

QUADERNO N. 2

IMPIANTI BIOGAS GUIDA TECNICA

LA BIOLOGIA DEGLI IMPIANTI

Agosto 2011

Rev. 1.01

Dr. F. Appendino

1 INTRODUZIONE ALLA DIGESTIONE ANAEROBICA

La digestione anaerobica è un processo biologico che in assenza di ossigeno trasforma la sostanza organica in **biogas**, cioè una miscela costituita principalmente da metano e anidride carbonica.

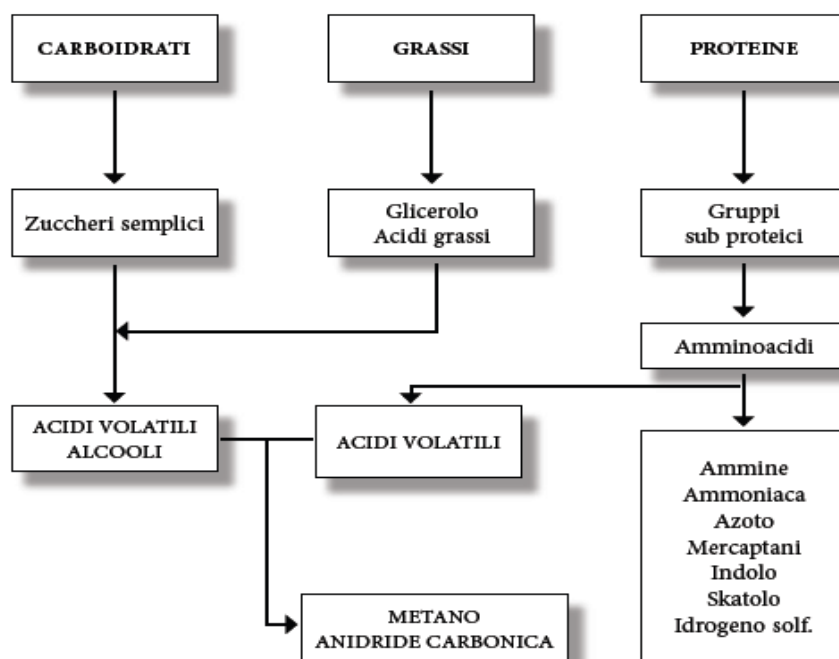
L'azione di decomposizione avviene in due fasi, la prima ad opera di diversi gruppi di microrganismi in grado di trasformare la sostanza organica essenzialmente in acido acetico, anidride carbonica ed idrogeno; successivamente questi composti intermedi vengono trasformati in metano e anidride carbonica dai microrganismi metanigeni.

Il vantaggio del processo è che partendo da materia organica si ottiene energia rinnovabile sotto forma di un gas combustibile ad elevato potere calorifico. Il limite è dato invece dal fatto che i microrganismi anaerobi presentano basse velocità di crescita e di reazione, ciò significa che per ottenere buoni risultati l'ambiente di reazione deve essere mantenuto il più possibile in condizioni ottimali.

La presenza di gruppi di microrganismi diversi porta a cercare un compromesso tra le diverse esigenze di crescita e sviluppo, pertanto l'ambiente di reazione, definito solitamente reattore anaerobico, deve avere un pH intorno a 7-7,5, mentre la temperatura ottimale di processo è di circa 40°C se si opera con i batteri mesofili, o di circa 55°C se si utilizzano i batteri termofili; con impiantistica di tipo semplificato è possibile operare anche in psicrofilia, cioè con una temperatura compresa tra 10 e 25°C.

In *figura 1* viene illustrato schematicamente il processo di digestione anaerobica.

Figura 1 - Schema di decomposizione anaerobica delle sostanze organiche durante la digestione. Composti polimerici ad alto peso molecolare, carboidrati, grassi e proteine vengono frammentati in sostanze più semplici, quali zuccheri, glicerolo, acidi grassi e amminoacidi.



2 IL BIOGAS

Il biogas è una miscela composta da metano, in genere pari al 55-75% quando è ottenuto con gli effluenti zootecnici, da anidride carbonica, tracce di idrogeno solforato e umidità elevata, derivante dalla degradazione in ambiente anaerobico (assenza di ossigeno) della sostanza organica. Con 1 m³ di biogas è possibile produrre mediamente 1,8-2 kWh di energia elettrica e 2-3 kWh di energia termica.

La digestione anaerobica per il trattamento delle biomasse organiche trova applicazione negli allevamenti zootecnici perché:

- accelera il processo di stabilizzazione dei liquami destinati allo stoccaggio e al successivo utilizzo agronomico;
- permette un buon abbattimento degli odori e delle emissioni di metano (gas serra) e di ammoniaca.

I substrati organici che possono essere sottoposti al processo di digestione anaerobica sono numerosi e assai differenti fra loro. Nella tabella di seguito vengono le rese medie in biogas di alcune delle principali matrici impiegate negli impianti a digestione anaerobica.

Rese in biogas dei diversi substrati organici	
Materiali	m ³ per tonnellata di solidi volatili
Deiezioni animali (suini, bovini, avi-cunicoli)	200 - 500
Residui colturali (paglia, colletti barbabietole, ecc.)	350 - 400
Scarti organici agroindustria (siero, scarti vegetali, lieviti, fanghi e reflui di distillerie, birerie e cantine, ecc.)	400 - 800
Scarti organici macellazione (grassi, contenuto stomacale e intestinale, sangue, fanghi di flottazione, ecc.)	550 - 1.000
Fanghi di depurazione	250 - 350
Frazione organica rifiuti urbani	400 - 600
Culture energetiche (mais, sorgo zuccherino, erba, ecc.)	550 - 750

3 MICROBIOLOGIA E CONDIZIONI OTTIMALI DI PROCESSO

Affinché il processo di digestione abbia luogo è necessaria l'azione di diversi gruppi di microrganismi in grado di trasformare la sostanza organica in composti intermedi, principalmente acido acetico, anidride carbonica e idrogeno. Queste molecole sono poi utilizzate dai microrganismi metanigeni, che concludono il processo producendo il metano.

I Batteri Metanigeni sono un gruppo specifico che rappresenta l'anello finale della catena di degradazione della materia organica; essi sono in grado di utilizzare solo un ristretto gruppo di substrati per produrre metano, e cioè: acetati, formiati, miscele di idrogeno e anidride carbonica. I materiali di partenza contenuti nei residui organici sono polimeri complessi come la cellulosa, l'amido, i grassi e le proteine non assimilabili direttamente dai batteri metanigeni. Occorrono allora altri microrganismi fermentativi che iniziano la degradazione del substrato. Un primo gruppo di questi microrganismi (clostridine, streptococchi, batteri, enterici) trasforma i polimeri dell'amido, della cellulosa, dei grassi, delle proteine, in acidi organici, alcoli, acqua e anidride carbonica.

Un secondo gruppo converte gli acidi grassi a lunga catena e gli alcoli in acido acetico, idrogeno e anidride carbonica: queste reazioni sono endotermiche e sono associate alla riduzione esotermica dell'Anidride carbonica a metano.

L'individuazione dei molteplici fattori che intervengono nel processo di digestione anaerobica e che consentono di controllarne l'efficienza, ossia omogeneizzazione, carico, temperatura, umidità, tempo di ritenzione dei solidi, disponibilità e mixer di elementi nutritivi e capacità tamponante, sono gli elementi fondamentali per il buon funzionamento degli impianti di biogas.

Infatti sappiamo che nel primo stadio della digestione anaerobica un gruppo di batteri facoltativi e anaerobi, denominati 'acidogeni' attaccano i substrati organici complessi trasformandoli in sostanze più semplici solubili. I prodotti finali di questo stadio sono essenzialmente acidi volatili a corta catena. Nel secondo stadio gli acidi grassi a corta catena vengono attaccati da un gruppo di batteri strettamente anaerobici, denominati "metanobatteri", e sono convertiti in metano e anidride carbonica. Il metano prodotto, essendo insolubile nel materiale organico, fuoriesce dal sistema e viene raccolto ed utilizzato come combustibile e conseguente Cogenerazione di Energia Elettrica e Termica.

Nel secondo stadio avviene la stabilizzazione del materiale organico attraverso la rimozione dell'ossigeno.

Studi con isotopi marcati hanno indicato che la maggior parte del metano e del CO₂ si forma attraverso una scissione diretta dell'acido acetico, mentre la restante quota di metano si forma per riduzione del CO₂.

Eventuali tracce di H₂S vengono estromesse dall'impianto di lavaggio e deumidificazione del Biogas mediante trattamento di desolfurazione.

Il processo di degradazione della sostanza organica in assenza di ossigeno, propriamente definito FERMENTAZIONE, avviene in ambiente liquido e si può schematizzare in quattro fasi:

1. Idrolisi

- degradazione dei Polimeri in Monomeri
- trasformazione della Cellulosa in Glucosio e Cellobiosio

2. Acidogenesi o fermentazione

- trasformazione dei Monomeri in H₂O, CO₂, NH₃, Etanolo ed Acidi Grassi Volatili

3. Acetogenesi

- trasformazione degli Alcoli, degli Acidi Grassi Volatili in Acetati, H₂, CO₂

4. Metanogenesi

- i Batteri Metanigeni trasformano Acetati, H₂, CO₂, CH₄ mediante le seguenti reazioni:

A. Riduzione della CO₂: ca. 30% - ($\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$)

B. Decarbossilazione dell'Acido Acetico: c.a. 70% - ($\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{CO}_3$)

L'ambiente di reazione, definito solitamente reattore anaerobico, deve quindi risultare da un compromesso tra le esigenze dei singoli gruppi microbici, per consentirne una crescita equilibrata. Il pH ottimale è intorno a 7-7,5, mentre la temperatura ottimale di processo è intorno ai 44 °C, se si opera con i batteri mesofili, o di circa 55 °C, se si utilizzano i batteri termofili

I microrganismi anaerobi presentano basse velocità di crescita e di reazione e quindi occorre mantenere ottimali, per quanto possibile, le condizioni dell'ambiente di reazione. Nonostante questi accorgimenti, i tempi di processo sono relativamente lunghi se confrontati con quelli di altri processi biologici, tuttavia il vantaggio della digestione anaerobica è che la materia organica complessa viene convertita in metano e anidride carbonica e quindi porta alla produzione finale di una fonte rinnovabile di energia sotto forma di un gas combustibile a elevato potere calorifico.

4 I FATTORI CHE RENDONO OTTIMALE LA RAZIONE DEL DIGESTORE

4.1 CONTROLLI DI PROCESSO

L'alimentazione del digestore anaerobico è il fattore primario di successo della digestione anaerobica e il presupposto per la riuscita economica dell'impresa. Nel presente articolo vengono esposti gli strumenti per valutare la produttività di biomasse eterogenee, forniti esempi di valutazioni economiche sulla produzione unitaria di biogas e commenti sui parametri chimici che determinano la riuscita biologica della trasformazione (controllo di processo) e, infine, verranno dati gli strumenti per valutare l'efficienza del processo nel suo complesso (bilanci di massa).

I parametri chimici indispensabili per valutare una biomassa e formulare una razione equilibrata e produttiva sono: il contenuto di solidi totali, il contenuto di solidi volatili e carbonio, il contenuto di azoto e il rapporto C/N (carbonio/azoto), il contenuto di fosforo e potassio, la produttività potenziale di biogas.

- Il **contenuto di sostanza secca** indica quanto è concentrato il materiale introdotto nel digestore. Per i sistemi Cstr (digestori completamente miscelati), i più diffusi in ambiente agricolo, il contenuto di sostanza secca all'interno del digestore deve essere inferiore al 10%.

- Il **contenuto di solidi volatili** indica la quantità di sostanza organica contenuta nella biomassa e potenzialmente trasformabile in biogas. Generalmente le colture energetiche hanno contenuti di solidi volatili superiori al 90% della sostanza secca totale, mentre materiali predigeriti, quali ad esempio i liquami zootecnici

maturati e i fanghi di depurazione, hanno un contenuto variabile tra il 60 e il 70%. Il carbonio rappresenta una parte di tutta la sostanza organica presente (approssimativamente il 50%).

- Il **contenuto di azoto** è fondamentale per il corretto svolgimento dei processi biologici. In particolare il rapporto ottimale tra carbonio e azoto per la digestione anaerobica è indicato < 30 (Wilkie *et al.*, 1986, Kayhanian e Rich, 1995). Un contenuto di azoto insufficiente rispetto al carbonio ($C/N > 30$) rallenta il tasso di crescita microbica e tutte le reazioni di trasformazione del substrato in biogas.

- La richiesta di **fosforo** e **potassio** è più limitata rispetto a quella di azoto, il range ottimale C/P (carbonio/fosforo) è indicato tra 120 e 150.

- Il **rapporto C/K (carbonio/potassio)** invece è indicato tra 45 e 100 (Kayhanian e Rich, 1995).

Una volta preparata la miscela è necessario che il processo di digestione anaerobica avvenga in maniera ottimale operando un continuo e attento controllo. La digestione anaerobica si svolge attraverso una catena metabolica che, partendo da composti carboniosi complessi, conduce a intermedi metabolici più semplici, fino alla produzione di acidi grassi volatili (fase acidogena), poi ridotti a metano nella fase metanigena.

La reazione di metanazione è la reazione più lenta e condiziona l'intera velocità del processo. Se si mantiene l'equilibrio tra la quantità di acido acetico prodotta nella fase acidogena e la quantità

metabolizzata a metano si parla di condizioni metanigene stabili. Diversamente, l'accumulo di acido acetico non ancora metabolizzato a metano determina un rallentamento dei processi, tossicità per i batteri metanigeni, acidificazione del mezzo e, in certe condizioni, anche blocco del digestore e della produzione di biogas.

Per favorire le condizioni metanigene stabili si bilancia il rapporto tra materiale già digerito, il digestato, e materiale fresco ancora da decomporre. Il digestato funge da inoculo fornendo batteri metanigeni acclimatati e contribuisce a tamponare l'acidità dovuta alle prime reazioni di degradazione della sostanza organica.

I valori di carico organico dei digestori non dovranno superare, a seconda del materiale introdotto, valori di 2-6 kg s.v./m³ giorno per processi in digestori completamente miscelati.

I parametri chimici di processo vengono determinati sul materiale prelevato nell'ambiente di reazione (digestore) per

verificare il perdurare di condizioni metanigene stabili. I principali parametri di processo comunemente considerati sono i seguenti.

Acidi grassi volatili (AGV). Acidi organici prodotti nel corso della degradazione della sostanza organica. La concentrazione di AGV è espressa come concentrazione di acido acetico nel volume di materiale (mg/L), dipende dalla quantità e qualità del materiale caricato nel digestore e dall'equilibrio tra batteri acidogeni e batteri metanigeni. Come parametro di stabilità non viene assunta la concentrazione assoluta ma le variazioni di concentrazione: incrementi repentini di concentrazione indicano che il processo volge verso la fase acidogenica piuttosto che metanogenica.

In generale un incremento degli AGV è conseguente all'aumento del carico organico da trattare.

Alcalinità. Rappresenta la capacità del sistema di accettare protoni ed è espressa come concentrazione di carbonato di calcio.

L'alcalinità di un digestore anaerobico è determinata dalla coesistenza di ammoniaca, originata dalla degradazione proteica, e bicarbonato, derivato dalla dissoluzione dell'anidride carbonica (CO₂) nel mezzo, che formano un sistema in grado di tamponare l'abbassamento del pH dovuto dall'accumulo degli acidi grassi volatili.

Rapporto AGV/alcalinità totale. La concentrazione di AGV e l'alcalinità sono due parametri molto sensibili alle variazioni del sistema e il rapporto è diagnostico di condizioni di instabilità. Valori intorno a 0,3 indicano un'operatività stabile del digestore, mentre valori superiori possono indicare l'accumulo di AGV e l'insorgere di problemi di stabilità. Il rapporto AGV/alcalinità ha significato diagnostico in quanto descrive la dinamica tra materiale già digerito (alcalinità rappresentata da ceneri e ammoniaca) e materiale fresco in via di degradazione (AGV). Valori di rapporto AGV/alcalinità totale superiori indicano spesso una sovralimentazione del digestore.

Concentrazione di ammoniaca. L'ammoniaca è prodotta durante la degradazione delle proteine. Un'alta concentrazione di ammoniaca può inibire i batteri sia acidogeni sia metanigeni. Intervalli di concentrazione:

- 200-1.500 mg/L: mai tossica;
- 1.500-3.000 mg/L: inibente se il pH è sotto 7,4;
- 3.000 mg/L: sempre inibente.

La presenza di ammoniaca è comunque importante per tamponare il sistema dentro al digestore e compensare l'accumulo di acidi grassi volatili mantenendo un pH stabile.

pH. Il valore dipende dai parametri visti in precedenza:

- concentrazione di acidi grassi volatili;
- ammoniaca;
- alcalinità.

In un digestore in fase stabile il valore di pH dovrebbe aggirarsi intorno a 6,5-8. Cadute del valore di pH sotto 6,5 indicano un accumulo di acidi grassi volatili (spesso a causa della sovralimentazione del digestore).

Nella tabella riportata di seguito vengono riportati alcuni esempi di razionamento e le rispettive caratteristiche operative.

TABELLA 4 - Composizione della razione e caratteristiche operative di 4 impianti di digestione anaerobica

Impianto	Tempo di ritenzione (giorni)	Carico organico (kg s.v./m ³ digestore al giorno)	Liquame bovino (% p.f.)	Liquame suino (% p.f.)	Colture energetiche (% p.f.)	Sottoprodotti agroindustriali (% p.f.)	Glicerina (% p.f.)	Forsu (*) (% p.f.)
1	40	2,9	33,5	0	21,6	44,8	0	0
2	40	3	21,8	0	1,9	17,9	0	58,6
3	35	2,9	15,6	42,6	13,9	27,9	0	0
4	56	1,96	0	58,5	31,5	7,9	2,1	0

4.2 IL BILANCIO DI MASSA

Se il controllo di processo è la base per il corretto funzionamento del digestore, il bilancio di massa fornisce lo strumento per verificare la reale efficacia del processo condotto e stabilire con certezza che la razione è stata valorizzata al massimo delle sue potenzialità.

I bilanci di massa vengono redatti considerando le quantità reali di sostanza tal quale, di sostanza secca, di solidi volatili o di carico organico (COD), alimentati nel digestore e in uscita da esso.

Un bilancio di massa che consideri oltre ai flussi reali di massa nel digestore anche il biogas prodotto dalla razione alimentata e dal digestato permette, al contrario dei primi, la corretta stima di quanto il processo riesce a essere efficiente.

Efficienze produttive dell' 80-90%, intese come percentuale di biogas prodotto rispetto al biogas potenzialmente producibile, negli impianti controllati indicano che un processo svolto correttamente permette di «spremere» quasi tutto il potenziale produttivo delle biomasse alimentate.

Se si confrontano, infine, i valori di performance coi tempi di ritenzione si ha un indice dell' efficienza dell' impianto rispetto al tempo, cioè nell' unità di tempo (giorno) la percentuale di biogas prodotto rispetto alla quantità massima producibile come rilevata in laboratorio.

Questo parametro è importante perché se l' efficienza è un parametro quantitativo (percentuale di biogas prodotto), l' efficienza dell' impianto rispetto al tempo rappresenta anche un dato qualitativo: in quanto tempo mediamente si produce quel biogas.

Nella tabella di seguito si riportano a titolo esemplificativo alcuni valori di efficienza di processo calcolate in base al bilancio dei solidi volatili e in base al bilancio di massa della produzione potenziale di biogas dell' ingestato e del digestato.

TABELLA 7 - Performance di processo			
Impianto	Efficienza sulla base dei solidi volatili	Efficienza sulla base della stima del biogas (%)	Efficienza di recupero biogas/tempo di ritenzione (%/giorno)
1	71,09	76,8	1,9
2	65,14	83,6	2,1
3	71,32	87,6	2,5
4	56,57	87,7	1,6

RIEPILOGO PRINCIPALI INDICATORI CHIMICI DI GESTIONE DELL'IMPIANTO

Parametro	Concentrazione	Ottimale
Azoto ammoniacale	1.500-3.000 mg/L: inibente se il pH è sotto 7,4; 3.000 mg/L: sempre inibente.	200-1.500 mg/kg
Acidi grassi volatili (VFA)	2.000 mg/kg : OK < 4.000 mg/kg : INIBIZIONE	
Acido Acetico	< 100 – 200 mg/kg : OK < 3.000 mg/kg : INIBIZIONE	50 – 150 mg/kg
Acido Propionico	< 1.000 mg/kg : INIBIZIONE	25 – 75 mg/kg
Acido Acetico / Acido Propionico	rapporto ottimale = 2	2
VOA/TIC (FOS/TAC) Volatil organic acid/ Total inorganic carbon	< 0,2 carico organico basso > 0,6 carico organico eccessivo	0,3 – 0,8