo d'installazione per le celle a combustibile a carbonati fusi molto elevato, non meno di 3500 €/kW, che comporta tempi di ammortamento troppo lunghi tali da non permettere di avere un investimento remunerativo; se poi vengono esclusi anche gli incentivi dati dal mercato dei certificati verdi i tempi di payback attualizzato diventano così lunghi da non far tenere in considerazione tale tecnologia a meno che non vengano istituiti degli incentivi atti a promuovere tale tecnologia.

Al diminuire del costo d'investimento dell'impianto, già a 1800 €/kW, i tempi di ammortamento diventano molto più accettabili, anche in assenza di incentivi e si nota come l'andamento del VAN per le celle a combustibile sia pressoché parallelo a quello della turbina; bisogna evidenziare che la discrepanza che vi è con il motore a combustione interna è dovuta principalmente ad un suo basso rendimento termico che conseguentemente abbassa gli utili derivanti dalla vendita dell'energia termica. Il prezzo fissato per la vendita dell'energia termica risulta in questo caso sopravvalutato per il motore a combustione interna in quanto il calore prodotto si trova a temperature più basse e il suo utilizzo può essere relegato solo ad usi di tipo civile o sanitario.

Nel caso in cui la tecnologia delle celle a combustibile a carbonati fusi si presenti sul mercato a costi di 1400 €/kW, il capitale investito viene attualizzato nell'arco di pochi anni come accade per la turbina a gas con l'aggiunta però che il sistema innovativo non comporta nessun costo esterno dovuto all'emissione di sostanze inquinanti e nessuna modifica degli impianti di produzione dei biocombustibili a monte.

In conclusione dal confronto sulla base di una potenza costante dei tre impianti emerge che la nuova tecnologia delle celle a combustibile a carbonati fusi permette, nel caso in cui i costi di installazione siano relativamente bassi, di sfruttare fonti alternative come la biomassa e il biogas rispettando una politica energetica basata sulla sostenibilità e sulla diversificazione delle fonti.

	Motore a combustione interna		Turbina a gas		Cella a combustibile a carbonati fusi					
					3500€/kW		1800€/kW		1400€/kW	
	C.I.	S.I.	C.I.	S.I.	C.I.	S.I.	C.I.	S.I.	C.I.	S.I.
PAYBACK (ANNI)	2,8	5	1,6	2	5	8	2,3	3,2	1,6	2,3
VAN (10) k€	2225	830	5187	3792	2207	637	4556	2987	5109	3540
VAN (20) k€	3471	2076	8374	6979	4747	3177	7496	5926	8142	6573

TABELLA SCENARIO BIOMASSA/POTENZA COSTANTE : Risultati economici ottenibili in base alle ipotesi formulate per lo Scenario A.

LEGENDA: C.I. : Con Incentivi, si riferisce al prezzo dell'energia elettrica calcolato in base al mercato dei *certificati verdi* (DLgs 79/99).

S.I. : Senza Incentivi, si riferisce al prezzo dell'energia elettrica negoziabile da un impianto tradizionale.

	Motore a combustione interna		Turbina a gas		Cella a combustibile a carbonati fusi					
					3500€/kW		1800€/kW		1400€/kW	
	C.I.	S.I.	C.I.	S.I.	C.I.	S.I.	C.I.	S.I.	C.I.	S.I.
PAYBACK (ANNI)	3	4,8	1,6	2	5	7,8	2,2	3	1,6	2,2
VAN (10) k€	2406	1011	5436	4041	2341	772	4691	3122	5244	3675
VAN (20) k€	3763	2368	8777	7382	4964	3395	7713	6143	8360	6790

TABELLA SCENARIO BIOGAS/POTENZA COSTANTE : Risultati economici ottenibili in base alle ipotesi formulate per lo Scenario A.

LEGENDA: C.I. : Con Incentivi, si riferisce al prezzo dell'energia elettrica calcolato in base al mercato dei *certificati verdi* (DLgs 79/99).

S.I. : Senza Incentivi, si riferisce al prezzo dell'energia elettrica negoziabile da un impianto tradizionale.

SCENARIO A1

Lo sviluppo di questo sottoscenario attraverso l'implementazione del foglio di calcolo ha permesso di mettere in risalto la grande importanza che in un impianto di produzione di energia elettrica e calore riveste la vendita dell'energia termica; il prezzo di mercato stabilito per un chilowattora termico riveste un ruolo molto importante per la gestione e l'economia di un impianto di produzione.

L'analisi di sensitività svolta secondo le ipotesi dello scenario A, che supposeva di mettere a confronto le tre diverse configurazioni impiantistiche sulla base di una potenza costante di 1 MW, dimostra che al variare del prezzo di vendita dell'energia termica (da 0,0662 a 0,0000 €/kWt) gli impianti che utilizzano le tecnologie tradizionali non riescono a stare al passo delle celle a combustibile a carbonati fusi.

Questa tecnologia innovativa, grazie all'elevata efficienza elettrica, garantisce infatti, anche in caso di una diminuzione nel prezzo di vendita del calore, un flusso di cassa annuale tale che permette nelle ipotesi di PREZZO 2 e PREZZO 3 di ottenere tempi di ammortamento più rapidi nei due casi analizzati di alimentazione con biomassa o biogas, sia in presenza che in assenza di incentivi statali.

Inoltre se si osserva bene l'andamento del VAN per la turbina a gas nell'ipotesi che il prezzo di vendita del calore sia nullo si nota che la curva del VAN dei motori a combustione interna supera quella della turbina a gas a causa della minore efficienza elettrica di quest'ultimo generatore ed inoltre nel caso non si usufruisca degli incentivi si ottengono dei tempi di ammortamento inaccettabili ed in alcuni casi non si riesce neanche a recuperare l'investimento iniziale nell'arco dell'intera vita utile dell'impianto.

Nelle pagine seguenti sono riportati i grafici dell'analisi di sensitività svolta per lo scenario A1 ai diversi prezzi di vendita dell'energia termica riportati nella seguente tabella:

Classi di prezzo energia termica	€/kWt
Prezzo 1	0,0662
Prezzo 2	0,0331
Prezzo 3	0,0000

- Andamento del VAN nel caso di alimentazione con biomassa, prezzo di vendita energia termica = 0,0662 €/kWt (PREZZO1).

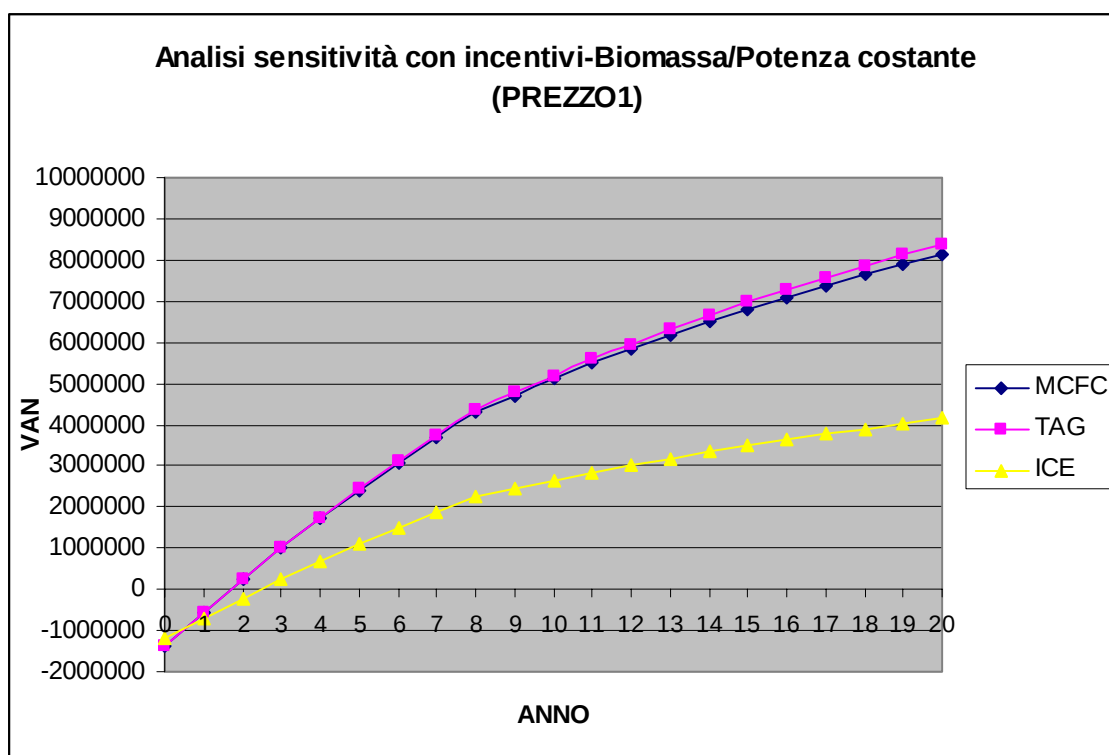


Figura 220 Analisi economia (PREZZO1)

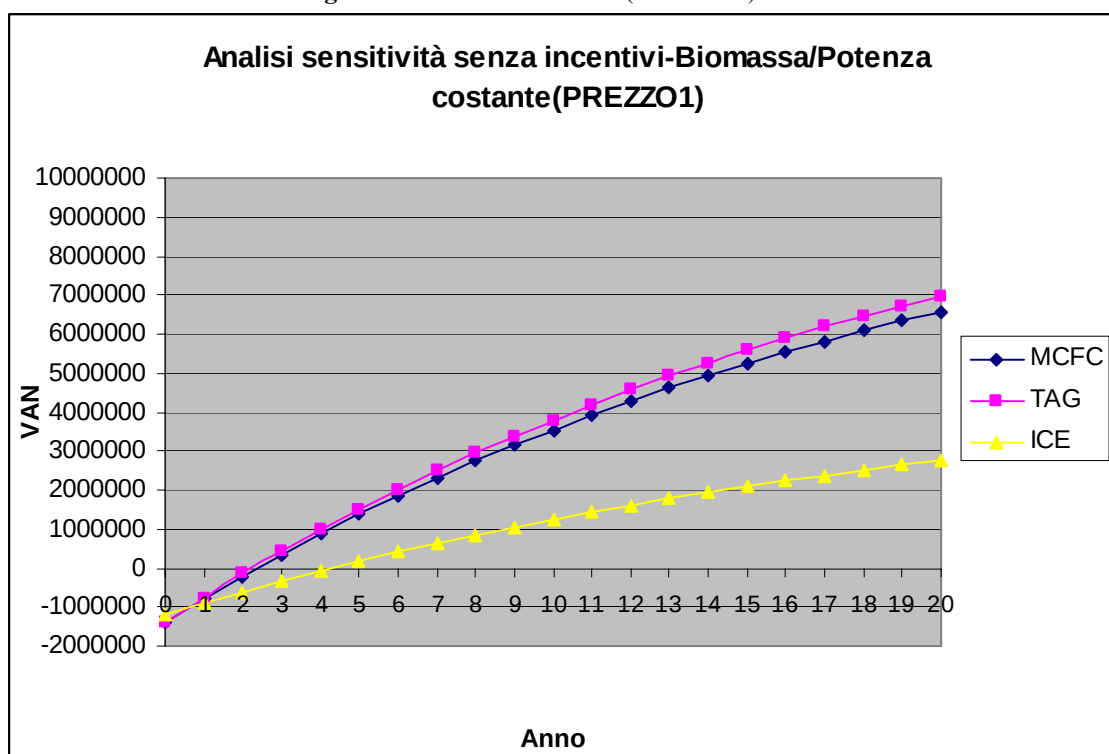


Figura 221 Analisi economia (PREZZO1)

- Andamento del VAN nel caso di alimentazione con biomassa, prezzo di vendita energia termica = 0,0331 €/kWt (PREZZO2).

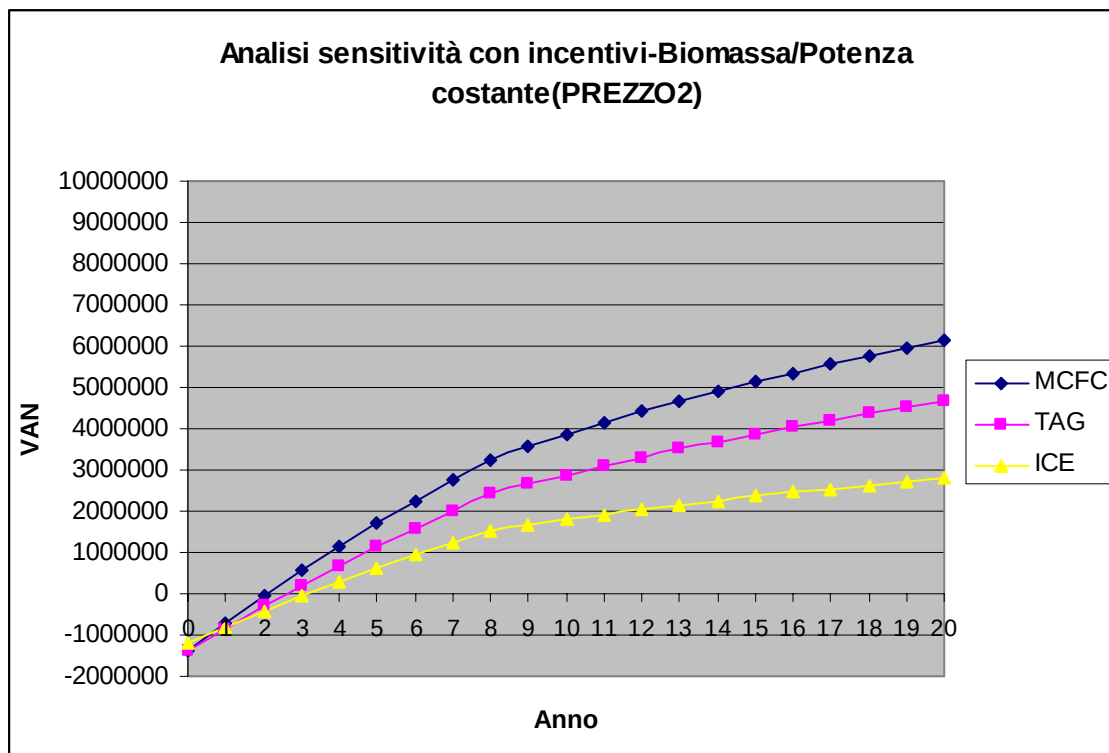


Figura 222 Analisi economia (PREZZO 2)

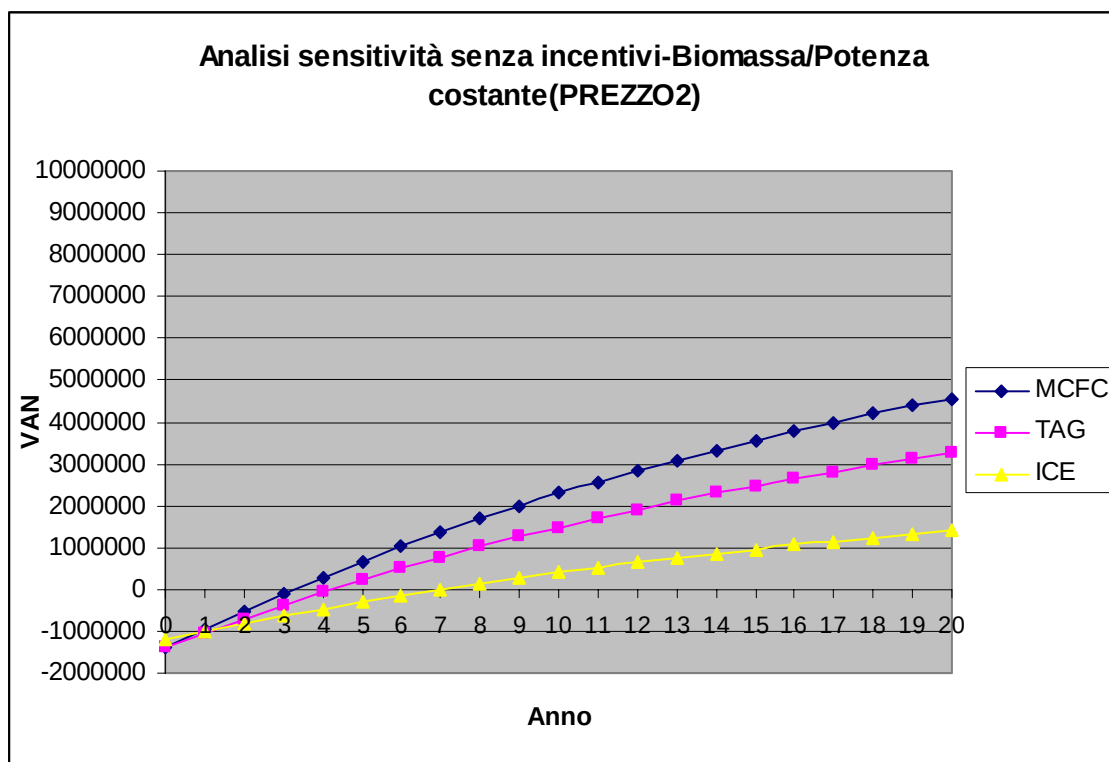


Figura 223 Analisi economia (PREZZO2)

- Andamento del VAN nel caso di alimentazione con biomassa, prezzo di vendita energia termica = 0,0000 €/kWt (PREZZO3).

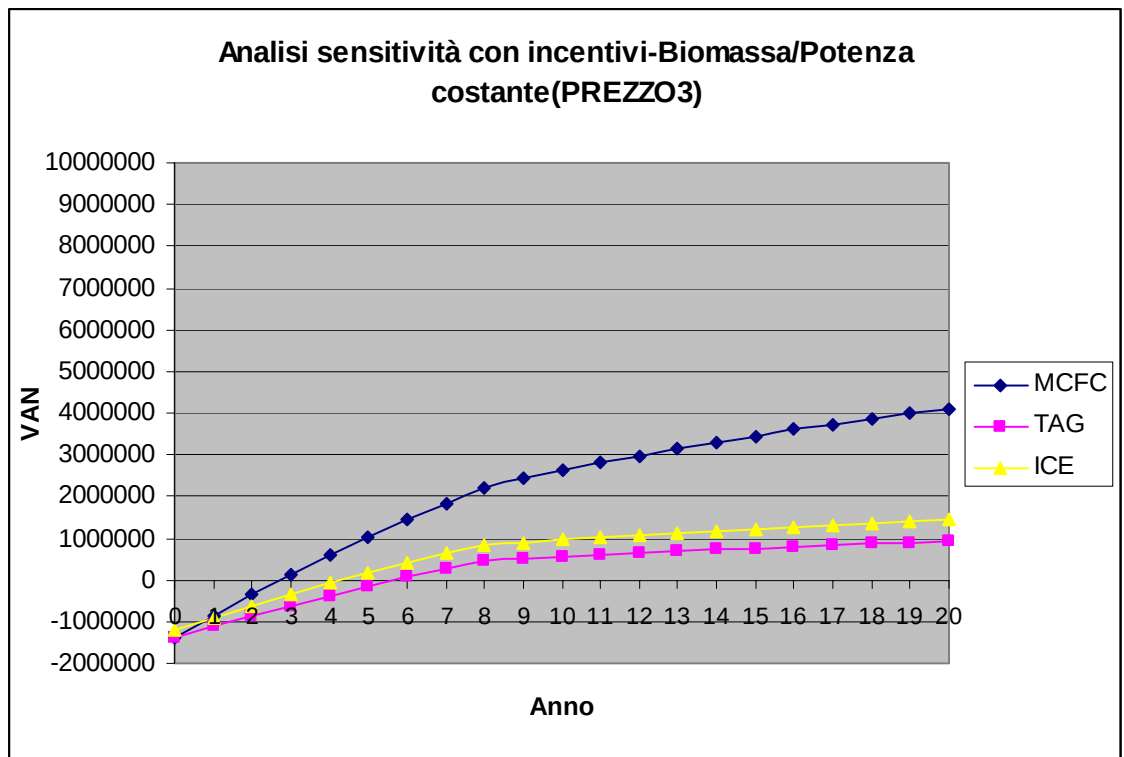


Figura 224 Analisi economia (PREZZO 3)

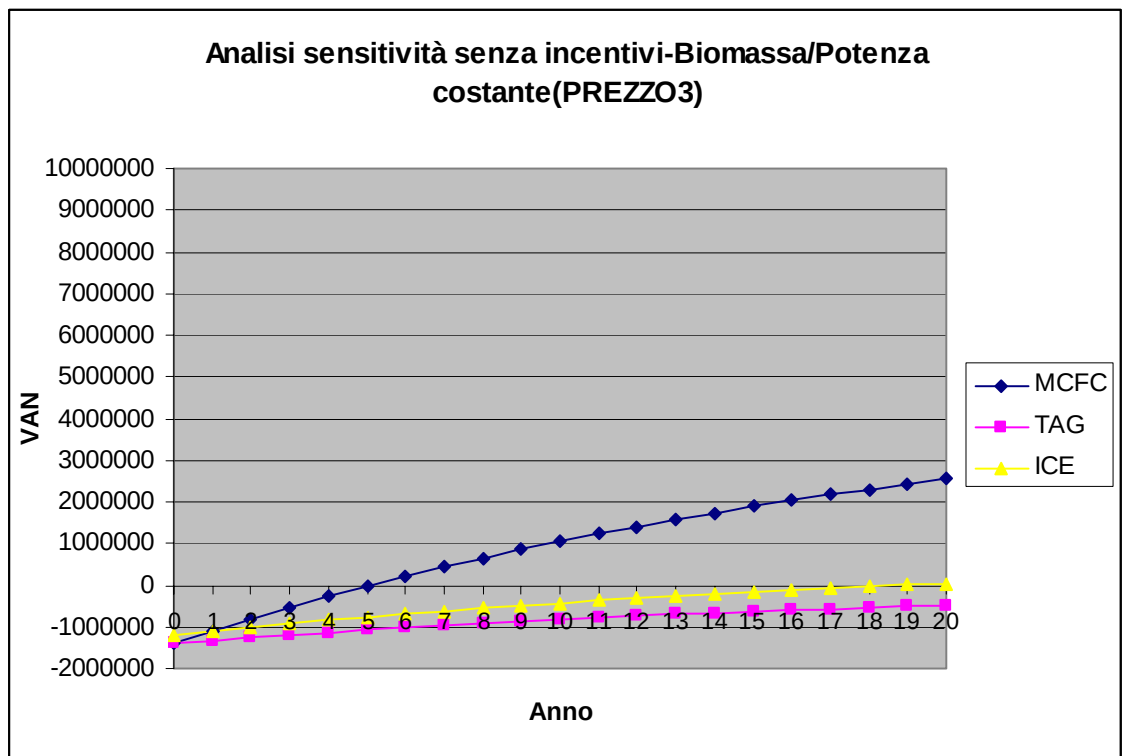


Figura 225 Analisi economia (PREZZO 3)

Andamento del VAN nel caso di alimentazione con biogas, prezzo di vendita energia termica = 0,0662 €/kWt (PREZZO1).

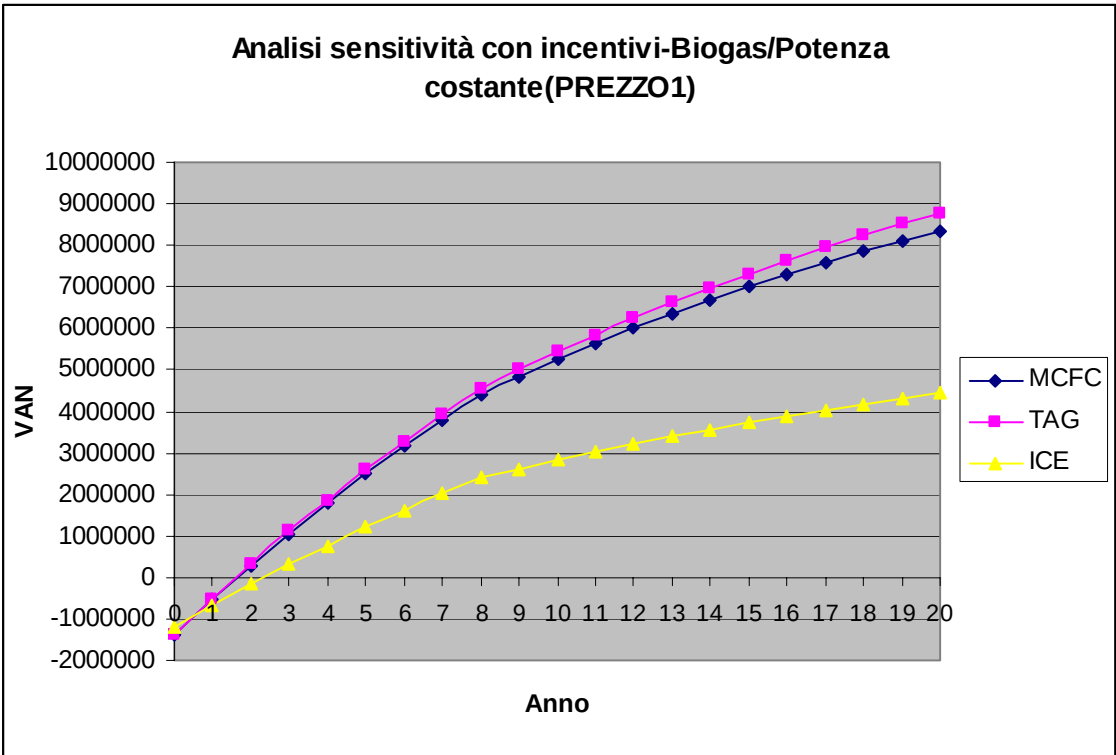


Figura 226 Analisi economia (PREZZO1)

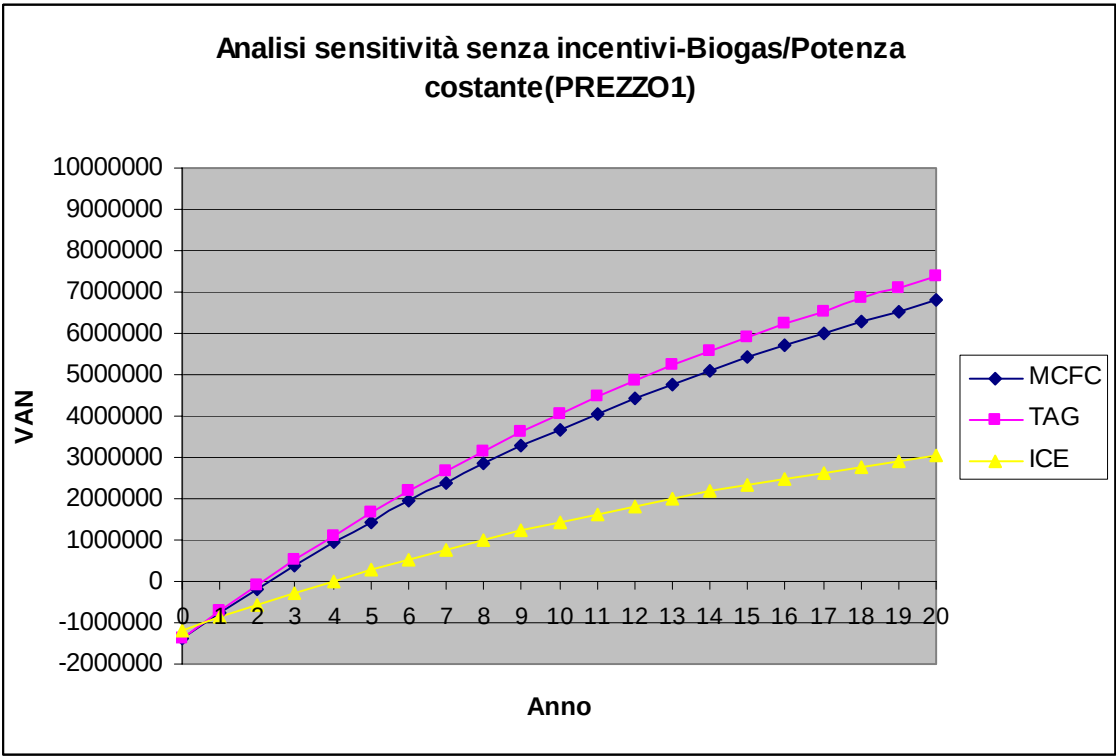


Figura 227 Analisi economia (PREZZO1)

- Andamento del VAN nel caso di alimentazione con biogas, prezzo di vendita energia termica = 0,0331 €/kWt (PREZZO2).

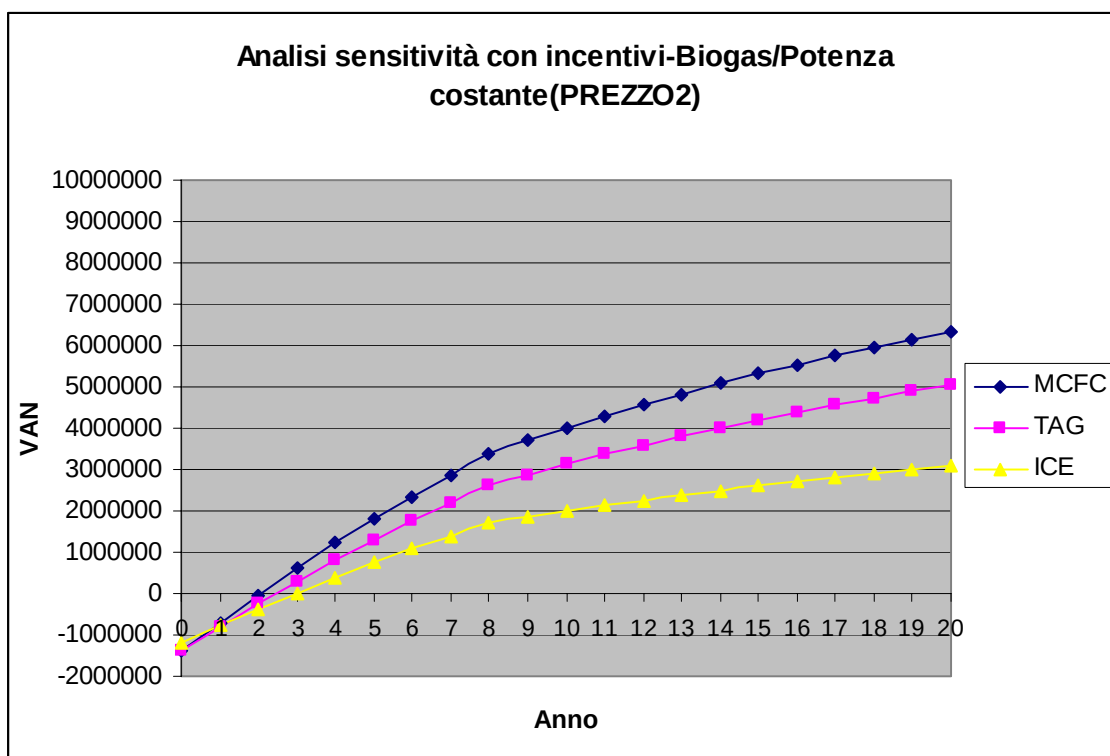


Figura 228 Analisi economia (PREZZO 2)

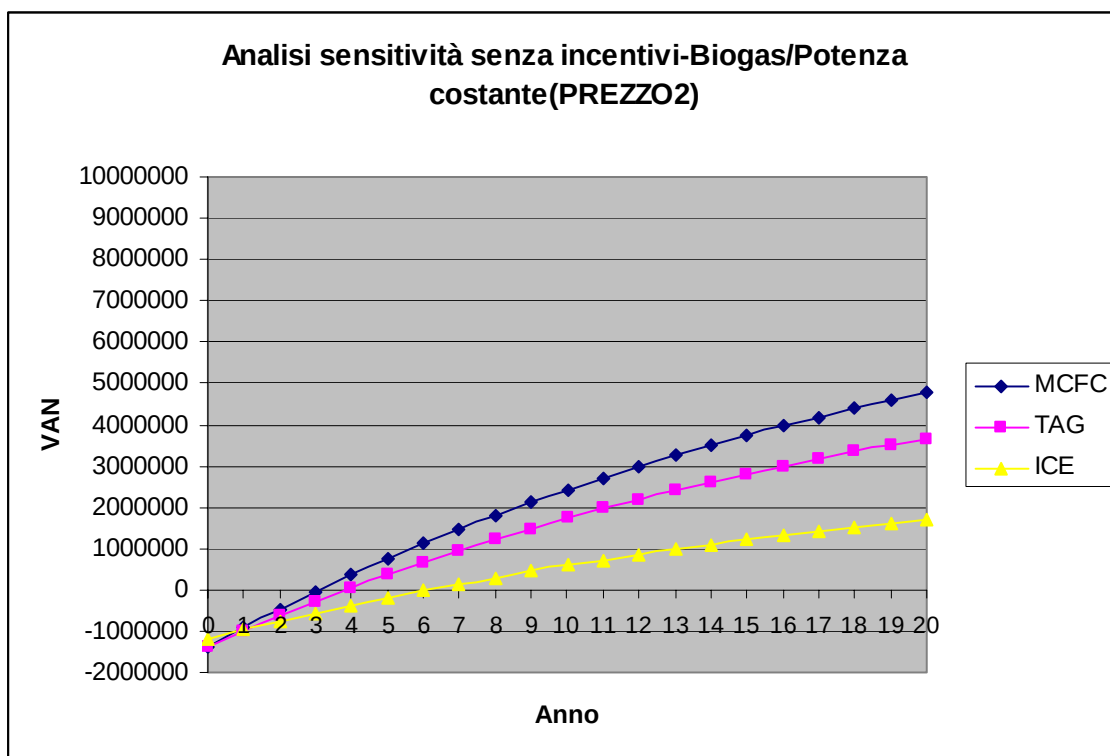


Figura 229 Analisi economia (PREZZO 2)

- Andamento del VAN nel caso di alimentazione con biogas, prezzo di vendita energia termica = 0,0000 €/kWt (PREZZO3).

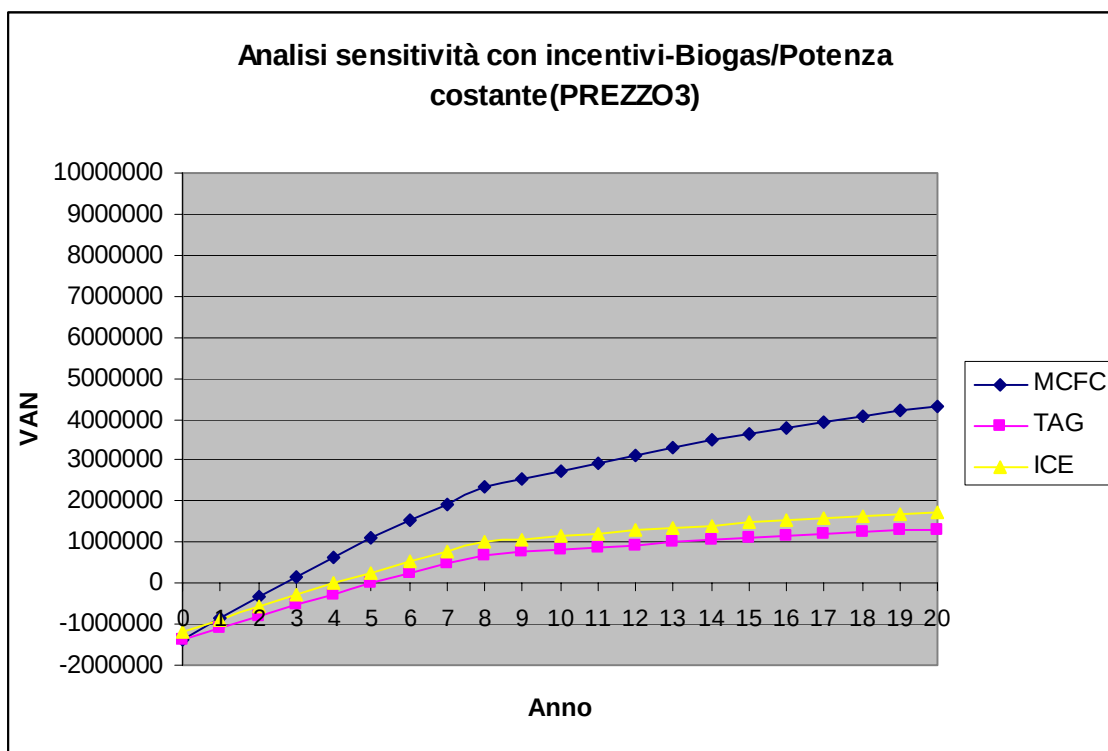


Figura 230 Analisi economia (PREZZO 3)

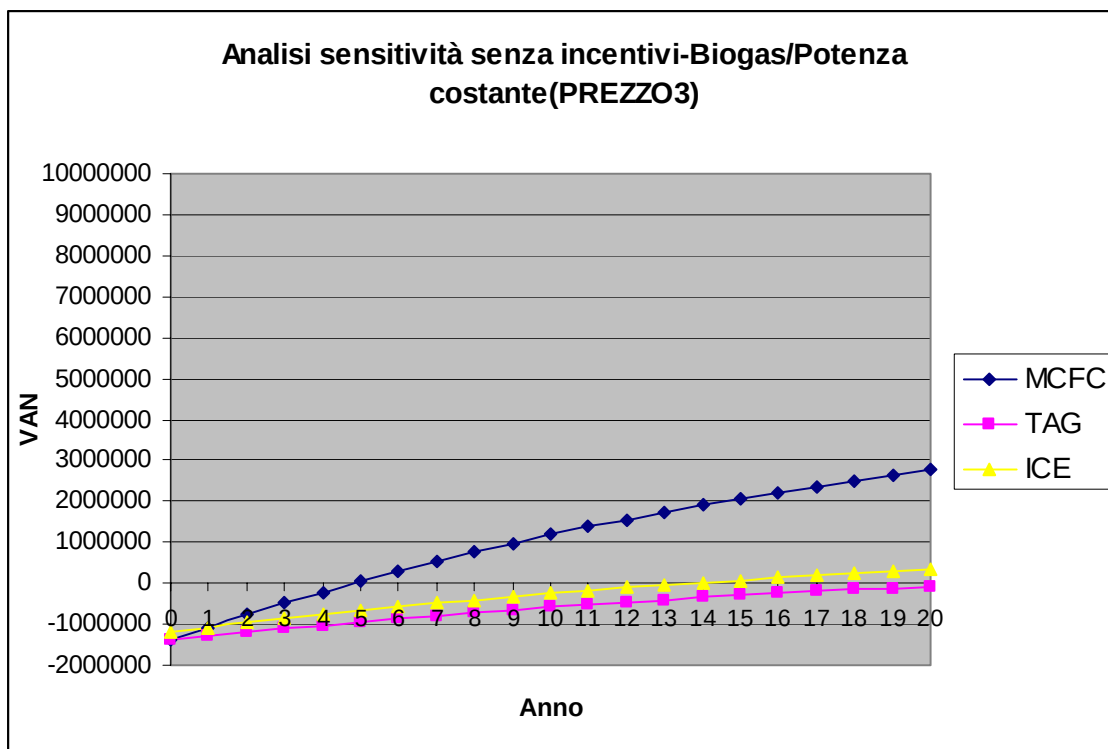


Figura 231 Analisi economia (PREZZO1)

Dai grafici precedentemente esposti è evidente come le tecnologie tradizionali risentano in maniera significativa dell'influenza data dalla poca o nulla valorizzazione del calore.

L'impossibilità di ricavare dei benefici dalla vendita di calore penalizza duramente le tecnologie che basano i loro guadagni, e conseguentemente i tempi di ammortamento del capitale investito, prettamente sulla vendita di energia termica.

L'unica soluzione è adottare strategie che permettano l'inserimento di tali tecnologie in un contesto che garantisca dei ritorni economici sicuri dati dalla vendita del calore; in particolare è bene inserire tali sistemi presso strutture che utilizzino contemporaneamente energia elettrica e calore come ospedali, centri commerciali, poli universitari, industrie e centri turistici ecc..

Le celle a combustibile risentono molto meno di tale limitazione e assicurano anche in assenza di sfruttamento del calore prodotto di poter recuperare più velocemente gli esborsi iniziali.

	Motore a combustione interna			Turbina a gas			Celle a combustibile a carbonati fusi		
<i>Prezzi Energia Termica</i>	0,0662 €/kWt	0,0331 €/kWt	0,0000 €/kWt	0,0662 €/kWt	0,0331 €/kWt	0,0000 €/kWt	0,0662 €/kWt	0,0331 €/kWt	0,0000 €/kWt
PAYBACK (ANNI)	2,5	3	4,2	1,6	2,6	5,6	1,6	2	2,7
VAN(10) k€	2645	1804	964	5187	2876	566	5109	3862	2614
VAN(20) k€	4149	2793	1437	8374	4645	916	8142	6129	4115

TABELLA SCENARIO A 1- BIOMASSA / POTENZA COSTANTE CON INCENTIVI:
Risultati economici ottenibili in base alle ipotesi formulate per lo Scenario A1.

	Motore a combustione interna			Turbina a gas			Celle a combustibile a carbonati fusi		
<i>Prezzi Energia Termica</i>	0,0662 €/kWt	0,0331 €/kWt	0,0000 €/kWt	0,0662 €/kWt	0,0331 €/kWt	0,0000 €/kWt	0,0662 €/kWt	0,0331 €/kWt	0,0000 €/kWt
PAYBACK (ANNI)	4	7	15	2	4	/	2,1	3	5
VAN(10) k€	1250	409	-430	3792	1481	-828	3540	2292	1044
VAN(20) k€	2754	1398	42	6979	3250	-478	6573	4959	2545

TABELLA SCENARIO A 1- BIOMASSA / POTENZA COSTANTE SENZA INCENTIVI:
Risultati economici ottenibili in base alle ipotesi formulate per lo Scenario A1.

	Motore a combustione interna			Turbina a gas			Celle a combustibile a carbonati fusi		
<i>Prezzi Energia Termica</i>	0,0662 €/kWt	0,0331 €/kWt	0,0000 €/kWt	0,0662 €/kWt	0,0331 €/kWt	0,0000 €/kWt	0,0662 €/kWt	0,0331 €/kWt	0,0000 €/kWt
PAYBACK (ANNI)	2,2	3	4	1,6	2,5	5	1,6	2	2,9
VAN(10) k€	2826	1986	1146	5436	3126	815	5244	3996	2749
VAN(20) k€	4441	3085	1729	8777	5048	1319	8360	6346	4332

TABELLA SCENARIO A 1- BIOGAS / POTENZA COSTANTE CON INCENTIVI:
Risultati economici ottenibili in base alle ipotesi formulate per lo Scenario A1.

	Motore a combustione interna			Turbina a gas			Celle a combustibile a carbonati fusi		
<i>Prezzi Energia Termica</i>	0,0662 €/kWt	0,0331 €/kWt	0,0000 €/kWt	0,0662 €/kWt	0,0331 €/kWt	0,0000 €/kWt	0,0662 €/kWt	0,0331 €/kWt	0,0000 €/kWt
PAYBACK (ANNI)	4	6	13,5	2	4	/	2	3	5
VAN(10) k€	1431	591	-249	4041	1730	-579	3675	2427	1179
VAN(20) k€	3046	1690	334	7382	3653	-76	6790	4776	2763

TABELLA SCENARIO A 1- BIOGAS / POTENZA COSTANTE SENZA INCENTIVI:
Risultati economici ottenibili in base alle ipotesi formulate per lo Scenario A1.

➤ SCENARIO B

In questo secondo scenario si è elaborato un confronto sulla base di un'alimentazione costante di biogas o biomassa al gassificatore, permettendo in questo modo di rendere più verosimile il paragone tra le diverse tecnologie che hanno mostrato come la produzione di energia sia un risultato inscindibile dall'efficienza energetica del sistema generatore. L'efficienza energetica dei sistemi di generazione di energia è un punto fondamentale per lo sviluppo di un'adeguata politica energetica, e le celle a combustibile si candidano bene per assurgere ad un ruolo di primaria importanza in questo contesto. La dimostrazione di questo concetto è facilmente percepibile se si confrontano i numeri delle risorse necessarie ad alimentare i tre diversi sistemi; come visto nel paragrafo precedente le celle a combustibile a carbonati fusi presentano il minor consumo di biocombustibile e proprio tali valori di biogas e biomassa in ingresso al sistema sono stati assunti come riferimento per le altre due tecnologie che ovviamente, data la loro minor efficienza energetica, tollerano potenze installabili più basse. I dati di partenza per calcolare le potenze installabili nelle configurazioni con turbina a gas o con motore a combustione interna sono quelli relativi a MCFC sottolineati nella tabella seguente:

	MCFC	ICE	TAG
BIOGAS (Nm ³ /anno)	<u>3013440</u>	4058505	5580444
BIOMASSA (t/anno)	<u>4843</u>	6523	8969

I dati di INPUT per l'analisi dello Scenario B risultano essere:

	MCFC	TAG	ICE
<i>Potenza installata (MW)</i>	1	0,54	0,74
<i>η elettrico (%)</i>	50	24	33
<i>η termico (%)</i>	40	40	20*
<i>Fattore utilizzo impianto</i>	0,90	0,80	0,80
<i>P.C.N.biomassa (Mcal/t)</i>	3500	3500	3500
<i>P.C.I.biogas (Mcal/Nm³)</i>	4,50	4,50	4,50
<i>η complessivo imp. (%)</i>	86,0	60,0	51,0

* Questo valore del η termico rappresenta la % di calore prodotto ad alta temperatura[25]

La condizione assunta per questo scenario dimostra che le potenze installabili con l'alimentazione necessaria per un impianto di 1 MW con celle a combustibile a carbonati fusi sono inferiori e ciò determina anche un minor investimento iniziale degli impianti tradizionali.

	ICE	TAG
<i>Potenza installata (MW)</i>	0,74	0,54
<i>Investimento unitario iniz. (€/kW)</i>	1200	1400
<i>Investimento iniziale (€)</i>	891000	756000

Il vantaggio dovuto ad una spesa iniziale d'impianto più bassa permette da un lato di attualizzare il capitale in tempi più brevi soprattutto nel caso si usufruisca degli incentivi alla produzione come esposto nel Decreto Legislativo 79/99 , mentre dall'altro lato un impianto con potenza minore incide sul bilancio complessivo degli introiti annuali che risultano inevitabilmente più bassi data la minor capacità dell'impianto stesso a produrre energia elettrica e calore.

Tale osservazione è verificata da un confronto del VAN relativo ai vari impianti; infatti si nota bene come l'andamento del VAN per le celle a

combustibile a carbonati fusi presenti un'inclinazione più ripida della curva che permette nell'arco della vita utile dell'impianto di raggiungere degli incassi maggiori rispetto alle altre tecnologie.

Nella situazione attuale con un costo d'installazione di 3500 €/kW le celle a combustibile a carbonati fusi raggiungono gli stessi ricavi ottenibili con un turbina a gas. Un'attenta considerazione riguardo all'andamento del VAN deve interessare gli anni necessari per ottenere un payback del capitale investito in tempi accettabili.

Nei grafici seguenti si individua bene come il costo iniziale d'investimento delle celle a combustibile a carbonati fusi incida sul numero di anni necessari per ammortizzare il capitale investito; si riportano nella tabella qui di seguito tali valori:

MCFC	3500 €/kW	1800 €/kW	1400 €/kW
<i>Biogas/biomassa-con incentivi (anni)</i>	5	2,2	1,6
<i>Biogas/biomassa-senza incentivi (anni)</i>	8	3	2,2

- Andamento del VAN nel caso di alimentazione con biomassa, costo d'installazione MCFC = 3500 €/kW.

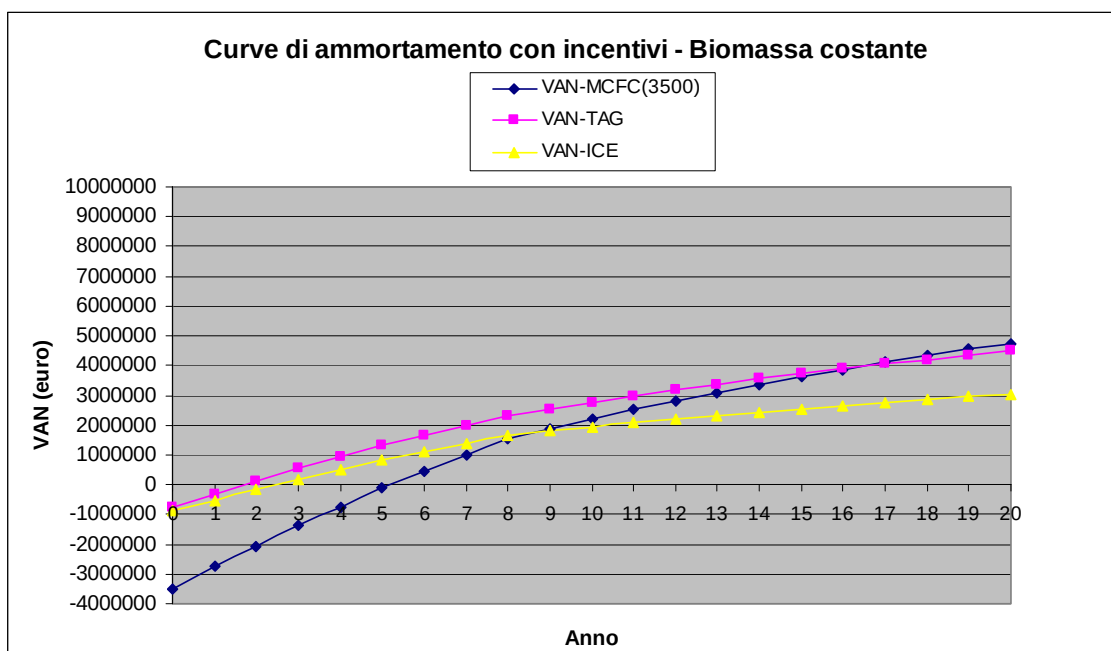


Figura 232 Curve di ammortamento

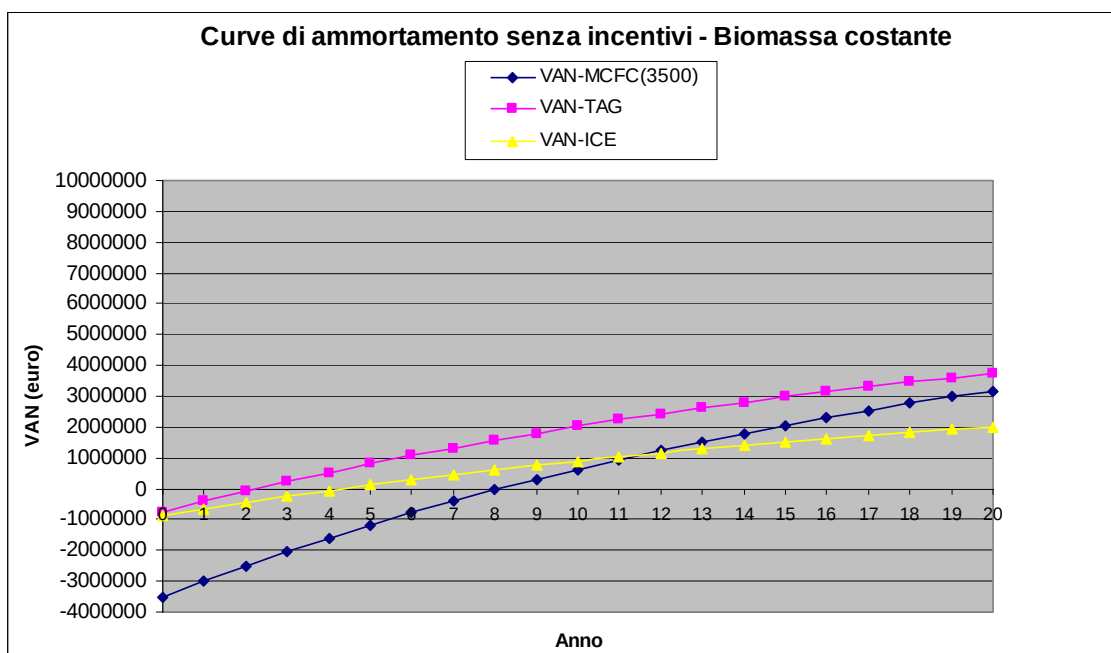


Figura 233 Curve di ammortamento

- Andamento del VAN nel caso di alimentazione con biomassa, costo d'installazione MCFC = 1800 €/kW.

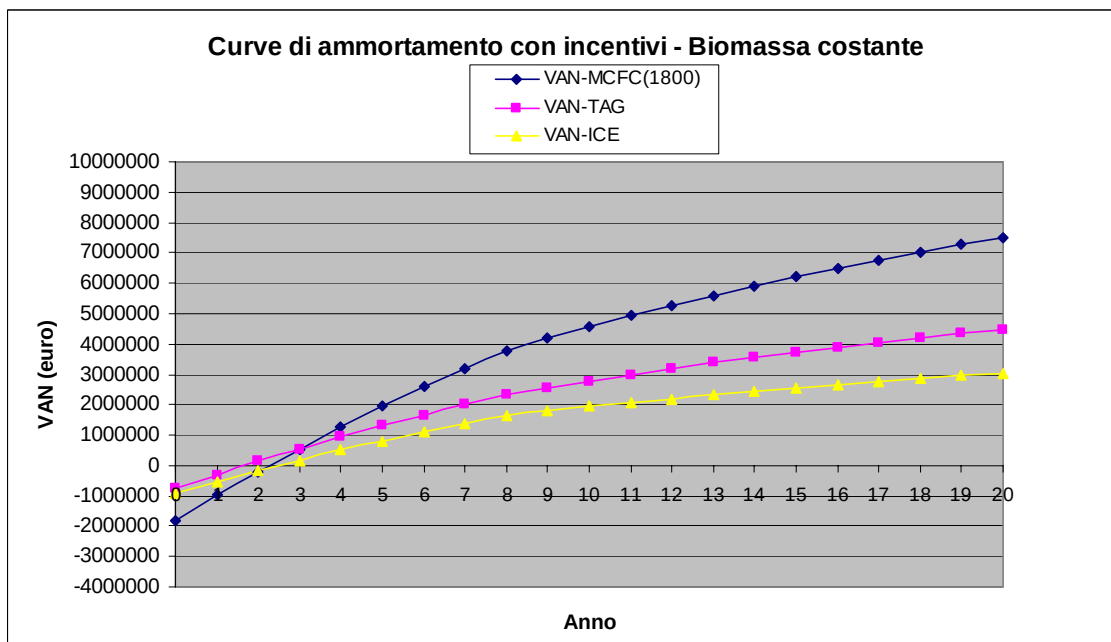


Figura 234 Curve di ammortamento

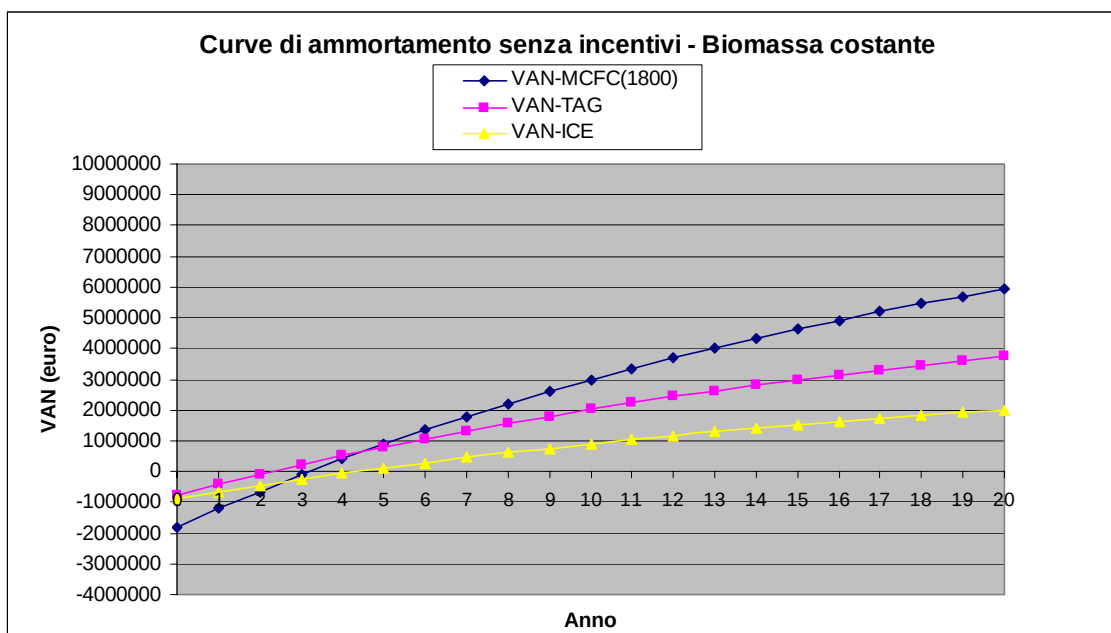


Figura 235 Curve di ammortamento

- Andamento del VAN nel caso di alimentazione con biomassa, costo d'installazione MCFC = 1400 €/kW.

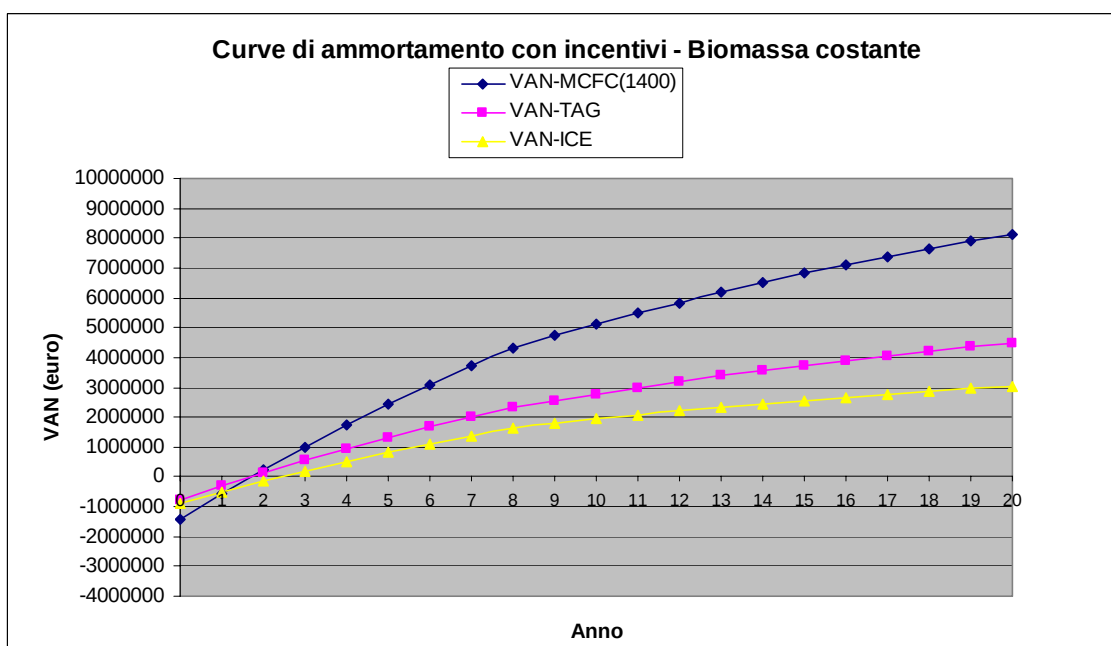


Figura 236 Curve di ammortamento

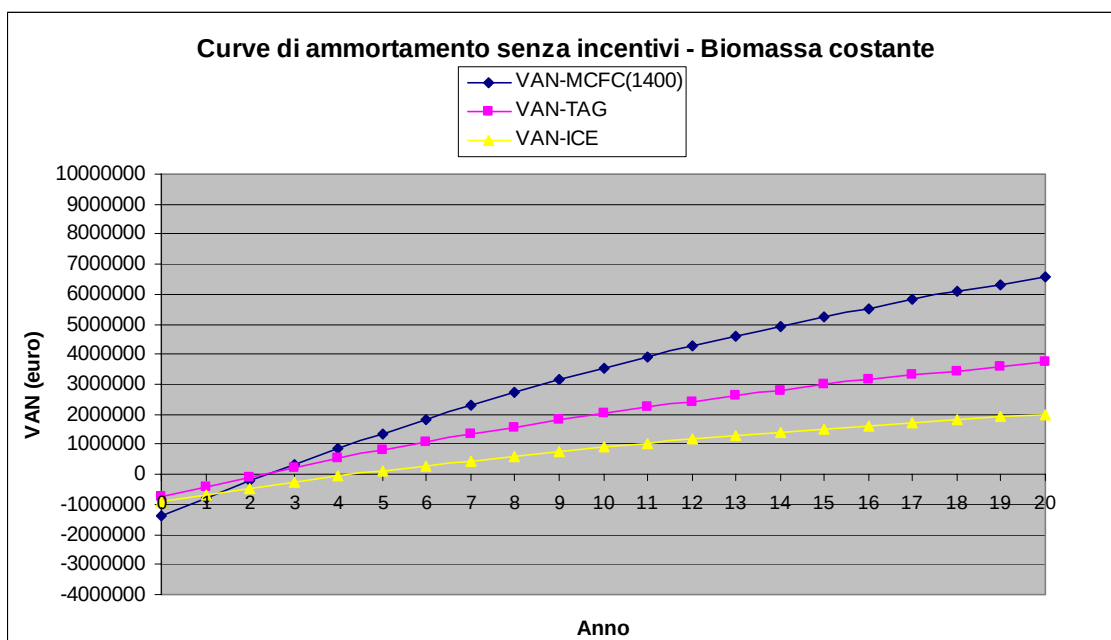


Figura 237 Curve di ammortamento

- Andamento del VAN nel caso di alimentazione con biogas, costo d'installazione MCFC = 3500 €/kW.

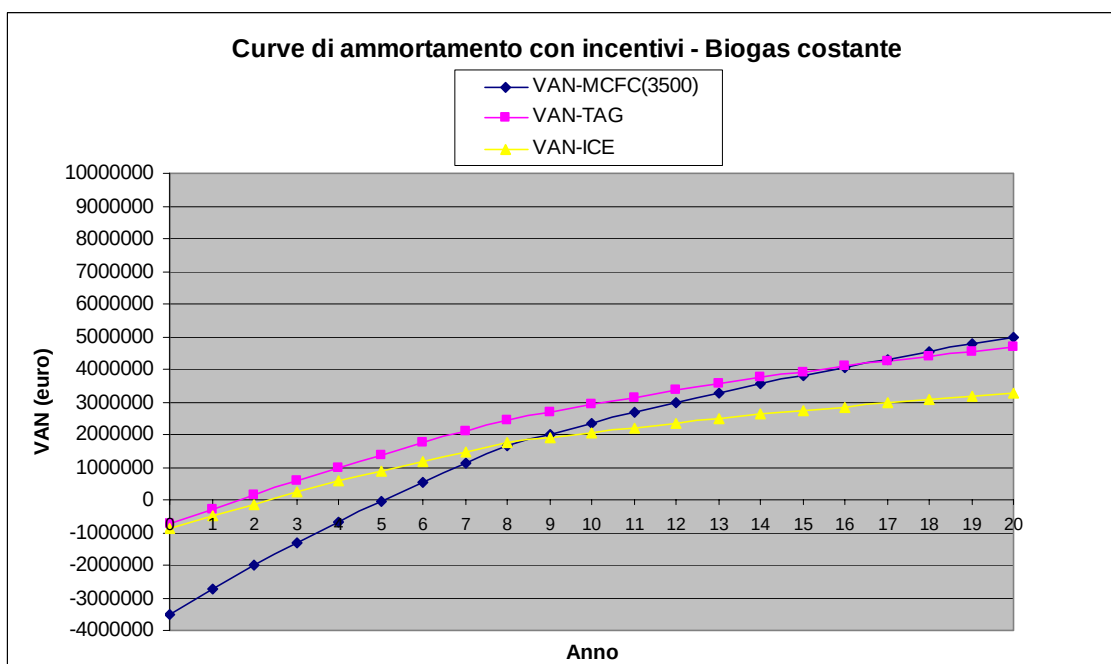


Figura 238 Curve di ammortamento

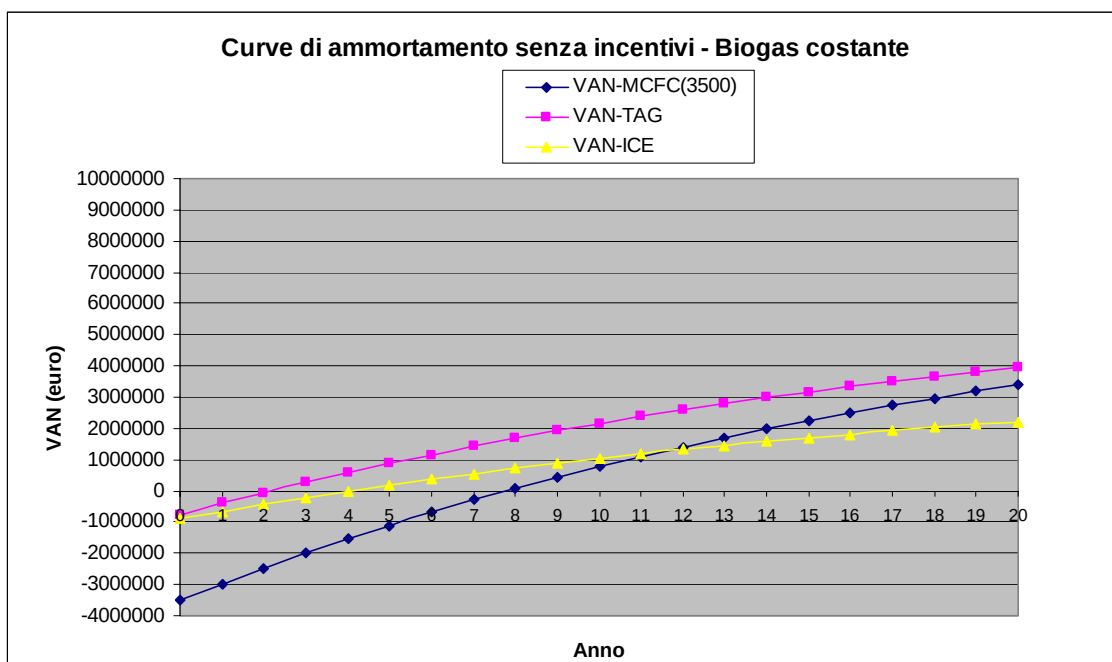


Figura 239 Curve di ammortamento

- Andamento del VAN nel caso di alimentazione con biogas, costo d'installazione MCFC = 1800 €/kW

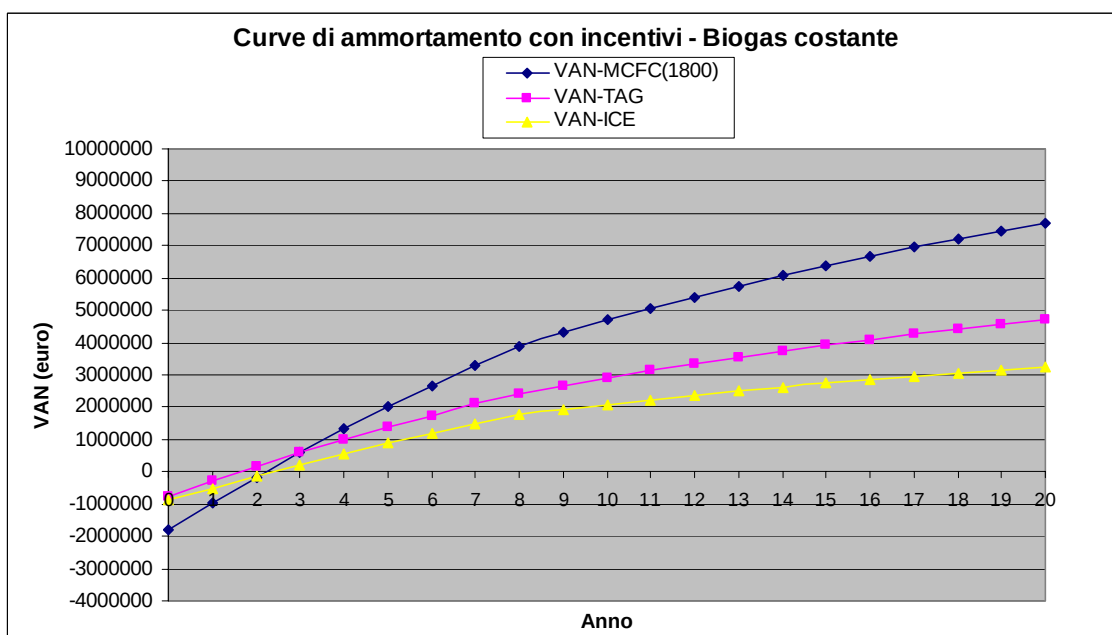


Figura 240 Curve di ammortamento

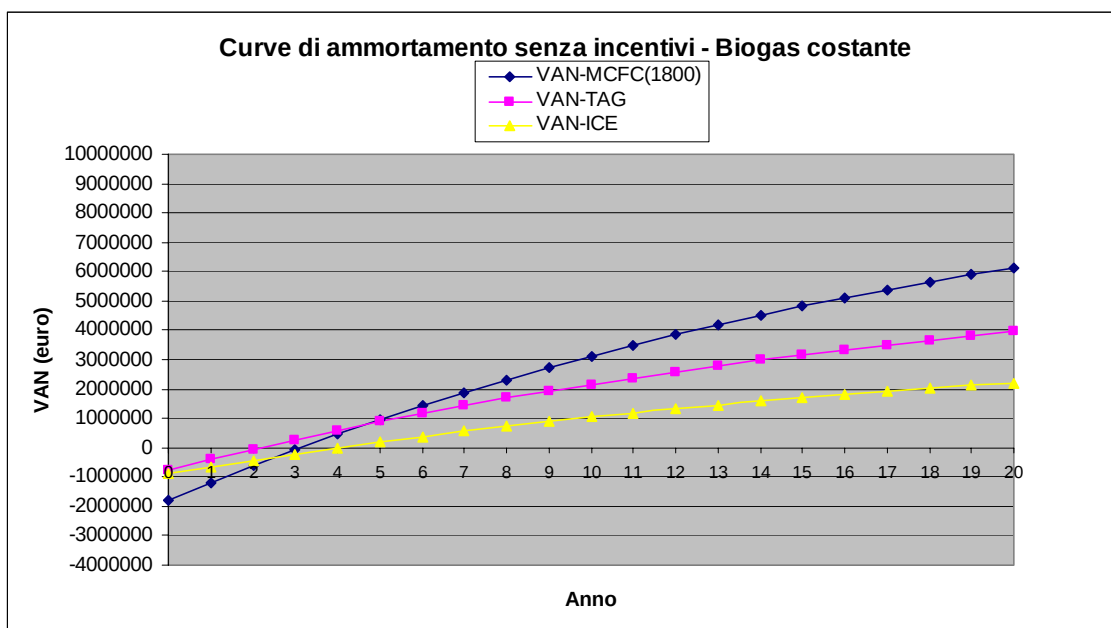


Figura 241 Curve di ammortamento

- Andamento del VAN nel caso di alimentazione con biogas, costo d'installazione MCFC = 1400 €/kW.

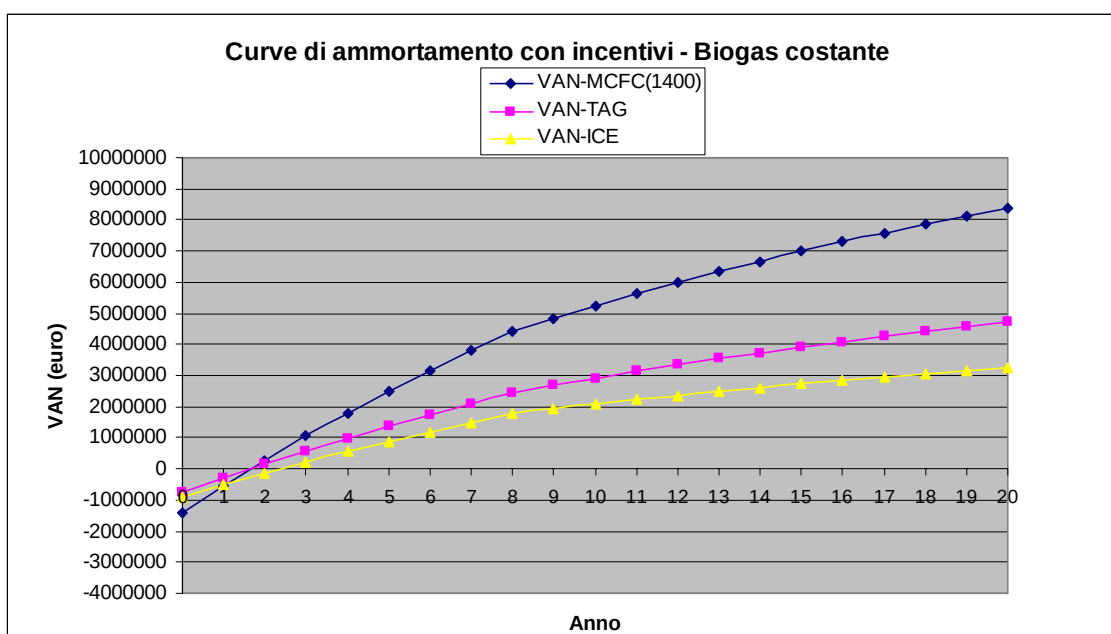


Figura 242 Curve di ammortamento

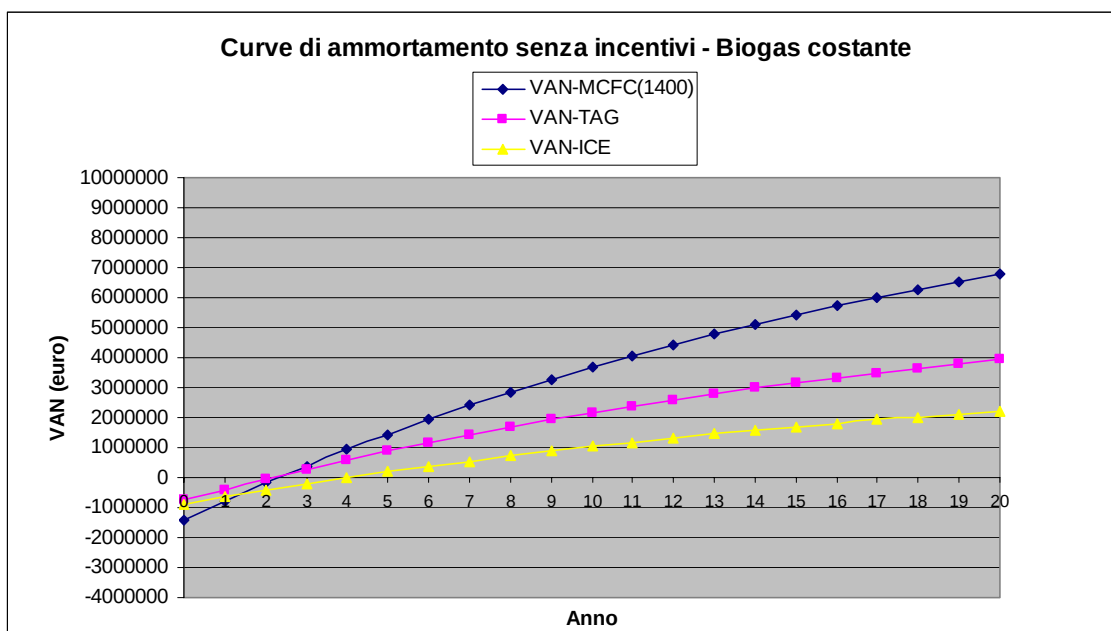


Figura 243 Curve di ammortamento

I grafici elaborati con il foglio di calcolo “Excel” evidenziano in maniera chiara la potenzialità della nuova tecnologia rispetto alle tradizionali soprattutto se il sistema lavori in un assetto cogenerativo.

L’obiettivo dell’analisi economica svolta ha dimostrato che un costo di installazione minore per i moduli di MCFC renderebbe questi sistemi altamente remunerativi e competitivi con le attuali tecnologie impiegate per lo sfruttamento energetico dei biocombustibili analizzati.

L’inserimento di tale sistema nel mercato dell’energia elettrica potrebbe avvenire quindi per valori dell’investimento compresi tra i 1800 e i 1400 €/kW installato, corrispondente ad una riduzione rispetto ai valori odierni del 48-60%, in base alle ipotesi effettuate.

Per raggiungere questo traguardo sarà indispensabile un miglioramento dell’affidabilità e della vita utile prevista, anche se l’analisi ha dimostrato che la spesa ingente per la sostituzione di tre stack nell’arco dei venti anni di attività dell’impianto possa essere recuperata abbastanza velocemente grazie all’alta efficienza del sistema. Non a caso, sia il Dipartimento di Energia Americano (DoE), sia la Comunità Europea, presentano attività e progetti di ricerca atte a sviluppare sistemi e servizi energetici sostenibili che utilizzino la tecnologia celle a combustibile. Gli obiettivi fissati da tali programmi prevedono un continuo miglioramento dell’efficienza di conversione e uno sviluppo della

componentistica dei moduli delle celle a combustibile così da ottenere prestazioni sempre maggiori e una durata dello stack che superi le 40000 ore.

Viceversa, per quanto riguarda i motori a combustione interna si ha motivo di ritenere che non si avranno incrementi notevoli dell'efficienza di conversione di tale sistema e, in aggiunta, che nel caso di utilizzo di bio-syngas (miscela di H₂ e CO) questo sistema, ed anche le turbine a gas non si trovano ad un livello di sviluppo adeguato per competere con le celle a combustibile; recentemente solo il settore delle microturbine sta procedendo verso uno sviluppo di sistemi che utilizzino idrogeno come combustibile. Anche in ambito italiano la direzione su cui si orientano le aziende per promuovere la diffusione della tecnologia delle celle a combustibile è la diminuzione dei costi d'installazione come mostra bene il grafico nella pagina seguente fornito dalla *Ansaldo Fuel Cells*. Nel grafico si mostra l'andamento dei costi di produzione dell'energia elettrica al kWh con tre diverse tecnologie.

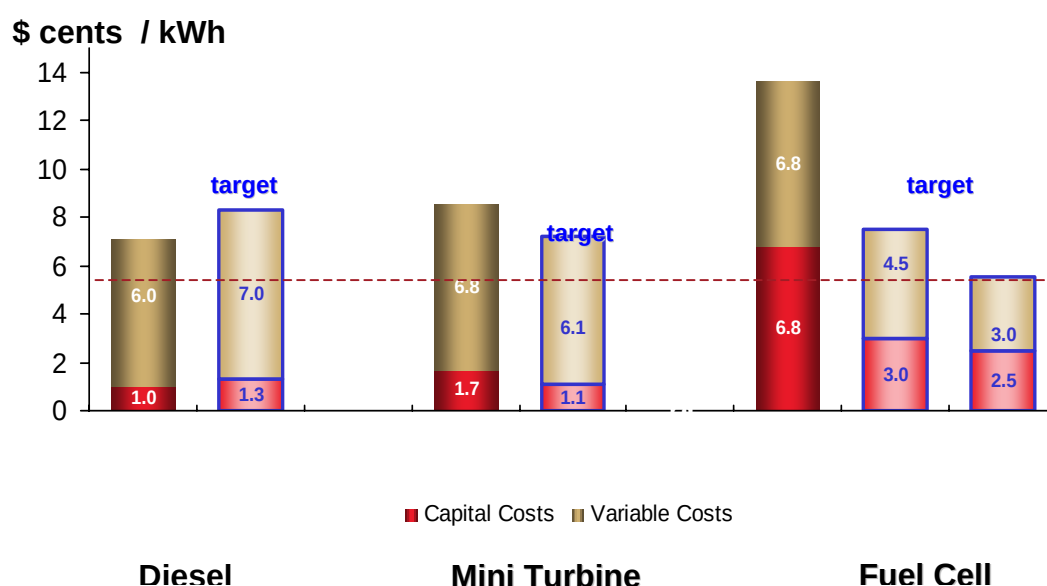


Figura 244: Comparazione dei costi di esercizio per generatori della taglia di 1 MW

Si nota come per le celle a combustibile gli elevati costi di capitale generino dei costi dell'elettricità elevati, ma gli obiettivi di mercato sono quelli di abbassare il costo di produzione dei moduli così da rendere le celle a combustibile, grazie alla loro alta efficienza e ai bassi costi di esercizio e manutenzione, competitive con le tecnologie a basso costo attualmente disponibili sul mercato.

Dal grafico di figura 26.6 emerge inoltre che già allo stato attuale i costi di esercizio manutenzione delle celle a combustibile e delle turbine si eguagliano, ma l'evoluzione tecnologica che interessa le celle a combustibile porterà sicuramente ad un miglioramento sia in termini di affidabilità che di durata che permetterà un'ulteriore ribasso sia dei costi fissi di capitale che dei costi variabili in modo tale da produrre energia elettrica a costi notevolmente inferiori agli attuali.

	Motore a combustione interna		Turbina a gas		Cella a combustibile a carbonati fusi					
					3500€/kW		1800€/kW		1400€/kW	
	C.I.	S.I.	C.I.	S.I.	C.I.	S.I.	C.I.	S.I.	C.I.	S.I.
PAYBACK (ANNI)	3	5,5	1,8	2,3	5	8	2,2	3,2	1,6	2,3
VAN (10) k€	1624	588	2776	2023	2207	637	4556	2987	5109	3540
VAN (20) k€	2533	1497	4482	3729	4747	3177	7496	5926	8142	6573

TABELLA SCENARIO B- BIOMASSA COSTANTE : Risultati economici ottenibili in base alle ipotesi formulate per lo Scenario B.

LEGENDA: C.I. : Con Incentivi, si riferisce al prezzo dell'energia elettrica calcolato in base al mercato dei *certificati verdi* (DLgs 79/99).

S.I. : Senza Incentivi, si riferisce al prezzo dell'energia elettrica negoziabile da un impianto tradizionale.

	Motore a combustione interna		Turbina a gas		Cella a combustibile a carbonati fusi					
					3500€/kW		1800€/kW		1400€/kW	
	C.I.	S.I.	C.I.	S.I.	C.I.	S.I.	C.I.	S.I.	C.I.	S.I.
PAYBACK (ANNI)	2,8	5	1,6	2	5	7,8	2,3	3	1,6	2,2
VAN (10) k€	1759	723	2911	2157	2341	772	4961	3122	5244	3675
VAN (20) k€	2750	1714	4700	3946	4964	3395	7713	6143	8360	6790

TABELLA SCENARIO B- BIOGAS COSTANTE : Risultati economici ottenibili in base alle ipotesi formulate per lo Scenario B.

LEGENDA: C.I. : Con Incentivi, si riferisce al prezzo dell'energia elettrica calcolato in base al mercato dei *certificati verdi* (DLgs 79/99).

S.I. : Senza Incentivi, si riferisce al prezzo dell'energia elettrica negoziabile da un impianto tradizionale.

➤ **SCENARIO B1**

In questo scenario, basato sulla produzione di elettricità e calore con un'alimentazione costante di biogas e biomassa (alimentata al gassificatore comune alle tre tecnologie), si è verificato che l'effetto della vendita del calore incide maggiormente sul sull'andamento del VAN.

Infatti gli impianti adoperanti le tecnologie tradizionali hanno potenze installate più basse che oltre ad incidere contestualmente sulla produzione di energia elettrica e termica risentono in maniera acuta degli effetti della variazione del prezzo del calore.

L'ipotesi che le celle a combustibile a carbonati fusi si trovino ad un prezzo di mercato competitivo con le altre tecnologie (1400 €/kW) rappresenta certamente un beneficio a favore delle MCFC, ma la superiorità, già attuale, in termini di conversione energetica delle celle a combustibile, prospetta per tale sistema innovativo uno sviluppo concreto e sicuramente attuabile verso le condizioni di mercato.

Da questo confronto emerge come la promozione dell'uso efficiente dell'energia, sia elettrica che termica, mediante tecnologie ad alto rendimento può migliorare in maniera netta le problematiche connesse alla gestione dell'energia.

Nei grafici presentati nelle pagine seguenti, sviluppati con il programma Excel, si illustra l'andamento del VAN nei vari casi di alimentazione per lo scenario in esame.

I prezzi di vendita del calore considerati sono quelli riportati nella tabella seguente:

Classi di prezzo energia termica	€/kWt
Prezzo 1	0,0662
Prezzo 2	0,0331
Prezzo 3	0,0000

- Andamento del VAN nel caso di alimentazione con biomassa, prezzo di vendita energia termica = 0,0662 €/kWt (PREZZO1).

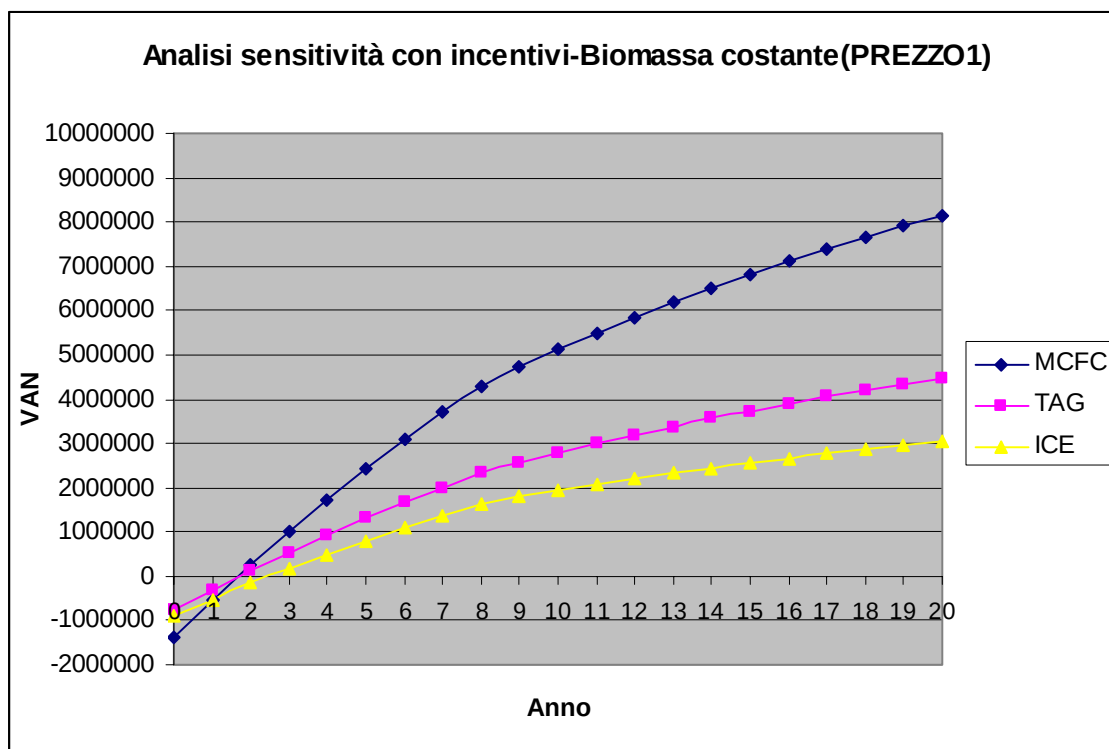


Figura 245 Curve di ammortamento

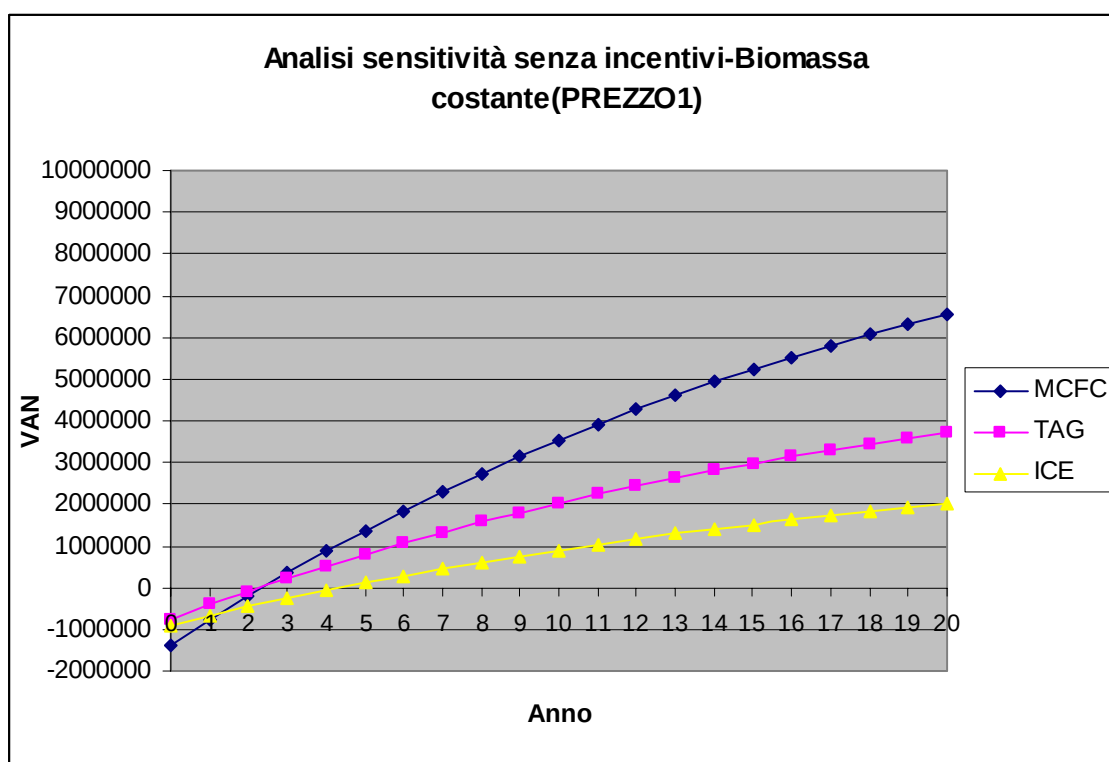


Figura 246 Curve di ammortamento

- Andamento del VAN nel caso di alimentazione con biomassa, prezzo di vendita energia termica = 0,0331€/kWt (PREZZO2).

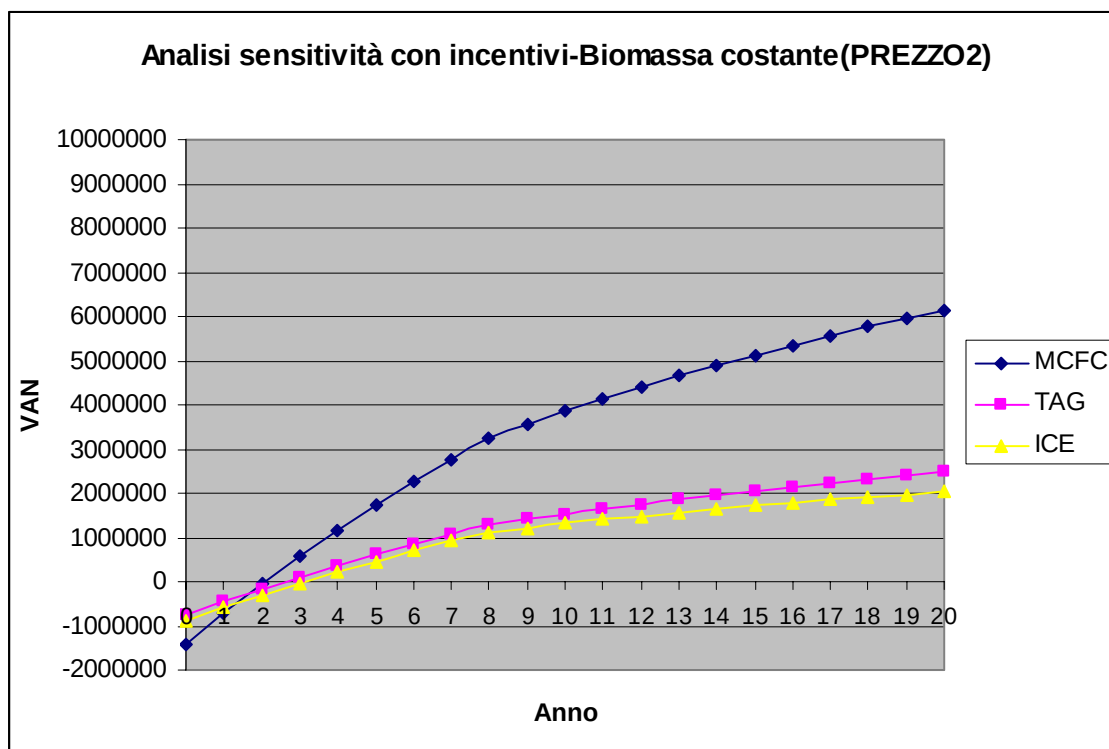


Figura 247 Analisi economica

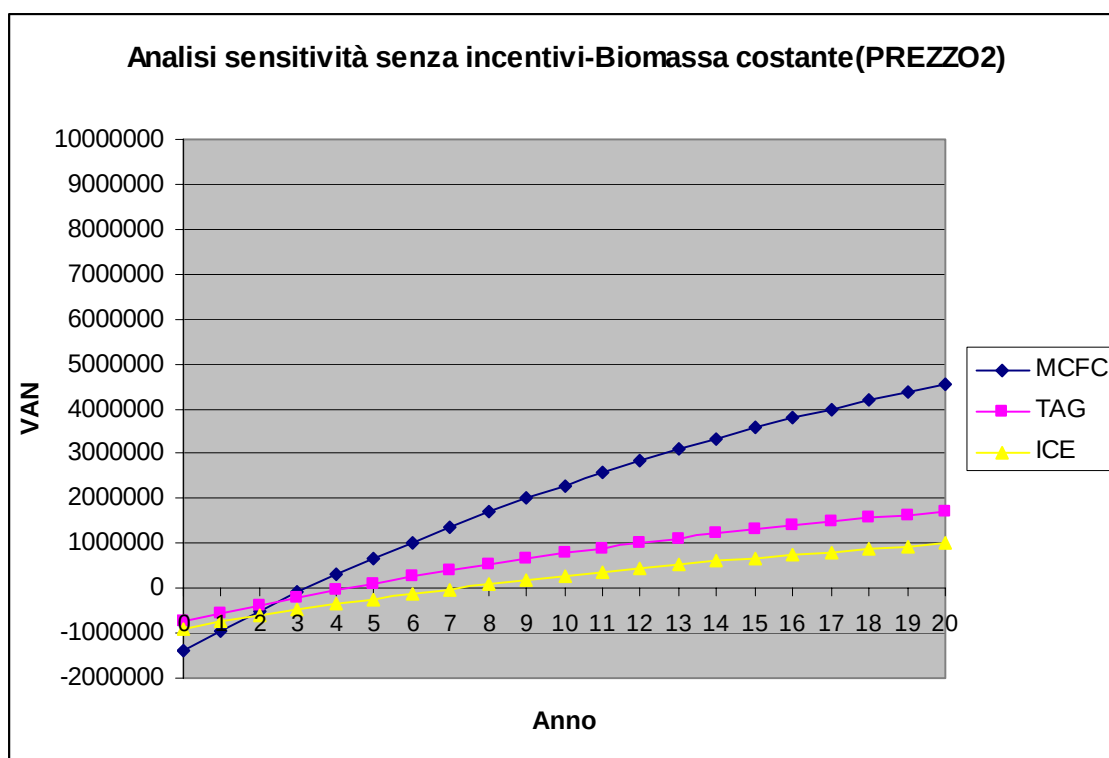


Figura 248 Analisi economica

- Andamento del VAN nel caso di alimentazione con biomassa, prezzo di vendita energia termica = 0,0000 €/kWt (PREZZO3).

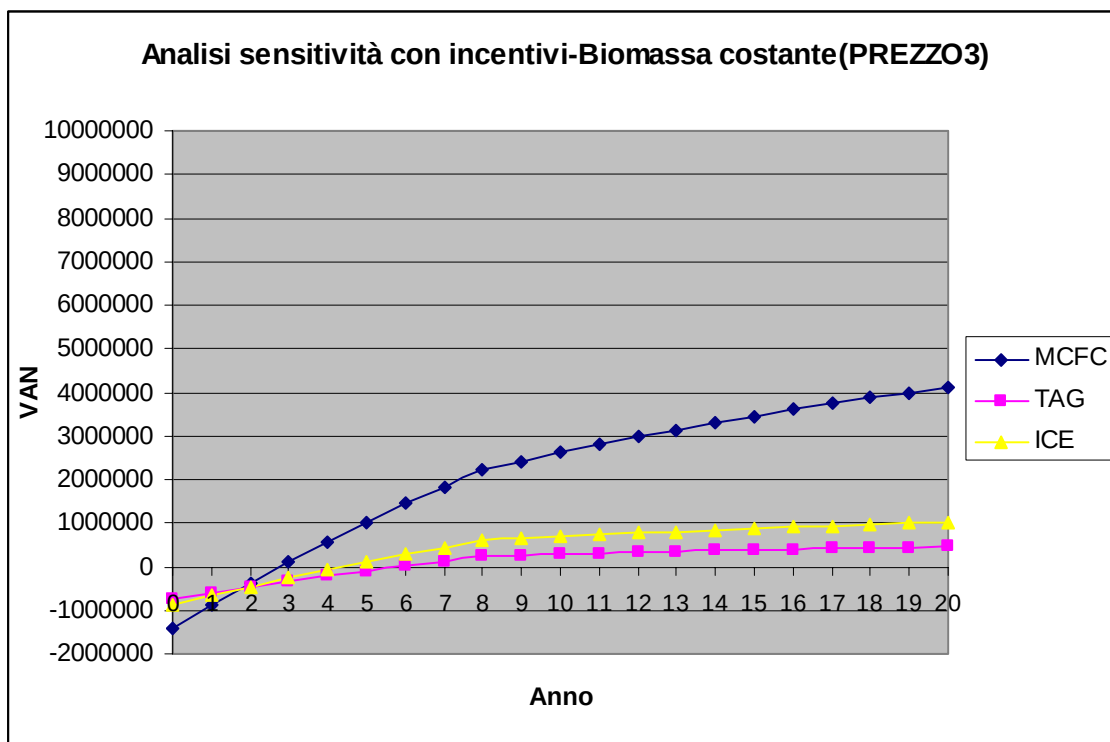


Figura 249 Analisi economica

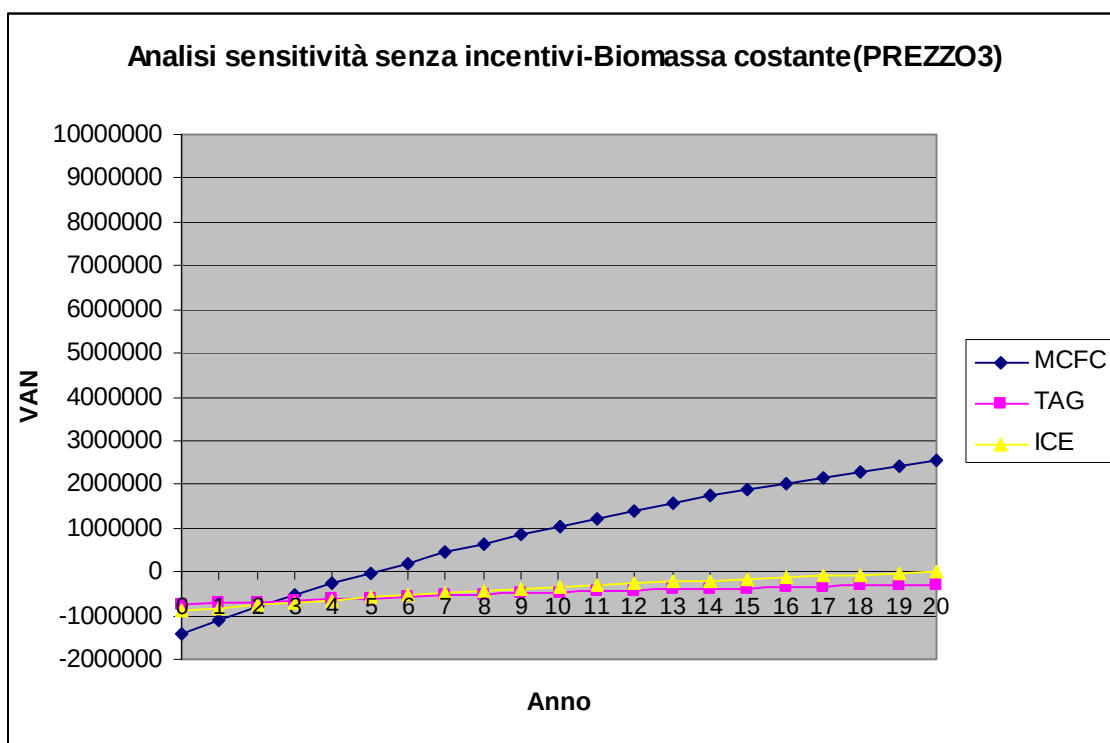


Figura 250 Analisi economica

- Andamento del VAN nel caso di alimentazione con biogas, prezzo di vendita energia termica = 0,0662 €/kWt (PREZZO1).

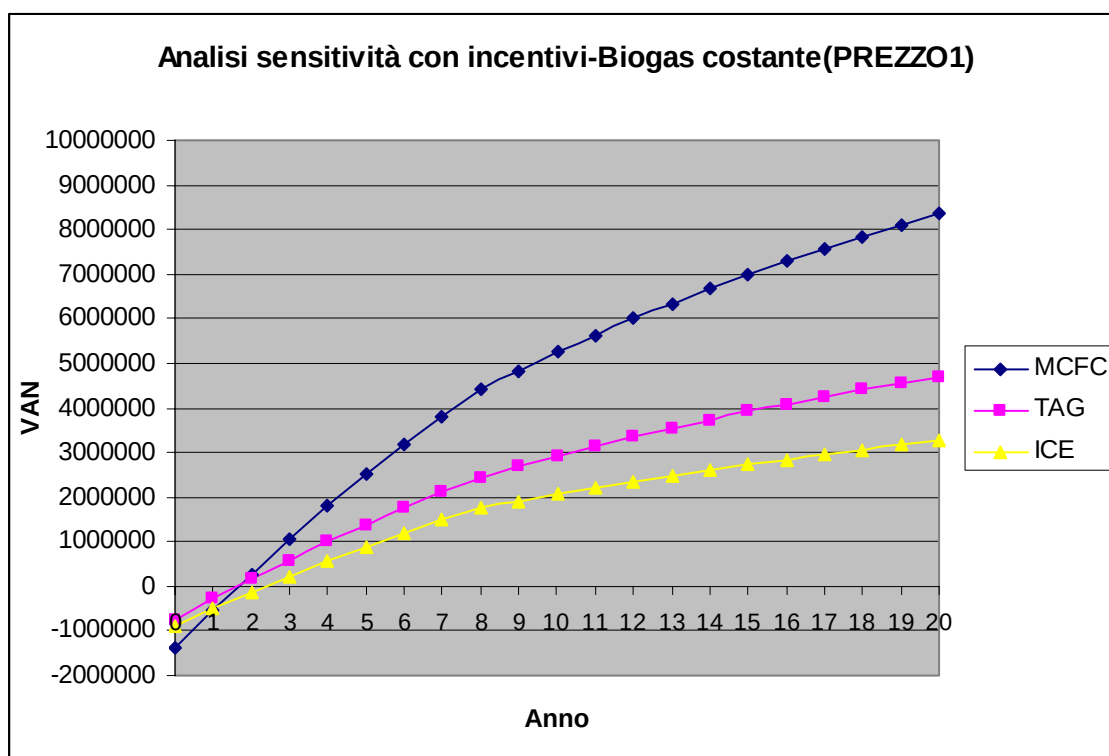


Figura 251 Analisi economica

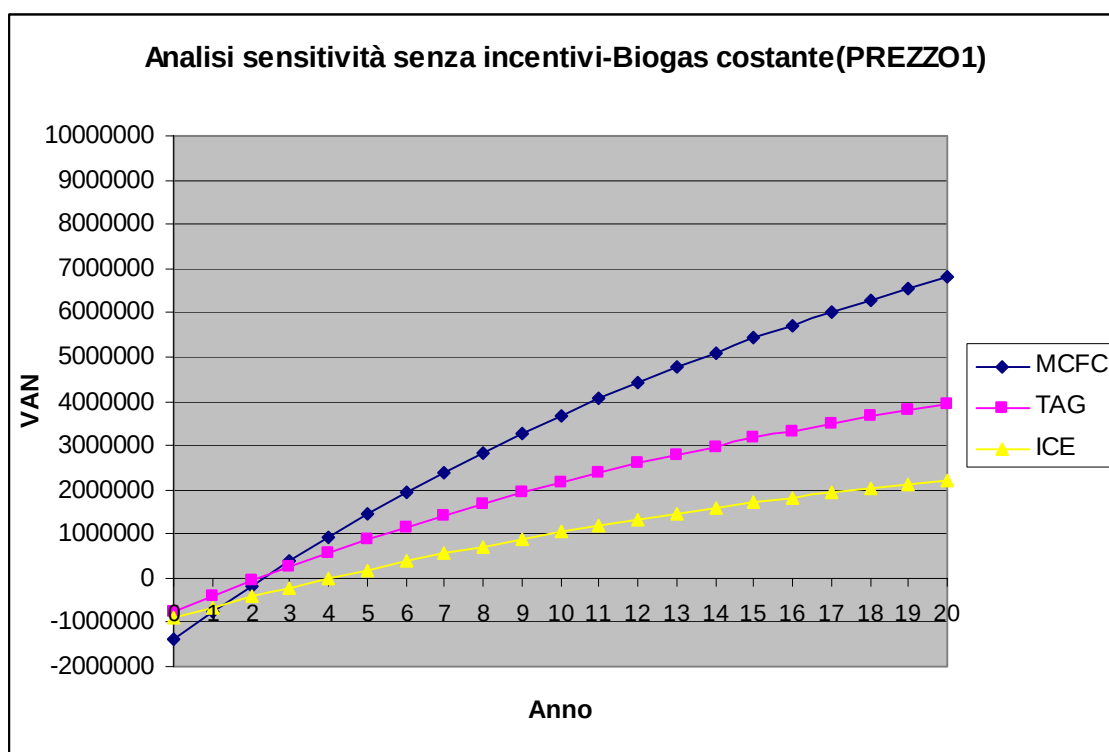


Figura 252 Analisi economica

- Andamento del VAN nel caso di alimentazione con biogas, prezzo di vendita energia termica = 0,0331 €/kWt (PREZZO2).

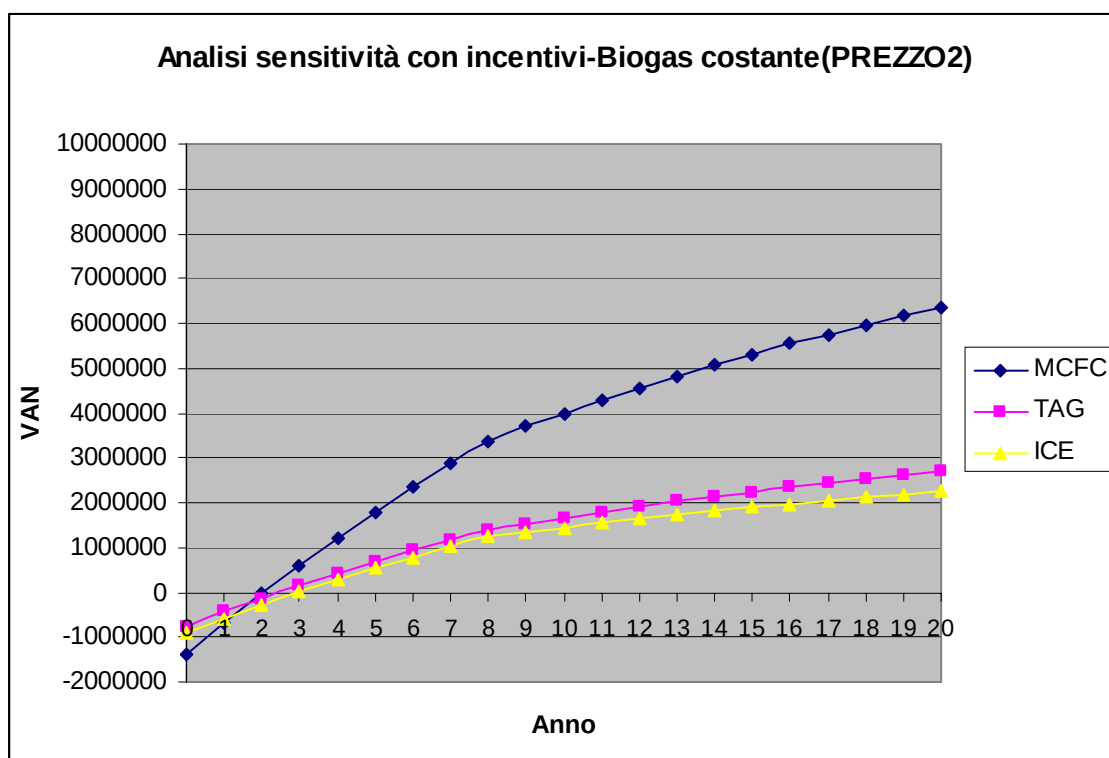
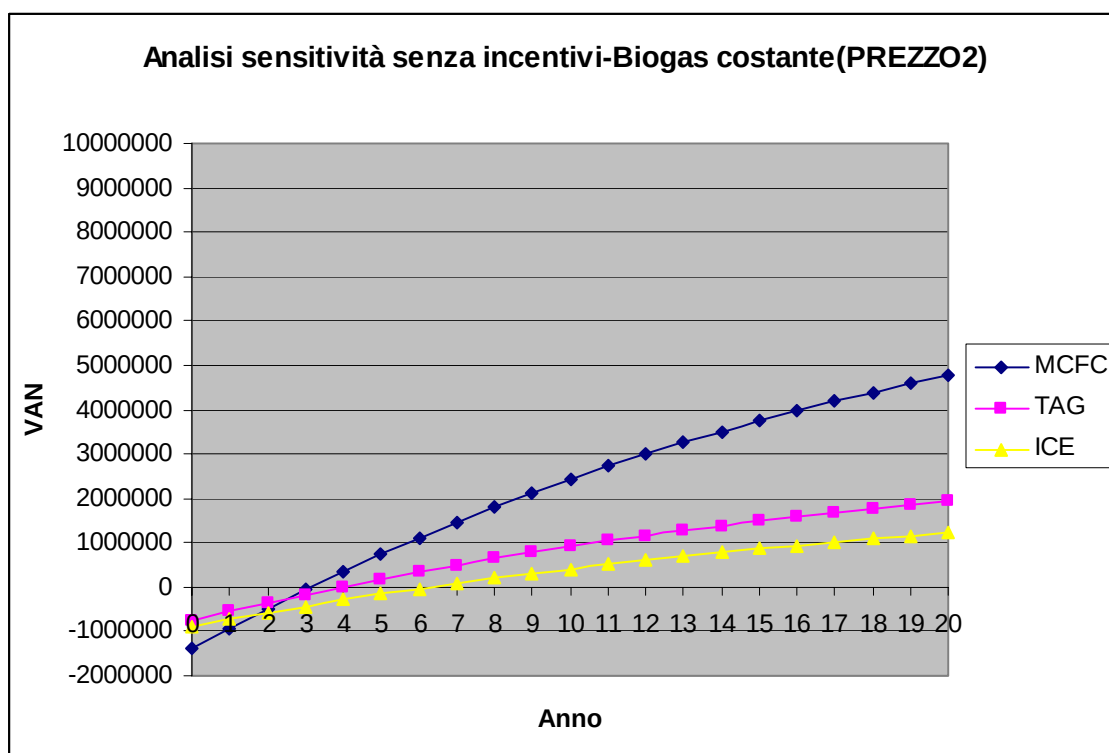


Figura 253 Analisi economica



- Andamento del VAN nel caso di alimentazione con biogas, prezzo di vendita energia termica = 0,0000 €/kWt (PREZZO3).

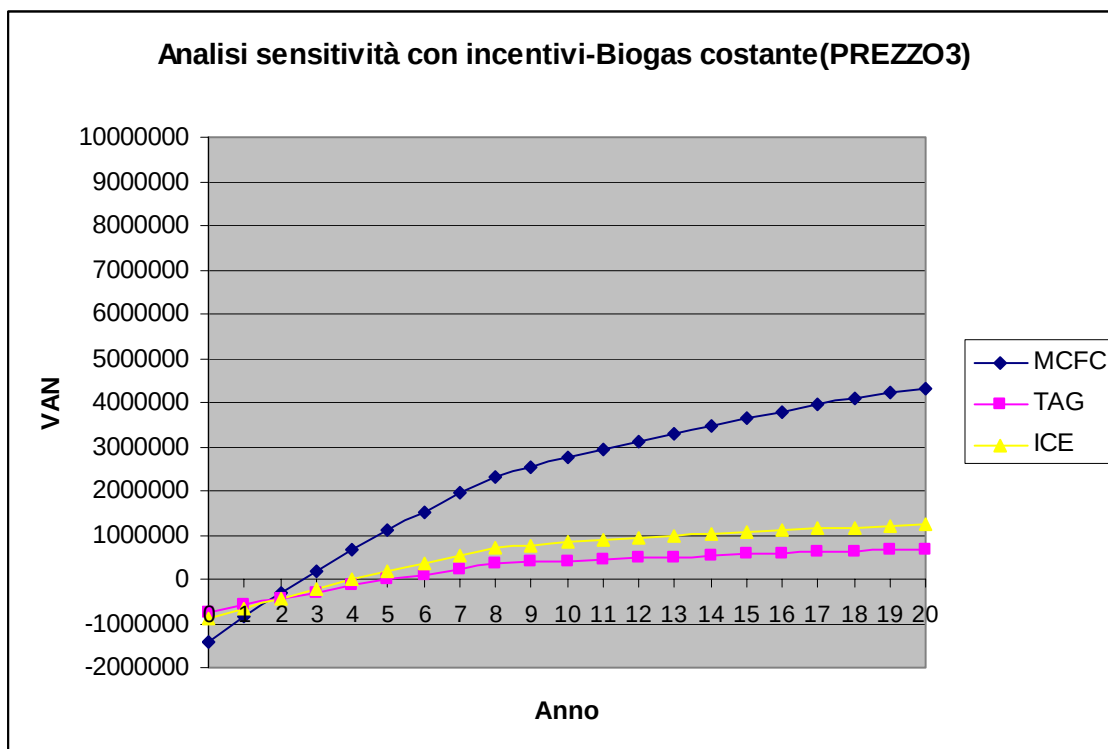


Figura 254 Analisi economica

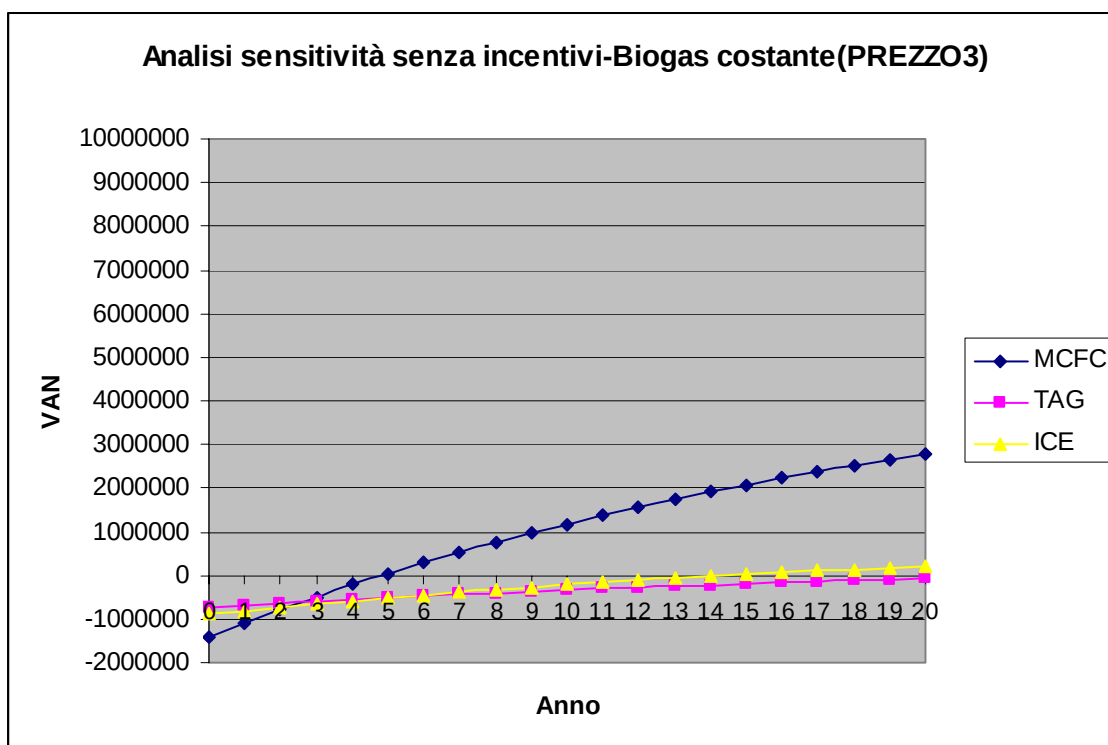


Figura 255 Analisi economica

	Motore a combustione interna			Turbina a gas			Celle a combustibile a carbonati fusi		
<i>Prezzi Energia Termica</i>	0,0662 €/kWt	0,0331 €/kWt	0,0000 €/kWt	0,0662 €/kWt	0,0331 €/kWt	0,0000 €/kWt	0,0662 €/kWt	0,0331 €/kWt	0,0000 €/kWt
PAYBACK (ANNI)	2,5	3	4,3	1,6	2,8	5,7	1,6	2	2,8
VAN(10) k€	1936	1312	688	2776	1528	281	5109	3262	2614
VAN(20) k€	3036	2029	1022	4482	2469	455	8142	6129	4115

TABELLA SCENARIO B 1- BIOMASSA COSTANTE CON INCENTIVI:
Risultati economici ottenibili in base alle ipotesi formulate per lo Scenario B.

	Motore a combustione interna			Turbina a gas			Celle a combustibile a carbonati fusi		
<i>Prezzi Energia Termica</i>	0,0662 €/kWt	0,0331 €/kWt	0,0000 €/kWt	0,0662 €/kWt	0,0331 €/kWt	0,0000 €/kWt	0,0662 €/kWt	0,0331 €/kWt	0,0000 €/kWt
PAYBACK (ANNI)	4	7	17	2,2	4	/	2,2	3	5
VAN(10) k€	900	276	-346	2023	775	-472	3540	2292	1044
VAN(20) k€	2000	993	-12	3792	1715	-297	6573	4559	2545

TABELLA SCENARIO B 1- BIOMASSA COSTANTE SENZA INCENTIVI:

	Motore a combustione interna			Turbina a gas			Celle a combustibile a carbonati fusi		
<i>Prezzi Energia Termica</i>	0,0662 €/kWt	0,0331 €/kWt	0,0000 €/kWt	0,0662 €/kWt	0,0331 €/kWt	0,0000 €/kWt	0,0662 €/kWt	0,0331 €/kWt	0,0000 €/kWt
PAYBACK (ANNI)	2,5	3	4	1,6	2,5	5	1,6	2	2,5
VAN(10) k€	2071	1447	823	2911	1663	415	5244	3996	2749
VAN(20) k€	3253	2247	1240	3253	2686	672	8360	6346	4332

TABELLA SCENARIO B 1- BIOGAS COSTANTE CON INCENTIVI:
Risultati economici ottenibili in base alle ipotesi formulate per lo Scenario B.

	Motore a combustione interna			Turbina a gas			Celle a combustibile a carbonati fusi		
<i>Prezzi Energia Termica</i>	0,0662 €/kWt	0,0331 €/kWt	0,0000 €/kWt	0,0662 €/kWt	0,0331 €/kWt	0,0000 €/kWt	0,0662 €/kWt	0,0331 €/kWt	0,0000 €/kWt
PAYBACK (ANNI)	4	6	14	2	4	/	2,2	3	4,5
VAN(10) k€	1035	411	-212	2157	910	-337	3675	2427	1179
VAN(20) k€	2218	1211	204	3946	1933	-80	6790	4776	2763

TABELLA SCENARIO B 1- BIOGAS COSTANTE SENZA INCENTIVI:
Risultati economici ottenibili in base alle ipotesi formulate per lo Scenario B.

8.8 Considerazioni conclusive

Da quanto esposto nel presente capitolo emerge che la possibilità di sfruttare fonti rinnovabili, come il biogas da digestione anaerobica e da discarica e il bio-syngas da gassificazione di biomasse come combustibile in tecnologie ad alto rendimento per la generazione distribuita di elettricità e calore, permette da un lato un notevole risparmio in termini di energia, e dall'altro di affrontare il problema della diversificazione delle fonti di approvvigionamento.

La tecnologia MCFC ha dimostrato in questo contesto di rispondere bene a questi obiettivi apportando rilevanti benefici energetici, economici ed ambientali nel processo di produzione energetica.

L'indipendenza dell'efficienza delle celle a combustibile a carbonati fusi dalla potenza installata e la loro intrinseca modularità permettono infatti di adattare questa tecnologia ad un gran numero di impianti, di diverse taglie, senza grandi variazioni alla soluzione impiantistica.

Il raggiungimento dell'obiettivo di mercato di abbassare il costo d'installazione permetterebbe di applicare questa tecnologia anche in piccoli impianti, dove altri sistemi di valorizzazione dei biocombustibili non risultano tecnicamente attuabili o convenienti. Un'altra possibilità da tenere in considerazione è l'applicazione delle MCFC in impianti dove esistono altri sistemi di utilizzo del biogas: infatti nelle discariche e presso gli impianti di digestione anaerobica, attualmente, il biogas in eccesso viene smaltito in torcia con conseguente inquinamento e spreco di energia, si potrebbe invece optare per l'applicazione di sistemi di piccola taglia per ottenere ulteriori quantitativi di energia e calore.

Uno studio condotto in America ha dimostrato che un impianto di depurazione che tratta portate pari ad almeno 1314 l/s produce un quantitativo di biogas sufficiente ad alimentare un sistema MCFC da 1 MW [30]: nei soli Stati Uniti potrebbero essere installate 425 MCFC da 1 MW, senza contare gli impianti di minori dimensioni, numericamente più consistenti, dove sono adattabili sistemi di taglia inferiore.

Parallelamente con l'impiego delle celle a combustibile a carbonati fusi si otterrebbe una riduzione elevata delle emissioni inquinanti e dei relativi costi indotti sull'economia, ambiente e sanità pubblica senza trascurare l'importante contributo che lo sfruttamento del biogas comporta per la riduzione dei gas serra. Le attività agricole, in particolare il comparto zootecnico, e le discariche dei rifiuti solidi urbani rappresentano infatti una fonte significativa di emissione di gas serra, in particolare metano, un gas serra 25 volte più dannoso della CO₂; quindi incentivare interventi di captazione del biogas anche attraverso semplici coperture, come nel caso di liquami zootecnici, permette da un lato un contenimento dei gas serra e dall'altro la promozione di una fonte rinnovabile d'energia come suggerito nella strategia europea per una corretta politica ambientale.

L'efficienza di questi sistemi è stata inoltre messa in risalto dall'analisi di sensitività al variare del prezzo di vendita dell'energia termica che ha dimostrato, non solo per le MCFC, come la possibilità di produrre contestualmente energia elettrica e calore apporti dei sostanziali benefici sia in termini di risparmio energetico, sia in termini economici.

La cogenerazione risulta essere un strategia molto importante per gestire i fabbisogni energetici degli utenti, infatti mediante tecnologie cogenerative ad alto rendimento vi è la possibilità di produrre contemporaneamente all'energia elettrica vapore, o acqua calda, o aria calda e nel caso si realizzi la produzione del freddo (Trigenerazione), mediante opportuni scambiatori di calore, sono garantiti ulteriori introiti grazie alla vendita delle frigoriferie.

La produzione di energia in impianti centralizzati di cogenerazione diffusi sul territorio consente, in aggiunta, di evitare perdite di rete che si verificano durante la distribuzione di energia elettrica dai grandi impianti e offre inoltre una maggiore sicurezza del sistema elettrico a livello generale.

L'installazione di centrali di cogenerazione consente, inoltre, una estrema diminuzione delle emissioni inquinanti; un chiaro esempio di come la cogenerazione influisca sul miglioramento della qualità dell'aria è visibile nelle due figure riportate di seguito (fig.256) dove si illustrano la concentrazione dei prodotti di combustione emessi da una centrale di cogenerazione in confronto a quella determinata dalle caldaie autonome.

Le immagini si riferiscono alla città di Cesena dove con un minimo impatto sulle opere civili si è riusciti a realizzare un'importante esempio di uso efficiente dell'energia, grazie alle sinergie fra enti locali e cittadinanza, che ha permesso una riduzione dei costi per gli utenti allacciati alla rete di teleriscaldamento e una riduzione in consumi da fonti primarie.

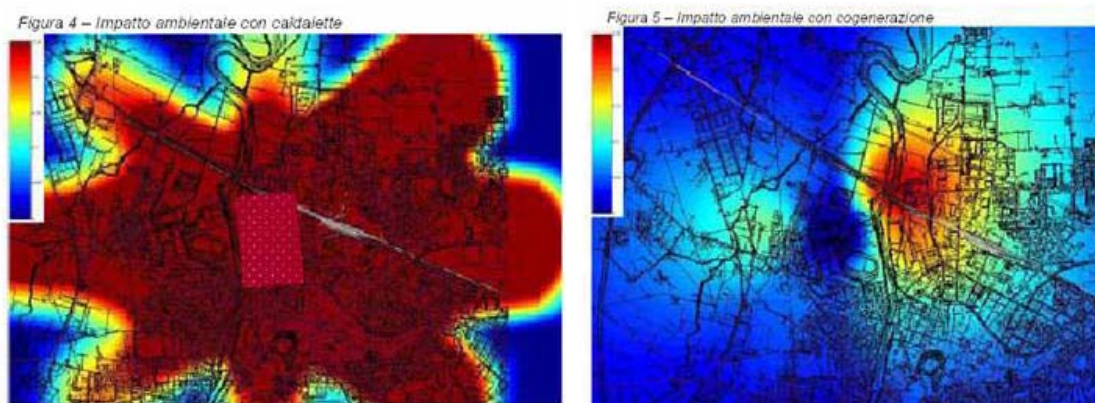


Figura 256: Impatto ambientale con diversi tipi di produzione dell'energia termica.[31]

La tecnologia delle celle a combustibile ad alta temperatura si adatta bene a rispondere ai requisiti necessari per realizzare un sistema cogenerativo, con il vantaggio di poter rispondere anche al fabbisogno di energia elettrica in modo più consistente rispetto alle attuali tecnologie. Esaminando inoltre il suo impatto ambientale ridottissimo, in termini di emissioni da inquinanti ed acustiche, le celle a combustibile possono essere installate in moltissime applicazioni di tipo commerciale, industriale e domestico.

A confermare il grande interesse nato negli ultimi anni verso l'applicazione di questa tecnologia nelle diverse soluzioni impiantistiche, appare utile menzionare alcuni esempi di impianti dimostrativi realizzati negli ultimi anni in diverse parti del mondo al fine di testare e promuovere questa interessante e vantaggiosa alternativa.

Impianti con celle ad acido fosforico da 200 kW alimentati con biogas da digestione anaerobica sono stati realizzati in Germania presso Rodenkirchen, in Giappone presso l'impianto di trattamento delle acque di rifiuto civili di Yokohama presso una fabbrica di birra a Tokyo che utilizza un sistema di trattamento anaerobico per i reflui ad alto carico organico dell'industria.

Negli Stati Uniti numerose sono le applicazioni di questa tecnologia in impianti di trattamento dei reflui civili, come presso il Yonkers WWTP (Waste Water Treatment Plant) a New York, nel Columbia Boulevard WWTP presso Portland, Oregon, nel Deer Island WWTP a Boston, Massachusetts e nel Las Virginies WWTP, California.

Questi primi impianti utilizzano la tecnologia PAFC che si trova a un livello di sviluppo più elevato e sono ormai un prodotto commercialmente disponibile; grazie a queste applicazioni si è aperta la strada per l'impiego delle celle a combustibile a carbonati fusi in numerose tipologie di impianti.

Attualmente esistono impianti dimostrativi operativi ed altri in fase di realizzazione; in Giappone è installata una MCFC da 250 kW presso il Fukuoka WWTP, mentre negli Stati Uniti una cella a combustibile a carbonati fusi della potenza di 250 kW è installata presso il Los Angeles WWTP e nello stato di Washington presso l'impianto di King County, Renton, e in funzione un sistema MCFC da 1 MW (fig 28.6).

Per quanto riguarda altre soluzioni impiantistiche utilizzando la tecnologia MCFC è da annoverare l'impianto di gassificazione di Wabash river energy, INDIANA (USA), che utilizza il syngas prodotto dal processo di gassificazione del carbone, accuratamente depurato per alimentare un sistema di generazione da 2 MW.



Figura 257 : Immagine del sistema MCFC da 1 MW presso l'impianto di depurazione di King County, USA.

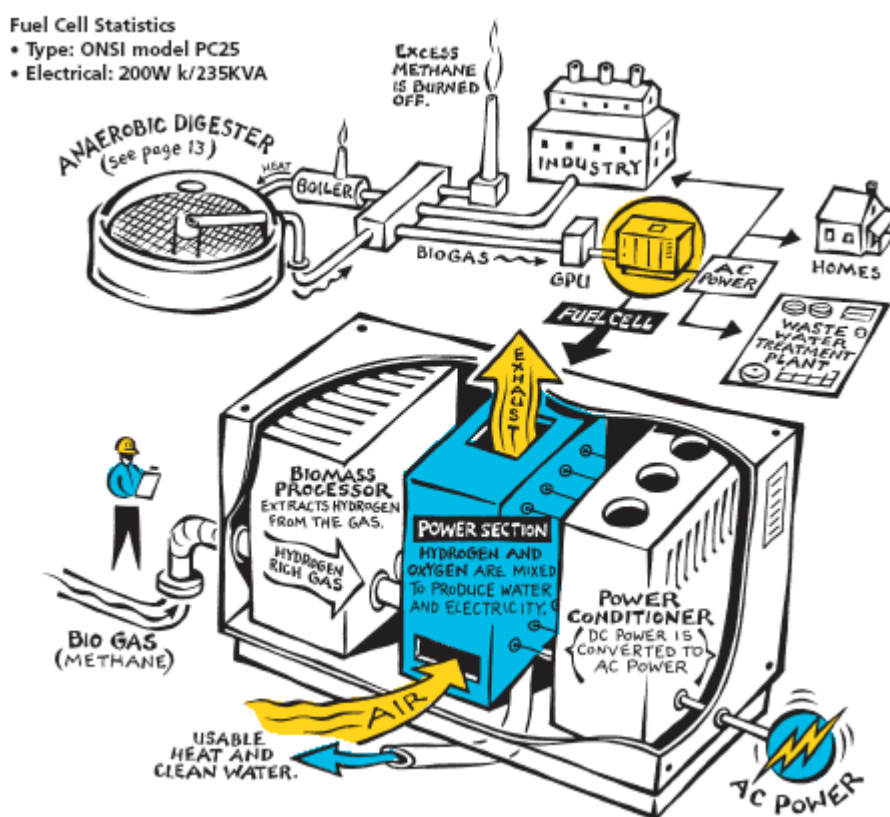


Figura 258: Disegno che schematizza il funzionamento della PAFC presso il Portland WWTP.

CONCLUSIONI

Conclusioni

Lo studio affrontato per lo sviluppo di questa tesi ha dimostrato come l'integrazione tra le celle a combustibile a carbonati fusi e il biogas, prodotto da fonti rinnovabili mediante diverse tecnologie, rappresenti una soluzione molto interessante, sia per incentivare la produzione di biocombustibili, una fonte rinnovabile che si inserisce in modo corretto in una strategia energetica coerente, sia per stimolare l'utilizzo di una nuova e promettente tecnologia come le celle a combustibile promossa nei più recenti programmi energetici a livello mondiale.

La sinergia emersa dall'uso di questa tecnologia con i biofuels è risultata essere la migliore alternativa in assoluto rispetto a quelle attualmente adoperate per una valorizzazione energetica di fonti rinnovabili come il biogas e bio-syngas: il confronto tecnico-economico ha messo in risalto l'enorme potenzialità di una tecnologia, le celle a combustibile, che, oltre a rispettare i vincoli imposti per un razionale sviluppo sostenibile in termini di risparmio delle risorse energetiche, diversificazione delle fonti e contenimento delle emissioni inquinanti, mira a diventare la soluzione del futuro imminente per produrre energia elettrica e calore in applicazioni stazionarie distribuite sul territorio.

Lo scopo del lavoro svolto è stato appunto quello di investigare un settore che presenta una possibilità di espansione molto elevata, infatti le caratteristiche di grande flessibilità nell'uso di combustibili e gli elevati rendimenti, indipendenti dalla potenza nominale dei moduli impiegati e dalla taglia dell'impianto, rendono possibile l'installazione di celle a combustibile anche nei piccoli impianti (dove oggi lo sfruttamento del biogas non sarebbe tecnicamente attuabile o economicamente vantaggioso) o laddove sono già presenti altri sistemi di utilizzo del biogas consentendo così una riduzione del gas-flaring e delle relative emissioni di gas serra in atmosfera.

Parallelamente, il processo di digestione anaerobica è risultato essere il trattamento più utilizzato, a livello mondiale, per la stabilizzazione della materia organica putrescibile derivante sia da impianti di trattamento dei reflui civili e industriali, con una diffusione in netta crescita, sia da impianti di trattamento della frazione organica dei rifiuti e dei liquami zootecnici. Soprattutto quest'ultimo

settore ha dimostrato di avere i requisiti per un facile recupero energetico del biogas grazie all'utilizzo di economiche soluzioni impiantistiche.

Ugualmente lo sviluppo e l'affinamento di processi come la gassificazione dimostrano che la ricerca nel campo tecnologico permette di migliorare la produzione di un gas combustibile, il bio-syngas, che presenta il vantaggio di derivare direttamente dalla biomassa e permette quindi di non contribuire all'aumento del livello di CO₂ nell'atmosfera; infatti la quantità di anidride carbonica rilasciata durante la gassificazione risulta essere equivalente a quella assorbita durante la crescita della biomassa stessa.

Questi presupposti non possono far altro che identificare nelle fonti energetiche rinnovabili una soluzione ottimale per attenuare gli effetti del cambiamento climatico provocati da un uso vorace dei combustibili fossili.

Dallo studio è anche apparso come la diffusione di sistemi con celle a combustibile è attualmente penalizzata da costi di produzione elevati e dalla necessità di perfezionamenti tecnologici, ma si registra un interesse crescente da parte del mercato verso l'uso di MCFC grazie alla loro maggiore tolleranza verso le impurità e alle loro caratteristiche intrinseche che gli permettono un sempre più ampio ricorso a combustibili "poveri".

I risultati dell'analisi economica hanno evidenziato come il costo obiettivo delle celle a combustibile a carbonati fusi risulti essere moderatamente competitivo già a valori di 1800 €/kW installato, ma se si raggiunge il target di mercato di 1400 €/kW (il costo può ulteriormente diminuire in futuro grazie alla costante ricerca tecnologia in questo settore) la tecnologia delle MCFC consente di ottenere attualizzazioni del capitale investito in tempi minori rispetto alle altre tecnologie considerate, senza dimenticare che gli introiti nell'arco di vita dell'impianto con celle a combustibile a carbonati fusi risultano essere di gran lunga maggiori, questo grazie all'elevata efficienza elettrica che consente flussi di cassa nettamente maggiori. Il vantaggio di un impianto adoperante questa tecnologia ad alto rendimento, che permette di superare i noti vincoli imposti dal secondo principio della termodinamica (Ciclo di Carnot), è appunto quello di ricavare ingenti guadagni non solo dalla vendita del calore, come accade prettamente per la la turbina a gas, ma anche dalla vendita dell'energia elettrica grazie ad efficienze elettriche del 50%.

L'analisi di sensitività al variare del prezzo dell'energia termica ha dimostrato infatti come un sistema di celle a combustibile, presente sul mercato al costo di 1400 €/kW, superi nettamente le prestazioni economiche ottenibili con sistemi di generazione tradizionale che sostengono l'economia dell'impianto grazie principalmente alla vendita del calore.

Infine un'importante considerazione riguarda l'attuale sfida energetica intrapresa nei paesi più sviluppati per creare la nuova piattaforma energetica basata sull'idrogeno, un vettore energetico dalla grande potenzialità.

Molti osservatori sono convinti che i combustibili fossili potranno soddisfare i crescenti bisogni della popolazione mondiale solo per i prossimi cinquant'anni, e proprio questo, a parere di molti, sembra essere uno dei motivi delle tensioni instauratesi fra Occidente e Medio oriente che non potranno che aumentare man mano che al crescere della domanda si avrà un'offerta minore (raggiungimento del picco di produzione e/o incrocio fra domanda e offerta). E' a questo punto che sarà necessario che il nuovo regime energetico basato sull'idrogeno, che si sta affacciando nella nostra società, sostituisca il "vuoto" lasciato dalle fonti fossili; l'*idrogeno*, nome di etimo greco (ὕδωρ γεννάω= acqua genero), utilizzato nelle celle a combustibile può essere quindi un formidabile strumento non solo per porre fine alla dipendenza dal petrolio, con tutte le conseguenze geopolitiche che questo comporta, ma anche per istituire il primo regime energetico veramente democratico nella storia dell'umanità.

Bibliografia

- [1] Ronchetti M., Iacobazzi A., *“CELLE A COMBUSTIBILE – Stato di sviluppo e prospettive della tecnologia”*, ENEA Ente per le Nuove tecnologie, l'Energia e l'Ambiente, 2002;
- [2] Lunghi P., Bove R., *“Celle a combustibile per la produzione di energia elettrica: Stato dell'arte e possibili applicazioni”*. Dipartimento di Ingegneria Industriale, Università degli Studi di Perugia.
- [3] Noro M., *“Celle a combustibile. Tecnologia e possibilità applicative”*, Dario Flaccovio Editore, 2003.
- [4] Silvestroni P., *“Fondamenti di chimica”*, CEA-Zanichelli.
- [5] *“Fuel Cell Handbook”*, Sixth Edition, DOE/NETL - U.S. Department of Energy, 2002;
- [6] Lunghi P., *“Produzione di energia elettrica tramite celle a combustibile e impianti ibridi avanzati: analisi dell'utilizzo di combustibili tradizionali e a basso potere calorifico quali gas di discarica o da gassificazione dei rifiuti”*, Tesi di Dottorato, Università degli Studi di Perugia, Anno Accademico 2000-2001;
- [7] Cerluini E., *“Celle a combustibile a carbonate fusi operanti con biogas da digestione anaerobica: Implicazioni impiantistiche ed indagini sperimentali”*, Tesi di Laurea, Università degli Studi di Roma “La Sapienza”, Anno Accademico 2002-2003;
- [8] Lutazi A., *“Sviluppo di un banco prova per monocella a combustibile e sistema di reformer”*, Tesi di Laurea, Università degli Studi di Perugia, Anno Accademico 2000-2001;
- [9] W.E.M. Hughes, E.D. Larson, *“Effect of fuel moisture content on biomass-IGCC performance”*, Paper, Center for Energy and Environmental Studies, Princeton University, 1998;
- [10] Kawase M., Mugikura Y., Watanabe T., Hiraga Y., Ujihara T., *“Effects of NH_3 and NO_x on the performance of MCFCs”*, Journal of Power Sources 104, 2002, pp. 265-271;

- [11] Micheli M., *“Applicazione di reforming e recupero energetico in celle a combustibile a carbonati fusi su biogas da discarica”*, Tesi di Laurea, Università degli Studi di Roma La Sapienza, Anno Accademico 2002-2003;
- [12] Galea M., *“Confronto con l’analisi multicriteria tra celle a combustibile e tecnologie tradizionali nell’utilizzo del biogas da discarica”* Tesi di Laurea, Università degli Studi di Pisa, Anno Accademico 2001-2002;
- [13] Metcalf & Eddie Inc., *“Wastewater Engineering, treatment, disposal and reuse”*, International Edition, Third Edition, McGraw-Hill Inc., New York, 1991;
- [14] *“Rapporto Energia e Ambiente 2003”*, ENEA, Unità di Agenzia per lo Sviluppo sostenibile, Advisor;
- [15] Reith J.H. , Wijffels R.H. , Barten H., *“Bio-methane & Bio-hydrogen: Status and perspectives of biological methane and hydrogen production”*, Netherlands Agency for Energy and the Environment (NOVEM), 2003;
- [16] Piccinini S. , *“Buone prospettive per il biogas da residui agrozootecnici”* , Articolo tratto da *“L’informatore Agrario”*, N°1 2-8 gennaio 2004, pag 27-31;
- [17] Masotti L., *“Depurazione delle acque”-Tecniche ed impianti per il trattamento delle acque di rifiuto”*, Ed. Calderoni;
- [18] Martelli F., *“La gassificazione termica delle biomasse e delle materie prime secondarie”*, Dispense corso di Macchine, Dipartimento di Energetica, Università di Firenze;
- [19] Casalegno A., De Lorenzo L., *“Studi di un sistema energetico a combustibile a carbonati fusi alimentato con gas di sintesi da biomassa”*, Tesi di Laurea, Politecnico di Milano, Anno Accademico 2001-2002;
- [20] Fagioli M., *“Studio sperimentale delle applicazioni di gas a basso potere calorifico in celle a combustibile a carbonati fusi”*, Tesi di Laurea, Università degli Studi di Perugia, Anno Accademico 2002-2003;
- [21] Pignatelli V., Scoditti E., *“Biocombustibili da scarti e residui agroindustriali: Situazione e prospettive in Italia”*, Convegno Eni-Tecnologie *“Tecnologie sostenibili per la tutela dell’ambiente”*, Roma, 25 Febbraio 2004;

- [22] IEA Bioenergy, *“Biogas upgrading and utilization”*, Task 24: Energy from biological conversion of organic waste;
- [23] Spiegel R.J., Thorneloe S.A., Trocciola J.C., Preston J.L., *“Fuel cell operation on anaerobic digester gas: conceptual design and assessment”*, Waste Management, 19, 1999, pp.389-399;
- [24] Lunghi P., Bove R., *“Confronto tra le attuali e le future tecnologie per la produzione di energia da landfills gas”*, Dipartimento di Ingegneria Industriale, Università degli Studi di Perugia;
- [25] Netherlands Agency for Energy and the Environment (NOVEM), *“Guidebook on landfill gas extraction and utilization”*, 1997;
- [26] Sito web: <http://esola.cat.com> (Solar turbines)
- [27] Lozza G., *“Turbine a gas e cicli combinati”*, Dipartimento di Energetica Politecnico di Milano, ED. Progetto Leonardo.
- [28] Colais G., *“Mercato dei certificate verdi: dalla nascita alla realizzazione”*, GRTN (Gestore Rete Trasmissione Nazionale),2003;
- [29] Pittman D., Long D.W., Brady R.J., Rowan J.M., *“Examining digester gas utilizations”*, Articolo rivista “Biosolids”, Marzo-Aprile 2003, pp 8-13;
- [30] Bush G., Scroppo J.A., Laurens R.M., Reynolds D., *“Molten carbonate fuel cells operating on digester gas”*, Fuel Cells Bulletin 8, 1999, pp. 5-9;
- [31] Di Santo D., *“La cogenerazione diffusa e gli utenti finali: rapporti con gli operatori del settore e casi di successo”*, FIRE (Federazione Italiana per l’uso Razionale dell’Energia).
- [32] RIFKIN J., Economia all’idrogeno, Ed. Mondadori, 2002
- [33] TILLMETZ W., Hydrogen & Fuel Cells: the way to a sustainable energy future, reduced dependence on oil, and increased energy security? Is Europe competing and what more should be done?, World Fuel Cell Council, 19 April 2005
- [34] Ambiente Hi Tech- Rivista mensile -Edizioni Pubblindustria Anno 2005 2004, n...
- [35] Ministero dell’Ambiente e della Tutela del Territorio, Le Biomasse per l’Energia e l’Ambiente, Rapporto 2003, ITABIA

- [36] RICICLO DEI REFLUI DEL SISTEMA AGRICOLO-INDUSTRIALE, Programma esecutivo e riassunti attività svolte; CNR, MURST, Roma, 2000
- [37] BARTOLELLI V., L'agricoltura come soluzione per la produzione di energie rinnovabili, Convegno Alleanza per il Clima, ITABIA Italian Biomass Association Roma, 9 giugno 2005
- [38] BALSAM J., Anaerobic Digestion of Animal Wastes: factor to consider-Farm Technical Note, NCAT Agricultural Energy Specialist, October 2002- www.attra.ncat.org/attra-pub/anaerobic.html
- [39] R. L. DROSTE, L. MASSE, D. LU, D.I. MASS, Effect of antibiotics on psychrophilic anaerobic digestion of swine manure slurry in sequencing batch reactors, Bioresource Technology, Vol 75, Issue 3, Dicembre 2000, pp 205-211
- [40] POWERS W.J.; VAN HORN H. H. ,Dietary Influence on Manure Nutrient Excretions and Odor Generation Potential, Written for Presentation at the International Symposium on Animal, Agricultural, and Food Processing Wastes 2000 Conference, Des Moines, Iowa; October 9-11, 2000, pp. 305-313
- [41] KRAMER J. M., Agricultural biogas Casebook , 2002, Great Lakes Regional Biomass Energy Program Council of Great Lakes Governors
- [42] METCALF & EDDIE, Inc., "Wastewater Engineering, treatment and reuse", Fourth Edition, McGraw-Hill, New York, 2003
- [43] SCHIMDT D., Anaerobic digestion Overview, University of Minnesota, Departement of Biosystems and Agricultural Engineering
- [44] MWPS-18 Livestock waste facilities handbook
- [45] I Georgofili, Quaderni 99-IV, Valorizzazione energetica delle biomasse agroforestali, 2000, Studio Editoriale Fiorentino
- [46] ASAE D 384.1. 1990. American Society of Agricultural Engineers. ASAE Standards
- [47] DI BLASI C. , TANZI V. , LANZETTA M. , A study on the production of agricultural residues in Italy, Biomass and Bioenergy, 12, 1997, pp 321-331

- [48] KAPARAJU P. , RINTALA J. ;Anaerobic co-digestion of potato tuber and its industrial by-products with pig manure, Resources,Conservation and Recycling, 43, 2005, pp 175-188
- [49] BURKE D. A., Options for Recovering Beneficial Products From Dairy Manure, Dairy Waste Anaerobic Digestion Handbook, June 2001- Environmental Energy Company 6007 Hill Street Olympia, WA 98516
- [50] KARAKASHEV D., BATSTONE D. J., ANGELIDAKI I., Influence of Environmental Conditions on Methanogenic Composition in Anaerobic Biogas Reactor, Applied and Environmental Microbiology, Jan. 2005, pp 331.338
- [51] CECCHI F., BATTISTONI P., PAVAN P., BOLZONELLA D., INNOCENTI L.,Digestione anaerobica della frazione organica dei rifiuti solidi,Aspetti fondamentali, progettuali, gestionali, di impatto ambientale ed integrazione con la depurazione delle acque reflue, APAT Linee Guida 13/2005
- [52] MACKIE R.I., BRYANT M.P., Metabolic Activity of Fatty Acid-Oxidizing Bacteria an the Contribution of Acetate, Propionate, Butyrate, and CO₂ to Methanogenesis in Cattle waste at 40 and 60°C,Applied and Environmental Microbiology, June 1981, pp 1363-1373
- [53] HULSHOFF POL L.W., LENS P.N., STAMS A.J.M, LETINGA G, Anaerobic treatment of sulphate rich wastewaters, Biodegradation, vol 9, pp. 213-224, 1998
- [54] HICKEY R.F., WU W.M., ZEIKUS J.G., Characterization of Metabolic Performance of Methanogenic Granules Treating Brewery Wastewater: role of sulphate reducing bacteria, Applied and Environmental Microbiology, vol 57, 12, pp 3438-3449, 1991
- [55] KHANAL S.K., HUANG J.C., Effect of high influent sulphate on anaerobic wastewater treatment, Water Environmental Resources, 77, pp 3037- 3046, 2005
- [56] HARDY J.A, BOWN J.L., Sulfate reducing bacteria, their contribution to the corrosion process, Corrosion, vol 40, 12, pp650-654, 1984
- [57] KHANAL S.K., HUANG J.C., ORP-based oxygenation for sulphide control in anaerobic treatment of high sulphate wastewater, Water Research, vol 37, 9, pp 2053-2062, 2003

- [58] RONCHETTI M., IACOBACCI A., CELLE A COMBUSTIBILE – Stato di sviluppo e prospettive della tecnologia, ENEA Ente per le Nuove tecnologie, l'Energia e l'Ambiente, 2002
- [59] AICHER T., Methane and Ethanol Reforming, HUT, Fraunhofer Institute for Solar Energy Systems, 2005 [www.termo.hut.fi/Ene-39/006/hand-outs.pdf]
- [60] MICHELI M., Applicazione di reforming e recupero energetico in celle a combustibile a carbonati fusi su biogas da discarica, Tesi di Laurea Università La Sapienza, 2003
- [61] “Fuel Cell Handbook”, Sixth Edition, NETL - U.S. Department of Energy, 2002
- [62] TCHOBANOGLOUS G., THEISEN H., VIGIL S., INTEGRATED SOLID MANAGEMENT, Engineering Principles and Management, Issues, 1993, Mc Graw-Hill Inc.
- [63] MASOTTI L., Depurazione delle acque, tecniche ed impianti per il trattamento delle acque di rifiuto, 2002, Ed. Calderini
- [64] GHALY A. E., A comparative study of anaerobic digestion of acid cheese whey and dairy manure in a two stage reactor, Agricultural Engineering Department, Technical University of Nova Scotia, Canada
- [65] KARIM K., HOFFMANN R., KLASSON K. T., AL-DAHMAN M. H., Anaerobic digestion of animal waste: effect of mode of mixing, CREL, Washington University, USDA-ARS, New Orleans
- [66] POLANCO-FDZ F., POLANCO-FDZ M., FERNANDEZ N., URUENA M.A., New process for simultaneous removal of nitrogen and sulphur under anaerobic conditions, Water Resources, Vol 35, 4, pp.1111-1114, 2001
- [67] BOSIO B., ARATO E., COSTA P., Simulation tools in the development of fuel cell power plant fed with biomass derived fuels, D.I.A.M., Genova
- [68] CONTE I., Progetto di revisione e ottimizzazione del sistema di estrazione forzata del biogas con potenziamento della centrale di recupero energetico, 1999, Archivio Azienda Multiservizi Igiene Ambientale Torino
- [69] PICCININI, Digestione anaerobica: il recupero di Biogas dai liquami zootecnici ed altre biomasse

- [70]** VISMARA R., Depurazione biologica, teoria e processi, Hoepli editore, Milano 1998
- [71]** LUNGHI P., UBERTINI S., An effective and reliable method for single fuel cells experimental testing and results comparison: test parameterisation and procedure definition, Proceedings World Renewable Energy Congress VII & Expo Cologne Congress Centre, Cologne, Germany, 2002
- [72]** PICCININI S., CHIERICI F., Sistemi integrati anaerobici/aerobici di trattamento dei rifiuti organici ed altre biomasse, Atti dei seminari Ricicla 01, Rimini, 2001
- [73]** ACCETTOLA F., Siloxane removal from biogas, 3th BFCNet Workshop, Steyr, 2005
- [74]** LUNGHI, Definition, analysis, optimization and sperimentation of components systems and plants for renewable gases use in fuel cells, Dipartimento di Ingegneria Industriale, Università di Perugia
- [75]** Manure Management Program, Feasibility of Fuel Cells for Biogas Energy Conversion on Dairy Farms, Cornell University
- [76]** Indagine ISTAT condotta sugli impianti di depurazione delle acque reflue urbane in Italia nell'anno 1999, diffusa nell'ultima relazione aggiornata al gennaio 2004
- [77]** Biomasse per l'energia, guida per progettisti, impiantisti e utilizzatori, ed. ISES, 2004
- [78]** PAVONI F., Le celle a combustibile a carbonati fusi come risorsa per incentivare la produzione e la valorizzazione energetica del biogas, Tesi di Laurea, Università la Sapienza, Roma, 2003-2004
- [79]** CERLUINI BUCCARELLA M., Celle a combustibile alimentate con biogas: aspetti tecnici ed economici, Tesi di Laurea, Università La Sapienza, Roma, 2004
- [80]** CIGIOTTI V., Relazione del "Comitato per la vigilanza sull'uso delle risorse idriche" sullo stato dei servizi idrici, anno 2002, diffusa nell'ultima relazione aggiornata a maggio 2003
- [81]** Rapporto sulla depurazione delle acque interne del Ministero dell'Ambiente, anno 2001
- [82]** PICCININI, Biogas, produzione e prospettive in Italia, 2004

- [83]** REITH J.H. , WIJFFELS R.H. , BARTEN H., Bio-methane & Bio-hydrogen: Status and perspectives of biological methane and hydrogen production, Netherlands Agency for Energy and the Environment (NOVEM), 2003
- [84]** ISTAT, La consistenza degli allevamenti bovini e suini, Giugno 2004
- [85]** Piano nazionale per la riduzione delle emissioni di gas responsabili dell'effetto serra - 2003-2010, Ministero dell'Ambiente e Tutela del Territorio; Ministero dell'Economia e delle Finanze
- [86]** Directorate-General for Research European Commission, Strengths, Weaknesses, Opportunities and Threats in Energy Research
- [87]** U.DESIDERI, P.LUNGHI, R.BURZACCA, State of the art about the effect of impurities on MCFC's and pointing out of additional research for alternative fuel utilization, Università degli Studi di Perugia (Dip.di Ingegneria Industriale)
- [88]** F.MARTELLI, La gassificazione termica delle biomasse e delle materie prime secondarie, Università di Firenze
- [89]** IEA Bioenergy, Biogas upgrading and utilization, Task 24: Energy from biological conversion of organic waste
- [90]** ANDERSON S., TOOZE D., Hydrogen fuel cells: a solution for utilizing waste methane at Columbia Boulevard Wastewater Treatment Plant, Portland Energy Office, USA, 1999
- [91]** Toward a Renewable Power Supply: The Use of Bio-based Fuels in Stationary Fuel Cells, Xenergy, USA, 2002
- [92]** RODRIGUES A. , ARROYA L. , FLOR A. , ROCHA C. , CAPELA I. , Impact of organic fraction of MSW on anerobic co-digestion of biological sludge and cattle manure, Proceedings Sardinia 2005, 10 th International Waste Management and Landfill Symposium, Cagliari, Ottobre 2005
- [93]** Sito internet: Netherlands Agency for Energy and the Environment (NOVEM), Guidebook on landfill gas extraction and utilization, 1997
- [94]** IEA, Implementing Agreement Advanced Fuel Cell, Annex IX, Fuel Cell for Stationary Applications, Final report, September 1998
- [95]** Sito internet :www.parmigiano-reggiano .it, Regolamento alimentazione bovine

Siti Web consultati:

- www.ansaldofuelcells.com
 - www.fuelcells.org
 - www.fuelcelltoday.com
 - www.dnr.metrock.gov/wtd/fuelcell/index/htm
 - www.netl.doe.gov
 - www.enel.it
 - www.bcfnet.info
 - www.hyweb.de/gazette-e
 - www.crpa.it
 - www.woodgas.com
 - www.mtu-friedrichshafen.com
 - www.blulaboratori.org
 - www.enea.it
 - [Sito internet: U.S. EPA Agstar Program‘Documents & Tools’](#)
 - [Sito internet: www.fuelcells.org](http://www.fuelcells.org) (Fuel Cells 2000)
 - [Sito internet: www.cleanrivers-pdx.org](http://www.cleanrivers-pdx.org) (Environmental Services City of Portland)
 - [Sito internet: Centre for renewable energy sources C.R.E.S., Microturbines and their application in bio-energy, 2004](#)
 - [Sito Web: www.fce.com](http://www.fce.com) (Fuel Cell Energy Inc.)
 - [Sito Web: europa.eu.int / comm /eurostat](http://europa.eu.int/comm/eurostat) (Eurostat)
 - [Sito internet: www.depurgest.191.it](http://www.depurgest.191.it) (Depurgest S.c.a.r.l.)
 - [Sito internet: www.ansaldofuelcells.com](http://www.ansaldofuelcells.com) (Ansaldo Fuel Cells S.p.A.)
 - [Sito internet: www.netl.doe.gov](http://www.netl.doe.gov) (NETL, National Energy Technology Laboratory - U.S. Department of Energy)
 - [Sito internet: www.Fuel Cell Today.com](http://www.FuelCellToday.com)
-

Andrea