

Depurazione Biologica anaerobica con produzione di metano (CH₄) da decomposizione organica dei liquami e trasformazione Co₂ da pirolisi

Co-digestione Anaerobica

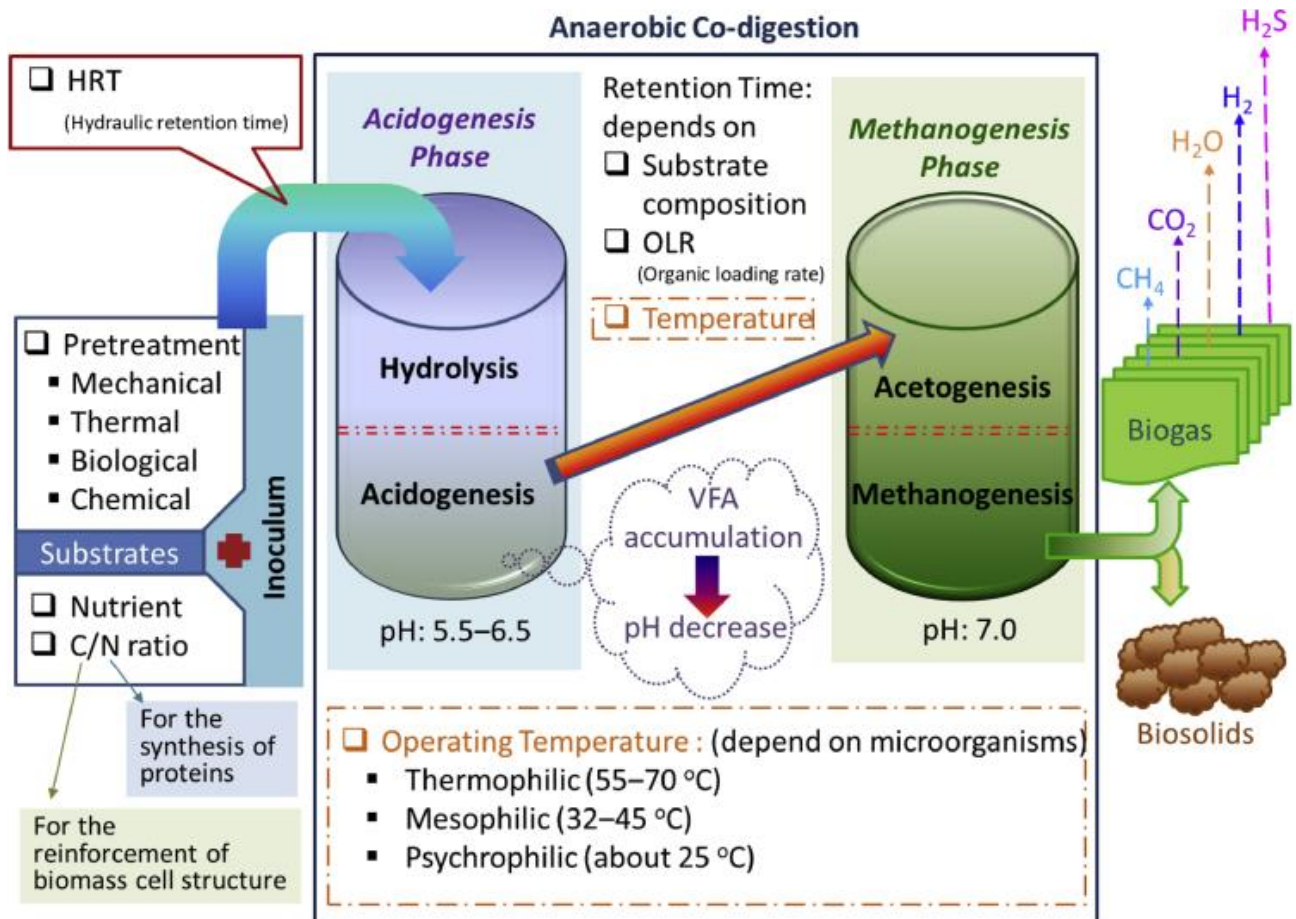


Figura 1

Depuratore Biologico anaerobica con produzione di metano (CH₄) da decomposizione organica

Committente: Cassa per il Mezzogiorno

Progetto e messa in opera macchine: Pasquale Ferorelli

BIOGAS: LA DIGESTIONE ANAEROBICA

Il processo di trasformazione anaerobica nella produzione del biogas e le sue caratteristiche.

La digestione anaerobica è un complesso processo biologico nel quale, in assenza di ossigeno, la sostanza organica viene trasformata in biogas.

Affinché la biomassa diventi biogas, è necessaria l'azione di diversi tipi di microrganismi specializzati.

Semplificando al massimo: un primo gruppo di batteri dà il via al processo di degradazione, trasformando la sostanza organica in composti intermedi, come idrogeno, acido acetico e anidride carbonica.

Un secondo gruppo di batteri, formato da microrganismi metanigeni, porta a termine il lavoro producendo il metano.

Tuttavia, molte delle materie prime hanno una struttura recalcitrante e sono difficili da digerire (ad esempio, lignocellulosa o cheratine), oppure contengono composti tossici (come aromi di frutta o un alto contenuto di ammoniaca), o non sono affatto digeribili (ad esempio plastica, coloranti di tessuti).

Per superare queste sfide, si è progettato un digestore con enzimi estremofili ad alta temperatura e un secondo con batteri termofili.

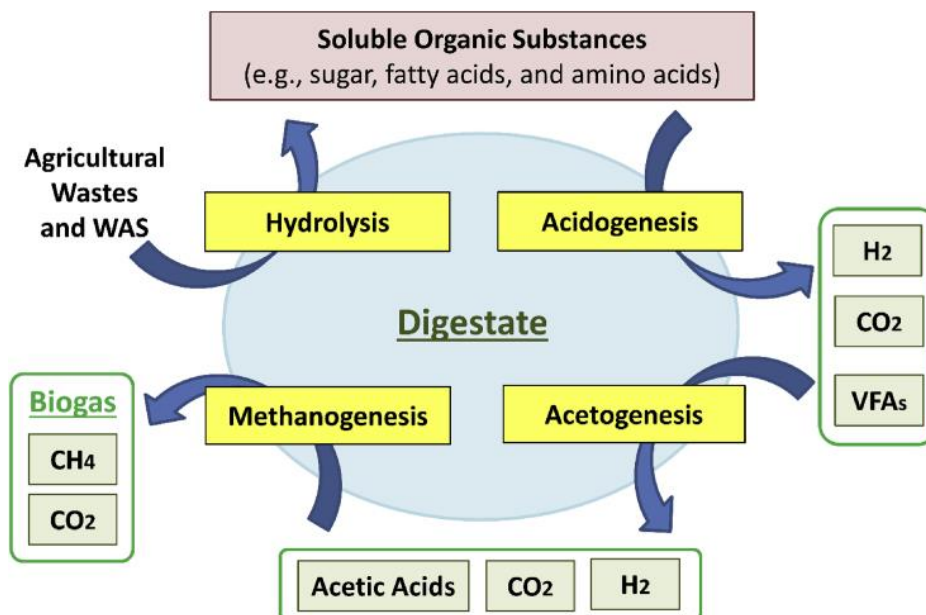


Figura 2

Il processo di produzione del biogas avviene all'interno di appositi "digestori", nei quali la biomassa introdotta (il cosiddetto "substrato") viene demolita in percentuali variabili tra il 40 e il 60%.

Per **digestione anaerobica** si intende la degradazione della sostanza organica da parte di microrganismi in condizioni di anaerobiosi.

Si tratta di un processo differente rispetto al compostaggio che invece è strettamente aerobico.

Il processo

In relazione al tipo di batteri utilizzati, esistono due differenti intervalli di temperatura in cui viene condotta la digestione anaerobica: con batteri mesofili si lavora a temperature comprese tra 20-45 °C, con un intervallo ottimale di 37-41 °C;

con batteri mesofili le condizioni di esercizio ottimali implicano un intervallo di temperatura compreso tra i 50-52 °C, con temperature che possono anche essere relativamente elevate e superare i 70 °C.

Il tempo di residenza in un digestore varia in funzione della quantità del materiale da trattare, del tipo di materiale e dalla temperatura di esercizio. Altro parametro particolarmente importante è il valore di PH. Nel caso della digestione condotta con batteri mesofili il tempo di residenza è compreso tra i 15 e i 30 giorni.

Nel caso della digestione UASB con batteri mesofili, che permette il trattamento delle acque reflue, i tempi di residenza differiscono in relazione alla parte liquida e a quella solida, con i primi che rispettivamente rientrano nell'arco di un giorno mentre i secondi non superano i 90 giorni.

Nel caso di un processo con batteri termofili le temperature più elevate permettono di velocizzare la digestione, richiedendo solamente due settimane per giungere al completamento.

Di contro la digestione termofila ha un costo maggiore, richiede più energia ed è più critica dell'analogo processo mesofilo, quest'ultimo è quindi quello attualmente più utilizzato.

Contributo importante è stato risolto aggiungendo enzimi specifici ai termofili, ottenendo il degrado dei liquami (digestione) di 10 giorni e con incremento del 20% di metano (CH₄)

La digestione anaerobica è suddivisibile in quattro stadi:

1. Idrolisi dove le molecole organiche subiscono scissione in composti più semplici quali i monosaccaridi, amminoacidi e acidi grassi.
1. Acidogenesi, dove avviene l'ulteriore scissione in molecole ancora più semplici come gli acidi grassi volatili (ad esempio acido acetico), propionico butirrico e valerico, con produzione di ammoniaca, anidride carbonica e acido solforico quali sottoprodotti.
2. Acetogenesi, dove le molecole semplici prodotte nel precedente stadio sono ulteriormente digerite producendo biossido di carbonio, idrogeno e principalmente acido acetico.
3. Metanogenesi, con produzione di metano, biossido di carbonio e acqua

Ruolo fondamentale degli **enzimi estremofili** nella trasformazione di molecole tossiche presenti nei liquami provenienti dal processo di colorazione dei tessuti, quali: **Ammine aromatiche, Alchilfenoli etossilati, Metalli pesanti, Dimetilfumarato, Clorofenoli, Coloranti, Allergenici e/o cancerogeni** regolamentati solo in Europa, **Formaldeide**.

La **produzione di biogas attraverso la tecnologia della digestione anaerobica** ha fatto enormi progressi nel corso degli anni. Attualmente, a causa dell'elevata domanda di energia e delle preoccupazioni ambientali legate all'aumento della popolazione mondiale (oltre 4 miliardi negli anni '70), la spinta verso i processi di digestione anaerobica sta guadagnando slancio all'interno della ricerca e dell'industria per la generazione di energia sostenibile. In questo senso, vi è una crescente attenzione su un migliore utilizzo delle materie prime per una migliore produzione di biogas.

L'obiettivo del "pretrattamento" è facilitare il processo di digestione rimuovendo queste barriere e rendendo il contenuto organico del substrato facilmente accessibile e utilizzabile dalla comunità microbica.

Sono stati adottati diversi approcci al pretrattamento, che possono essere classificati come fisici, chimici, fisico-chimici e biologici.

Questa recensione considera alcune strategie innovative, che aiutano l'utilizzo di materie prime indigeribili, lente, difficili da digerire e inibitorie per la produzione di biogas.

Il pretrattamento ideale da impiegare per la lavorazione di queste materie prime dovrebbe essere economicamente vantaggioso, aumentare l'accessibilità delle materie prime ai microrganismi, non dovrebbe utilizzare o produrre sostanze che inibiscono la produzione di biogas, non dovrebbe richiedere elevata energia e non dovrebbe generare sottoprodotti dannosi per l'ambiente.

Una breve rassegna sulla biochimica della produzione di biogas, sulla resa teorica, sulle potenziali materie prime disponibili e sulle sfide associate a queste materie prime aiuterà a comprendere come implementare strategie innovative verso il pretrattamento.

La materia prima per la produzione di biogas viene preparata prima della digestione rimuovendo contaminanti come sabbia, metalli e altri detriti a seconda della fonte della materia prima. Inoltre, la dimensione della materia prima può essere ridotta (per materie prime la cui superficie disponibile non è accessibile ai batteri idrolizzanti) e gli inibitori delle materie prime come gli aromi di frutta e l'olio proveniente dagli effluenti dei frantoi di palma (POME) possono essere rimossi.

Le materie prime organiche subiscono diverse fasi di degradazione durante il processo di digestione anaerobica (*Fig. 1*) e vengono brevemente discusse come segue.

PRIMA FASE

La prima fase è l'idrolisi, qui la materia prima viene disintegrata dall'azione di una comunità diversificata di batteri idrolitici che producono **esoenzimi**. I prodotti di questa prima fase sono zuccheri semplici, aminoacidi e acidi grassi. Questo passaggio è stato segnalato come il fattore limitante per la biomassa difficile da digerire

come la lignocellulosa e i rifiuti ricchi di cheratina. Inoltre, durante questa fase si possono formare alcuni sottoprodotti tossici, (**risolto con batteri estremofili di Pozzuoli**).

SECONDA FASE

La seconda fase è l'acidogenesi, in questa fase i monomeri dell'idrolisi vengono convertiti in acidi organici a catena corta, alcoli, alcuni composti di azoto organico e zolfo organico,

insieme a idrogeno e anidride carbonica. Grazie al pretrattamento con estremofili, questo passaggio è stato considerato il più veloce nel processo di AD.

Se la materia prima ha una bassa capacità tampone e il tasso di carico organico è elevato, l'accumulo di acidi grassi volatili può provocare un calo del pH, che inibirebbe i metanogeni che producono metano nella fase finale.

TERZA FASE

La terza fase è l'acetogenesi, qui i microrganismi omoacetogenici riducono l'idrogeno e l'anidride carbonica in acido acetico.

In questa fase, i batteri acetogeni possono sopravvivere solo a una concentrazione di idrogeno molto bassa, quindi un'eccessiva produzione di idrogeno dalla fase di acidogenesi può inibire questi batteri.

QUARTA FASE

La fase quattro è la metanogenesi, in cui la produzione di metano avviene in condizioni anaerobiche rigorose. Questa fase è stata segnalata come fase limitante per le materie prime facilmente degradabili e con bassa capacità tampone.

Esistono principalmente due gruppi di batteri metanogeni che possono essere distinti, vale a dire metanogeni idrogenotrofi e metanogeni acetotrofici che convertono rispettivamente idrogeno e anidride carbonica e acido acetico in metano; tutto ciò porta a comprendere la possibilità dei batteri come fissatori di molecole volatili, riciclando anidride carbonica generata dai processi pirolitici (paragonabile agli enzimi clorofilliani).

L'equilibrio tra i microrganismi che producono e quelli che consumano idrogeno è molto importante poiché l'ossidazione anaerobica, cioè la formazione di acetato, può avvenire solo con una bassa pressione parziale dell'idrogeno per motivi termodinamici.

La crescente produzione di rifiuti organici indigeribili aumenta l'interesse per la combinazione di processi termochimici e biochimici come la gassificazione e la fermentazione.

Sia la gassificazione che la fermentazione consistono in diverse fasi del processo. Inizialmente la materia prima viene alimentata al gassificatore in cui la temperatura aumenta fino a ca. 1200 °C. Quando la temperatura aumenta, l'acqua della materia prima evaporando (a 100 °C), concentra il carbonio sottoforma di catrame, trasformato successivamente da un processo pirolitico.

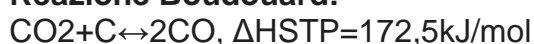
I principali passaggi della reazione sono, a questo punto, il gas d'acqua e la reazione di Boudouard (Eq. (1), (2)).

Inoltre, i gas reagiscono tra loro (reazioni in fase gassosa) e con il carbonio (reazioni gas-solido). Il metano può anche essere prodotto dalla reazione di carbonio e idrogeno.

Reazione del gas acqua:



Reazione Boudouard:



Il gas prodotto dalla gassificazione contiene idrogeno fermentabile, monossido di carbonio e anidride carbonica. Questa miscela di gas viene immessa in un fermentatore dove viene convertita in metano. Più specificamente, l'anidride carbonica e l'idrogeno vengono convertiti in metano e acqua da metanogeni a idrogenotrofi, mentre il metanogeni acetotrofico converte il monossido di carbonio e l'acqua in metano e anidride carbonica.

Il contenuto organico di una materia prima determina la resa teorica della produzione di biogas. Quando la composizione elementare è nota, la produzione teorica di metano può essere calcolata utilizzando l'Eq. (3a), (3b) 1933):

$$C_xH_yO_zN_n \rightarrow xCH_4 + nNH_3 + sh_2S + (C-X) CO_2$$
 Mole di metano prodotte $(X) = \frac{1}{8}(4C + H - 2o - 3N - 2S)$.

Quando non sono note né la composizione elementare né la proporzione di carboidrati, proteine e grassi, la resa teorica di metano può essere calcolata anche dalla domanda chimica di ossigeno della materia prima utilizzando l'Eq. (4):
$$C_2O_7H_5 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$$

o grasso (C₅H₇O₂), proteine (C₅H₇O₂N), o grasso (C₂₀H₃₄O₂).

Tutto ciò porterà ad ottenere una reazione stechiometrica.

Da questa equazione sono necessarie 2 kmoli di O₂ (o 64 kg COD) per l'ossidazione completa di 1 kmol di metano, quindi 1 kg COD equivale a 1/64 kmol di metano o 0,35 m³ CH₄ a temperatura e pressione standard.

Digestione di potenziali materie prime per la produzione di biogas e loro sfide

Come discusso in precedenza, la biomassa facilmente lavorabile viene utilizzata principalmente come materia prima per il processo di digestione anaerobica. Le materie prime comuni e facilmente lavorabili includono letame di bestiame, scarti della lavorazione alimentare e fanghi di depurazione. D'altro canto, la biomassa difficile da trattare è molto abbondante e si accumula enormemente. Questa biomassa, se opportunamente pretrattata, può costituire una preziosa materia prima per la produzione di biogas, riducendo così l'inquinamento ambientale e favorendo il recupero di gassificazione di materie prime indigeribili.

Durante la gassificazione, la materia prima viene gassificata mediante esposizione a temperature elevate (1000–1200 °C) e un agente ossidante. Vapore, ossigeno e aria vengono utilizzati principalmente come flussi ossidanti. Il gas prodotto (syngas) è composto principalmente da H₂, CO e CO₂, che può successivamente essere fermentato per la produzione di biogas. Inoltre, al termine della gassificazione, nel gassificatore rimane una cenere residua, sotto forma di slang. La composizione del gas di sintesi e delle ceneri è fortemente influenzata dalla composizione della materia prima.

Strategie innovative senza pretrattamento

Sebbene negli ultimi anni siano emersi diversi metodi di pretrattamento, persistono ancora alcune sfide come i costi elevati, i sottoprodotti dannosi per l'ambiente, necessita quindi scoprire batteri, enzimi resistenti in grado di trasformare molecole dannose, promuovendo processi biodinamici.

Per affrontare queste sfide sono state prese in considerazione strategie innovative che mirano a migliorare l'uso delle materie prime facilmente disponibili e a basso costo per la produzione di biogas. Le strategie discusse includono la produzione integrata di biogas e digestori innovative.

Conclusione

Come sopra riportato, la materia prima per la produzione di biogas può contenere composti indigeribili, difficili da convertire e inibitori. Pertanto, è stato preso in considerazione un pretrattamento o altri metodi innovativi per facilitare la digestione biologica. La nostra proposta prevede il trattamento combinato mediante processi termici, chimici, fisico-chimici o biologici oltre a gassificazione-fermentazione, indirizzando la CO_2 nei reattori biologici per essere nuovamente ridotta in metano.