



Ricerca di Sistema elettrico

Test sperimentali di gassificazione in acqua supercritica di digestato di fanghi zootecnici e analisi preliminari per il trattamento di microalghe

*A. Molino, V. Larocca,
P. Iovane, V. Lauro, V. Valerio, M. Martino*

TEST SPERIMENTALI DI GASSIFICAZIONE IN ACQUA SUPERCRITICA DI DIGESTATO DI FANGHI ZOOTECCNICI E
ANALISI PRELIMINARI PER IL TRATTAMENTO DI MICROALGHE

A. Molino, V. Larocca, P. Iovane, V. Lauro, V. Valerio, M. Martino (ENEA)

Settembre 2015

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2014

Area: Produzione di energia elettrica e protezione dell'ambiente

Progetto: Sviluppo di sistemi per la produzione di energia elettrica da biomasse e l'upgrading dei biocombustibili

Obiettivo: Sviluppo dei sistemi di produzione di biocombustibili

Responsabile del Progetto: Vito Pignatelli, ENEA

Si ringrazia il collega Fabio Barbato per aver supportato la sperimentazione fornendo tutti gli elementi necessari per la crescita e l'identificazione chimico-fisica delle colture algali

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE	5
2 MATRICI SPERIMENTATE.....	6
2.1 IL DIGESTATO DI REFLUI ZOOTECNICI	6
2.2 LE MICROALGHE	8
3 MATERIALI E METODI.....	10
3.1 LA GASSIFICAZIONE SCW SU IMPIANTO BENCH SCALE E METODI ANALITICI	10
3.2 PROCEDURE SPERIMENTALI E CARATTERISTICHE DELL'ALIMENTAZIONE.....	11
3.2.1 <i>Caratteristiche del digestato da reflui zootecnici alimentato al bench scale</i>	12
3.2.2 <i>Caratteristiche delle microalghe Scenedesmus dimorphus alimentate al bench scale</i>	12
4 RISULTATI E DISCUSSIONE.....	13
4.1 RISULTATI E DISCUSSIONE PER IL DIGESTATO AS FEED	13
4.2 RISULTATI PRELIMINARI PER IL TRATTAMENTO DELLE MICROALGHE	16
5 CONCLUSIONI.....	18
6 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	19

Sommario

Una valida soluzione alla problematica legata alla valorizzazione energetica di matrici organiche molto umide, come i fanghi di digestione, è rappresentata dalla gassificazione in acqua supercritica, con la quale si riescono ad ottenere diversi vantaggi rispetto all'utilizzo di tecnologie convenzionali, infatti attraverso il processo di SCWG si incrementa il recupero energetico dalle matrici organiche ottenendo una maggiore produzione in termini di energia elettrica oltre che una produzione in termini di biocombustibili liquidi e gassosi. Per questi ultimi, la loro produzione può avvenire direttamente alla pressione di immissione nella rete di distribuzione (sia HP che LP/MP) senza passare attraverso fasi di pressurizzazioni, fortemente energivore.

Scopo del presente lavoro è quello di mostrare i risultati sperimentali condotti mediante un impianto bench scale, plug flow isoterma, presso i laboratori del Centro di Ricerca ENEA di Trisaia (MT), a condizioni operative pari a quelle industriali (550 °C, 250 bar), valutando gli effetti relativi la conversione del substrato organico, digestato di reflui zootecnici e microalghe, al variare di parametri legati alle matrici quali il contenuto di sostanze organiche e parametri di processo quale il tempo di residenza.

Risultati sperimentali hanno mostrato che alimentando digestato di reflui zootecnici, nel range di 6-14 mL/min, è possibile produrre un gas di sintesi con un potere calorifico superiore (HHV) di circa 22 MJ/kg con una resa in gas di circa il 13%. Analoghi risultati in termini di potere calorifico si sono ottenuti per le μ -alghe oggetto di indagine ottenendo tuttavia valori di resa in gas superiori che arrivano fino a 30 per i test sperimentali condotti con μ -alghe a più basso contenuto in solidi totali.

Sono state calcolate l'Efficienza di Gassificazione di Carbonio e l'Efficienza Globale di Gassificazione, per le quali non si è vista nessuna influenza del tempo di residenza nel campo di indagine, durante il processo SCWG, mentre nel caso della gassificazione in SC delle microalghe si è evidenziata una forte variazione di tali parametri al variare del tempo di residenza riferito al contenuto di solidi totali alimentati al processo.

Infine, la fase liquida, per entrambe le matrici, è stata analizzata in termini di glucosio e di altre specie come aldeidi, furani, alcoli ed acidi carbossilici, che rappresentano intermedi di processo, in alcuni casi ad elevato valore per l'industria chimica che potrebbero rappresentare bio-based per l'industria stessa, qualora separati ed opportunamente trattati.

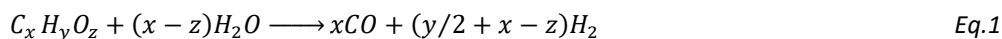
1 Introduzione

La gassificazione in acqua supercritica (SCWG) di rifiuti organici umidi e biomasse, ha ricevuto notevole interesse da parte della comunità scientifica internazionale come tecnologia per la valorizzazione energetica di tali matrici finalizzata alla produzione di biofuels ed energia elettrica [1,2,3].

L'acqua supercritica ($T_c = 374 \text{ }^\circ\text{C}$, $P_c = 22,1 \text{ MPa}$) possiede proprietà del gas come la viscosità e di liquido come la densità, infatti, tali condizioni contribuiscono al trasferimento di massa nelle reazioni agevolando il potere di solvatazione dell'acqua rispetto alle condizioni normali, inoltre grazie al basso valore della costante dielettrica nel dominio supercritico, l'acqua diventa completamente miscibile con molti idrocarburi e gas conferendogli in tal modo un elevato potenziale nei processi all'interno dei quali è coinvolta[4].

A prescindere dall'utilizzo abbinato alle turbine a vapore per la produzione di energia elettrica, il vero potenziale del processo di gassificazione in SC è dato dalla possibilità di ottenere un syngas, privo in azoto, ad elevate pressioni che ben si presta alla produzione di biocombustibili, sia liquidi che gassosi (bio-SNG, CH_3OH , pure H_2 , DME, etc.).

Il complesso di reazioni di gassificazione con acqua in condizioni supercritiche di matrici organiche può essere schematizzato in due fasi principali, la fase iniziale in cui vi è la ripartizione delle macromolecole in molecole più piccole ed una seconda fase, simile al reforming degli idrocarburi composta da oxygenolysis, water gas shift e metanazione come riportato di seguito [1]:



Risultati sperimentali hanno mostrato che, a monte della reazione (1) vi è la scissione della matrice di partenza in un intermedio comune, il glucosio, dal quale, a seconda delle condizioni operative, è possibile ottenere prodotti liquidi o gassosi. Le equazioni 1-3 sintetizzano il percorso di reazione nelle condizioni supercritiche dell'acqua; in tali condizioni, temperatura e presenza di catalizzatori possono contribuire alla formazione di una specie gassosa rispetto ad un'altra. E' possibile pertanto ottenere direttamente idrogeno puro ad elevate temperature(>650°C) ed utilizzando catalizzatori di WGS, o di converso a temperature più basse e con catalizzatori *nickel based*, produrre direttamente bio-SNG.

2 Matrici sperimentate

2.1 Il Digestato di Reflui zootecnici

La digestione anaerobica (DA) è un processo ben noto per il trattamento dei rifiuti organici e la produzione di energia rinnovabile, il digestato prodotto è un composto organico ricco di sostanze nutritive come azoto e fosforo, e storicamente è stato utilizzato come fertilizzante o ammendante; tuttavia, dato l'aumento del numero e della capacità degli impianti di DA, le tecnologie di trattamento del digestato stanno guadagnando sempre più attenzione[5,6].

Con l'art. 52, comma 2 bis, della legge 7 agosto 2012, n. 134, il digestato è considerato sottoprodotto ai sensi dell'art. 184-bis del D.Lgs n. 152/2006 [7] se proveniente da *“impianti aziendali o interaziendali dalla digestione anaerobica, eventualmente associata anche ad altri trattamenti di tipo fisico-meccanico, di effluenti di allevamento o residui di origine vegetale o residui delle trasformazioni o delle valorizzazioni delle produzioni vegetali effettuate dall'agro-industria, conferiti come sottoprodotti, anche se miscelati fra loro, e utilizzato ai fini agronomici”*. Con decreto del Ministero delle politiche agricole alimentari e forestali, di concerto con il Ministero dell'ambiente e della tutela del territorio e del mare, sono definite le caratteristiche e le modalità di impiego del digestato equiparabile, per quanto attiene agli effetti fertilizzanti e all'efficienza di uso, ai concimi di origine chimica, nonché le modalità di classificazione delle operazioni di disidratazione, sedimentazione, chiarificazione, centrifugazione ed essiccazione”.

Il decreto di cui fa riferimento l'art. 52 della L. 134/2012 non è stato a tutt'oggi emanato, diverse amministrazioni ritengono che, in assenza dei decreti applicativi, il digestato non solo non possa essere utilizzato quale fertilizzante equiparato al concime chimico, ma viene anche meno la sua definizione di sottoprodotto e quindi la sua utilizzazione a livello agronomico.

Prima che intervenisse il richiamato art. 52 della legge 134/12 era ormai interpretazione corrente che il digestato non fosse rifiuto nel caso in cui il materiale in ingresso non sia stato classificato come rifiuto, pertanto si rientrava nel concetto di sottoprodotto utilizzabile in agricoltura. Se il materiale in ingresso è un rifiuto, anche il digestato è un rifiuto e va gestito come tale. Qui abbiamo paradossalmente più certezze.

Infatti l'utilizzazione agronomica del digestato come rifiuto è autorizzato ai sensi del D.Lgs. 152/2006 e s.m.i. secondo la disciplina tecnica del D.Lgs. 99/1992 [8]. L'art. 185, comma 1, lettera f) del D.Lgs. 152/2006 e s.m.i. esclude dal campo di applicazione della normativa sui rifiuti, le materie fecali, se non contemplate dal comma 2, lettera b), la paglia, gli sfalci e le potature, nonché altro materiale agricolo o forestale naturale non pericoloso utilizzato in agricoltura, nella selvicoltura o per la produzione di energia, mediante processi o metodi che non danneggiano l'ambiente, né mettono in pericolo la salute umana.

Per essere considerato sottoprodotto il digestato deve attenersi ad una serie di requisiti tra cui il rispetto delle condizioni di sottoprodotto delle materie in ingresso al digestore ai sensi dell'art. 184-bis del D.Lgs. 152/2006 e s.m.i. In particolare il materiale in ingresso non deve essere un prodotto principale del processo, deve essere certo il suo utilizzo che deve avvenire senza ulteriori trattamenti al di fuori di quelli fisico-meccanici e deve soddisfare tutti i requisiti ambientali e salutari. È il produttore che fornisce la prova della sussistenza integrale delle sopracitate condizioni e quindi si assume completamente la responsabilità del suo utilizzo.

Il citato decreto congiunto, legiferato dall'art. 52, comma 2 bis, della legge 7 agosto 2012, n. 134, dovrebbe assimilare il digestato ad un fertilizzante perciò dovrebbe andare nella direzione di facilitare la sua distribuzione nei terreni ricadenti nelle ZVN (Zone Vulnerabili dai Nitrati). Questo può accadere solo se il digestato viene sottratto dal vincolo dei 170 kg N/ha/anno e se l'efficienza dell'azoto sia inferiore ad 1 (se ad es. l'efficienza è 0,5 verrà distribuita, su un ha di terreno, una doppia quantità di digestato rispetto al digestato con efficienza pari ad 1) [9].

In effetti, il digestato “sottoprodotto” potrebbe essere equiparato ad effluente zootecnico tanto che da tre anni il Ministero delle Politiche Agricole ha redatto un decreto di modifica del decreto 07/04/2006 *“Criteri e norme tecniche generali per la disciplina regionale dell'utilizzazione agronomica degli effluenti di allevamento, di cui all'art. 112 del decreto legislativo 3 aprile 2006 n. 152 e s.m.i.”* che deve essere concertato con il Ministero dell'Ambiente, dello Sviluppo economico e della salute.

Il Ministero dell'Ambiente, dopo diverse sollecitazioni, ha inviato il suo parere ribadendo che il digestato può rientrare nella definizione di *“altre sostanze naturali e non pericolose provenienti da attività agricole e da*

industrie connesse” e che pertanto la nozione di sottoprodotto debba avvenire caso per caso e non possa essere stabilita a priori per decreto in un elenco definito di residui. La nota del Ministero dell’Ambiente chiarisce ancora che per assicurare l’applicazione della lettera d) dell’art. 184/bis “protezione della salute dell’ambiente e non porterà ad impatti complessivi negativi sull’ambiente e la salute umana”, è necessario che, caso per caso, sia accertato dal produttore del digestato che il suo utilizzo, al posto degli affluenti di allevamento, non ponga rischi maggiori rispetto all’utilizzo di quest’ultimi.

In questo periodo di incertezza normativa e di interpretazioni non univoche, molte regioni hanno deliberato proprie regolamentazioni relative al trattamento e distribuzione del digestato.

L’interpretazione più condivisa (Regione Umbria: Regolamento Regionale 4 maggio 2011, n. 4. Regione Lombardia: DGR n. 3298 del 18/04/2012. Regione Emilia-Romagna: Regolamento Regionale 28 ottobre 2011, n. 1) è quella che equipara il digestato ad un effluente zootecnico e pertanto il suo trattamento e la sua gestione seguono le disposizioni di cui al DM del 7 aprile 2006 compresa la redazione di un Piano di Utilizzazione Agronomica (PUA).

La stessa linea è stata adottata dalla Regione Marche con la DGR n. 1191 del 01/08/2012. In particolare tale delibera consente l’utilizzo agronomico secondo quanto stabilito dal DM 07/04/2006 e dalla DGR n. 1448 del 03/12/2007, sempre considerando la piena responsabilità del produttore nel garantire il rispetto del citato art. 184/bis del D.Lgs. 152/2006. La stessa DGR n. 1191/2012 regola anche la gestione del digestato proveniente da biomasse costituite interamente o parzialmente da rifiuti ed elenca le tipologie di rifiuti ammessi alla digestione anaerobica. Di seguito si riportano alcune caratteristiche dei digestati ottenuti da reflui zootecnici [10].

Tabella 1. Caratteristiche medie dei digestati e relativo contenuto in elementi nutritivi

Matrici caricate all’impianto	Caratteristiche medie digestati		Elementi nutritivi			
	Sostanza secca (%)	Sostanza organica (% s.s.)	Azoto totale (kg/t)	Azoto ammoniacale (% N totale)	Fosforo (kg di P ₂ O ₅ /t)	Potassio (kg di K ₂ O/t)
Liquame suino	2 - 4	40 - 60	2 - 5	70 - 85	0,5 - 4	1,5 - 5
Liquame bovino	4 - 8	65 - 80	2,5 - 4,5	40 - 65	1 - 2,2	2,5 - 6

Tabella 2. Composizione delle frazioni solide e relativo contenuto in elementi nutritivi

Matrici caricate all’impianto	Composizione frazioni solide		Elementi nutritivi			
	Sostanza secca (%)	Sostanza organica (% s.s.)	Azoto totale (kg/t)	Azoto ammoniacale (% N totale)	Fosforo (kg di P ₂ O ₅ /t)	Potassio (kg di K ₂ O/t)
Liquame suino	20 - 30	65 - 90	5 - 10	15 - 45	5 - 15	1,5 - 5
Liquame bovino	14 - 26	80 - 90	3 - 7	20 - 40	2 - 8	2 - 5

Tabella 3. Composizione delle frazioni chiarificate e relativo contenuto in elementi nutritivi

Matrici caricate all’impianto	Composizione frazioni chiarificate		Elementi nutritivi			
	Sostanza secca (%)	Sostanza organica (% s.s.)	Azoto totale (kg/t)	Azoto ammoniacale (% N totale)	Fosforo (kg di P ₂ O ₅ /t)	Potassio (kg di K ₂ O/t)
Liquame suino	1,5 - 3,5	30 - 50	2 - 4,5	75 - 90	0,3 - 3	1,5 - 5
Liquame bovino	2,5 - 6	55 - 75	2 - 4	45 - 70	1,2 - 2	2,5 - 5

Come si può notare dalle caratteristiche chimico-fisiche sopra riportate, il digestato si presenta come un buon fertilizzante ad effetto concimante caratterizzato da:

- Alta stabilità biologica;
- Concentrazione di molecole recalcitranti humus-precursori;
- Concentrazione di elementi nutrienti N, P, K

e può essere utilizzato come [10]:

- ✓ Ammendante: La frazione solida può essere un valido sostituto del letame, contribuendo a mantenere la dotazione di sostanza organica del suolo e rilasciare i nutrienti in modo più graduale;
- ✓ Fertilizzante: La frazione liquida, ricca di azoto sotto forma ammoniacale, ha un pronto effetto nutritivo per le colture. La distribuzione della frazione chiarificata in sostituzione del digestato tal quale può ridurre le emissioni di ammoniaca in atmosfera.

Inoltre esso rispetta il tenore di metalli pesanti massimi consentiti (secondo il D.Lgs. 75/2010) [9].

2.2 Le microalghe

Per la prova sperimentale è stata utilizzata una coltura matura di *Scenedesmus dimorphus* tal quale, le cui principali caratteristiche chimico-fisiche sono di seguito riportate:

Tabella 4. Composizione della *Scenedesmus dimorphus* (ST 0,07%)

Acqua	%wt	99,93
Solidi totali (ST)	%wt	0,07
Solidi Volatili (SV)	%wt sui ST	77,5
Carbonio residuo	%wt sui ST	3,7
Ceneri	%wt sui ST	18,8

I risultati in Tabella 4 sono stati ottenuti mediante un'analisi termogravimetrica (TGA), monitorando quindi la variazione di peso subita dal campione soggetto ad un riscaldamento con crescita controllata della temperatura. Al fine di trattare microalghe con un più elevato contenuto organico, tali da rendere sostenibile il processo di trattamento con acqua in condizioni supercritiche, si è provveduto a decantare una coltura matura di *Scenedesmus* per 48 ore, ottenendo in tal modo un decantato con un più elevato contenuto in sostanze organiche (circa il 2% in peso di ST), oltre ad un'acqua di risulta utilizzata come inoculo per una nuova coltura:

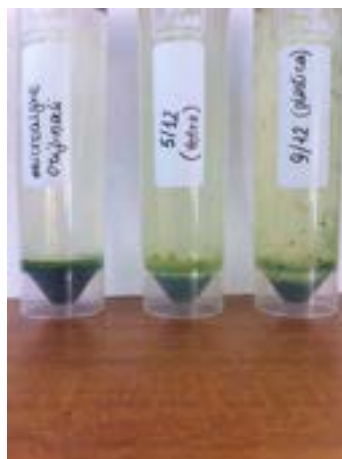


Figura 1. *Scenedesmus dimorphus* post decantazione

E' stata inoltre condotta una TGA su un campione filtrato

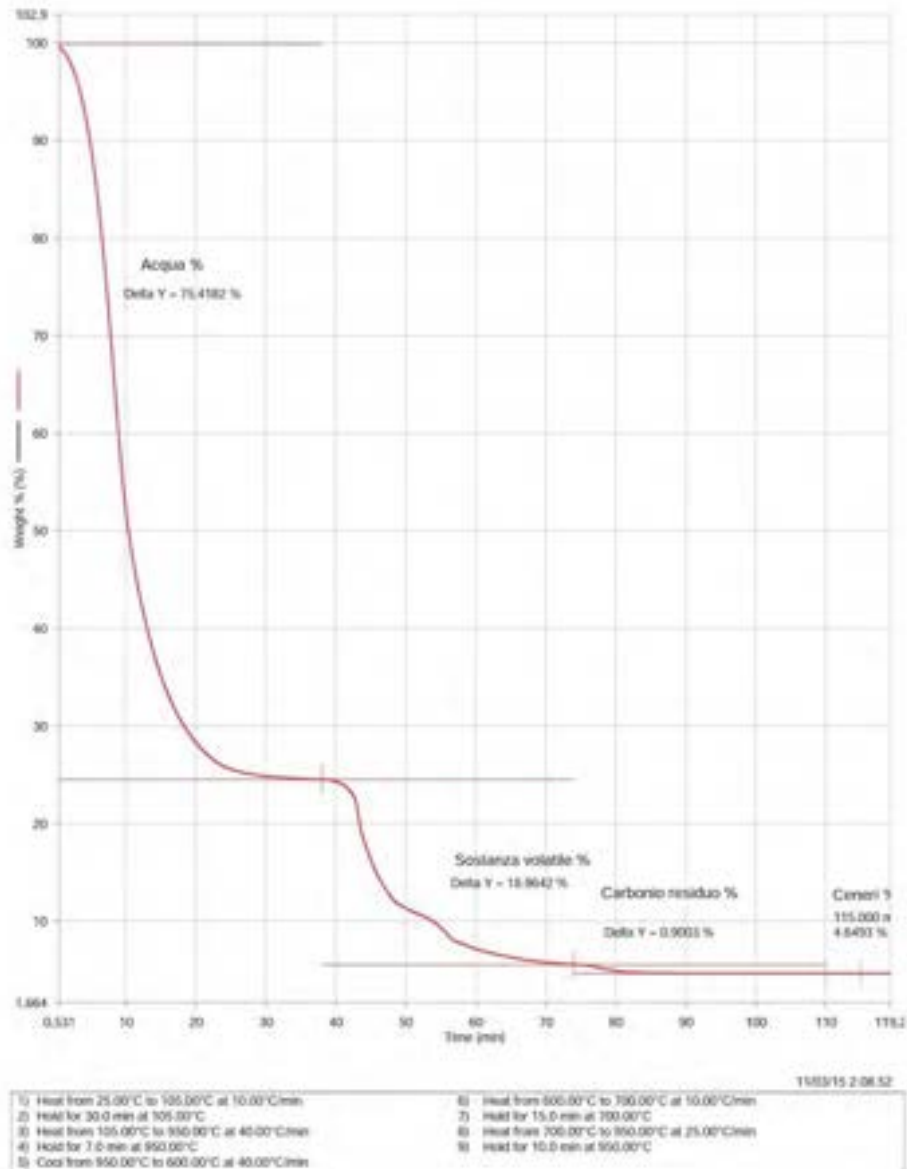


Figura 2. Analisi TGA della microalga filtrata

In figura 2 si mostra il grafico relativo all'analisi termogravimetrica nel quale si riportano, in funzione del tempo, le percentuali in peso di acqua, solidi volatili, carbonio fisso e ceneri della biomassa microalgale ottenuta rimuovendo in totale circa il 99,7% di acqua rispetto alla coltura tal quale.

Quello che si propone di fare, sulla base dei risultati ottenuti dalle analisi effettuate sulla biomassa con un contenuto ridotto di acqua, è di impiegare quest'ultima come alimentazione al reattore nelle successive prove di gassificazione anziché la coltura tal quale.

3 Materiali e Metodi

3.1 La gassificazione SCW su impianto bench scale e Metodi analitici

Il reattore utilizzato per la gassificazione del digestato in condizioni supercritiche è stato costruito con una configurazione tubolare [12] realizzata dalla Parr Instrument Co®, ha un volume utile di circa 450 mL con un diametro interno di 25 mm, diametro esterno di 48 mm e con lunghezza totale pari a 1120 mm mentre la lunghezza riscaldata è di 900 mm. Il materiale utilizzato per il reattore è in acciaio inox tipo T316 per evitare il problema principale della corrosione intergranulare ad una temperatura superiore ai 500 °C e pressione di circa 30-35 MPa. In Figura 3 è mostrato il reattore utilizzato per le prove sperimentali:

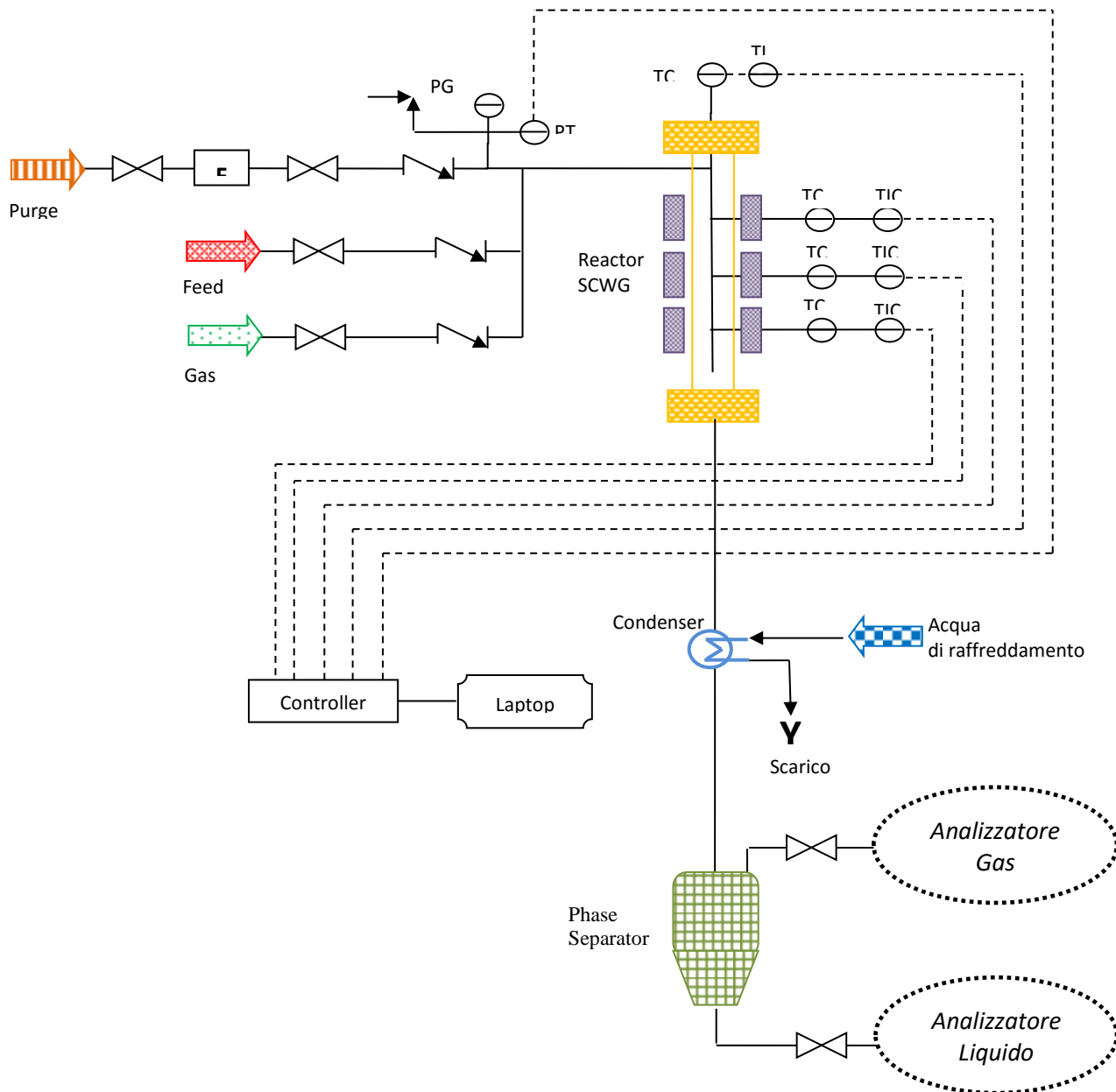


Figura 3. Schema reattore bench scale per la gassificazione delle matrici organiche ad elevati contenuti in umidità con acqua in condizioni supercritiche

Il reattore è dotato di due flange nella parte superiore ed inferiore del tubo al fine di facilitare sia la pulizia che la manutenzione ordinaria dello stesso. Nella parte superiore si trova il disco di rottura, il manometro analogico ed il trasduttore di pressione. Inoltre è presente una termocoppia multipla per il monitoraggio tramite il Sistema di Controllo Distribuito (DCS). Sul fondo del reattore si trova la zona di scarico, da dove è collegato al condensatore per la separazione del syngas dall'acqua.

Il profilo termico all'interno del reattore è garantito da un riscaldatore elettrico isolato con fibra ceramica realizzato dalla Vecstar Limited® - Divisione Forni, e composto da tre zone diverse e per ognuna con un generatore di corrente.

Utilizzando il dispositivo di controllo della temperatura è possibile impostare il profilo di temperatura ed allo stesso tempo il monitoraggio. Il massimo di potenza elettrica delle resistenze è di 2.4 kW. L'alimentazione è in pressione utilizzando una pompa, tipo siringa, prodotta dalla Teledyne Isco® Pompa 500D, che ha un cilindro di volume di 508 mL. È possibile avere intervallo di pressione di 0,69 - 258 bar ad una temperatura di 5 - 40 °C e flussi da 0,01 fino a 204 mL/min.

L'impianto SCWG è composto anche da un condensatore che è raffreddato indirettamente con acqua al fine di ottenere syngas pressurizzati secco.

Il DCS prevede il controllo ed il monitoraggio dei parametri di processo, quali la temperatura con il controllore di temperatura (TC), l'indicatore di temperatura (TI), TIC sia per il controllo e sia per il monitoraggio della temperatura, PG per il manometro e per il trasmettitore di pressione al fine di regolare la pressione in ingresso all'impianto SCWG.

Il syngas prodotto, come la fase liquida in uscita sono depressurizzati da un'apposita valvola ed analizzati con linea on/off. In particolare, il gas secco è stato analizzato tramite un gascromatografo on-line HP 6890 (Hewlett Packard, USA) equipaggiato con un rivelatore di conducibilità (TDC). La fase liquida separata dal condensatore, così come la frazione residua nel reattore, sono stati raccolte e analizzate, al fine di valutare il contenuto di glucosio residuo ed i composti tipici dalla degradazione termica dello zucchero (quali aldeidi ed acidi carbossilici).

Per le aldeidi, la determinazione di un metodo analitico ottimizzato basato sulla cromatografia liquida ad alte prestazioni (HPLC) modello 1100 equipaggiato con rivelatore a serie di fotodiodi (DAD) e Phenomenex Idro RP 80 come colonna (Agilent, USA), mentre per lo zucchero e per gli acidi carbossilici la quantità è stata misurata tramite un'altra tecnica analitica ottimizzata utilizzando un HPLC (Dionex, USA) dotata di NUCLEOGEL ION 300 OA; l'impianto SCWG è inoltre dotato di una linea gas per l'inertizzazione del sistema o per le procedure di attivazione di catalizzatori.

3.2 Procedure sperimentali e caratteristiche dell'alimentazione

Le prove sperimentali in condizioni supercritiche sono state effettuate utilizzando il digestato da fanghi zootecnici [13, 14]. L'impianto SCWG è stato preliminarmente assemblato, pressurizzato a 250 bar e riscaldato a 550 °C, successivamente la soluzione è stata alimentata al sistema a portata fissa.

Un flusso di azoto di sweeping è stato mantenuto per 10 minuti per eliminare l'aria nel circuito. Dopo questo step, l'acqua demineralizzata è stata alimentata per un periodo pari al tempo di residenza τ e, quindi, il digestato con lo stesso flusso è stato alimentato all'impianto bench scale.

La composizione del gas è stata quantificata utilizzando un flussimetro (Gilmont Instruments flussimetro, Gamma 0 - 15 STD L/min) ed al fine di ottenere il valore totale del syngas prodotto, è stato raccolto in apposite buste di volume prefissato.

Il syngas è stato analizzato ogni 3 minuti, mentre il prodotto condensato liquido è stato analizzato per ogni test per diversi intervalli di tempo. Nel periodo pari a τ è stata ottenuta solo acqua condensata, dopo di che è stato prodotto anche syngas.

3.2.1 Caratteristiche del digestato da reflui zootecnici alimentato al bench scale

Le principali caratteristiche chimico-fisiche del digestato sono riportati nella tabella seguente.

Tabella 5. Proprietà chimico-fisiche del digestato

Analisi Elementare		Proprietà	
Componente	[% w/w]		
Carbonio	1,35	Densità [g/L]	1020
Idrogeno	0,14	HHV [MJ/kg]	15,09
Ossigeno	1,14	LHV [MJ/kg]	14,34
Azoto	0,13	Umidità [% w/w]	95,40
Ceneri	1,84		
H ₂ O	95,40		

Tutte le prove sperimentali sono state condotte a temperatura fissa di 550 °C con 250 bar di pressione, come precedentemente menzionato, e la portata del digestato è stata variata da 6 al 14 mL/min.

3.2.2 Caratteristiche delle microalghe *Scenedesmus dimorphus* alimentate al bench scale

Per quanto attiene i test sperimentali con le microalghe, essi sono stati condotti nelle medesime condizioni operative, di seguito riportate:

Tabella 6. Condizioni Operative test di gassificazione SCWG con microalghe *Scenedesmus dimorphus*

CONDIZIONI OPERATIVE	
Portata [mL/min]	10
Temperatura [°C]	550
Pressione [bar]	250

I test sono stati condotti variando il contenuto in solidi totali a partire dalla microalga tal quale e provvedendo a successive fasi di concentrazione, mediante sedimentazione e successiva rimozione dell'acqua di risulta, senza adoperare alcuna apparecchiatura preposta per tali fini che renderebbe il processo di produzione ulteriormente energivoro. La Tabella 7 mostra le analisi elementari per ciascuna matrice processata al variare del contenuto in acqua e quindi dei solidi totali.

Tabella 7. Analisi Elementare microalghe processate con diversi contenuti in Solidi Totali

Analisi Elementare	Solidi Totali			
	ST	ST	ST	ST
AE	0,07%	1,8%	2,5%	6,2%
Carbonio C	0,027	0,68	0,95	2,35
Idrogeno H	0,004	0,10	0,14	0,34
Azoto N	0,003	0,07	0,09	0,23

4 RISULTATI E DISCUSSIONE

4.1 Risultati e discussione per il digestato as feed

Le prove sperimentali sono state condotte fissando la qualità digestato e variando la sua alimentazione al fine di comprendere l'influenza del tempo di permanenza sulla cinetica del complesso meccanismo di reazione.

La Figura 4 mostra la resa dei prodotti nel gas da ciascuna prova sperimentale rispetto all'alimentazione del digestato (DF):

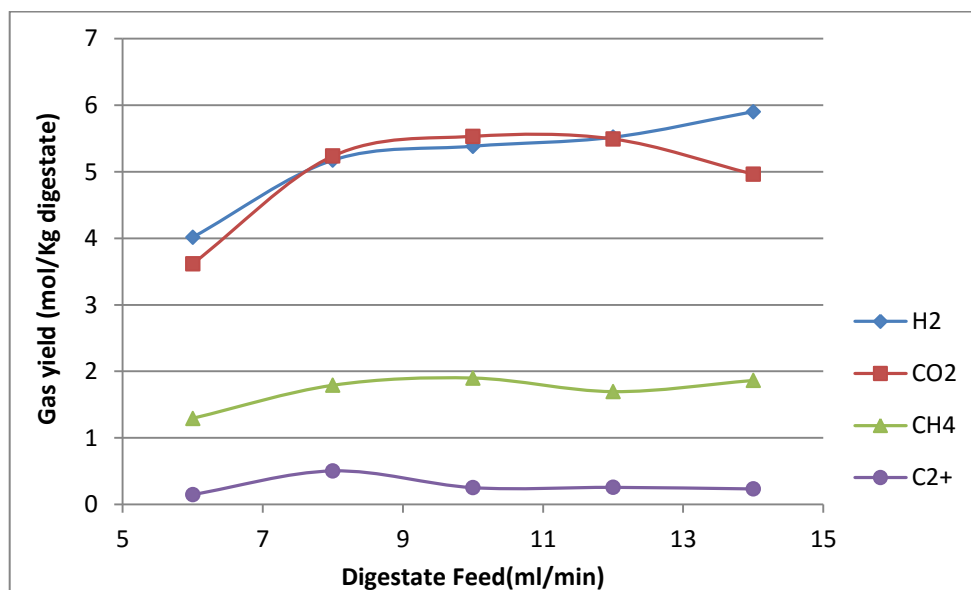


Figura 4., Resa in Gas dei prodotti gassosi (H₂, CO₂, CH₄, C₂₊) rispetto all'alimentazione del digestato. [T=550 °C; P=250 bar]

dove, la Resa in Gas è stata definita come mostrato di seguito:

$$\text{Gas Yield, } GY = \frac{\text{mole of syngas product}}{\text{Digestate feed(dry kg)}} \quad \text{Eq.4}$$

e CGE, Efficienza di Gassificazione in Carbonio come:

$$\text{Carbon Gasification Efficiency, } CGE = \frac{\text{mass of carbon in the syngas(g)}}{\text{mass of carbon feed(g)}} \quad \text{Eq.5}$$

Allo stesso tempo, Efficienza Globale di Gassificazione, GGE, è stata definita come:

$$\text{Global Gasification Efficiency, } GGE = \frac{\text{mass of syngas(g)}}{\text{mass of organic feed(g)}} \quad \text{Eq.6}$$

La Figura 4 mostra l'andamento dei prodotti gassosi (H₂, CO₂, CH₄, C₂) rispetto all'alimentazione del digestato nell'intervallo compreso tra 6 a 14 mL/min. I risultati sperimentali hanno mostrato che il rendimento del gas rispetto all'alimentazione del digestato (DF) fosse indipendente sia rispetto ad esso e sia rispetto al tempo di permanenza (RT), proprio come indicato dai dati di letteratura [15].

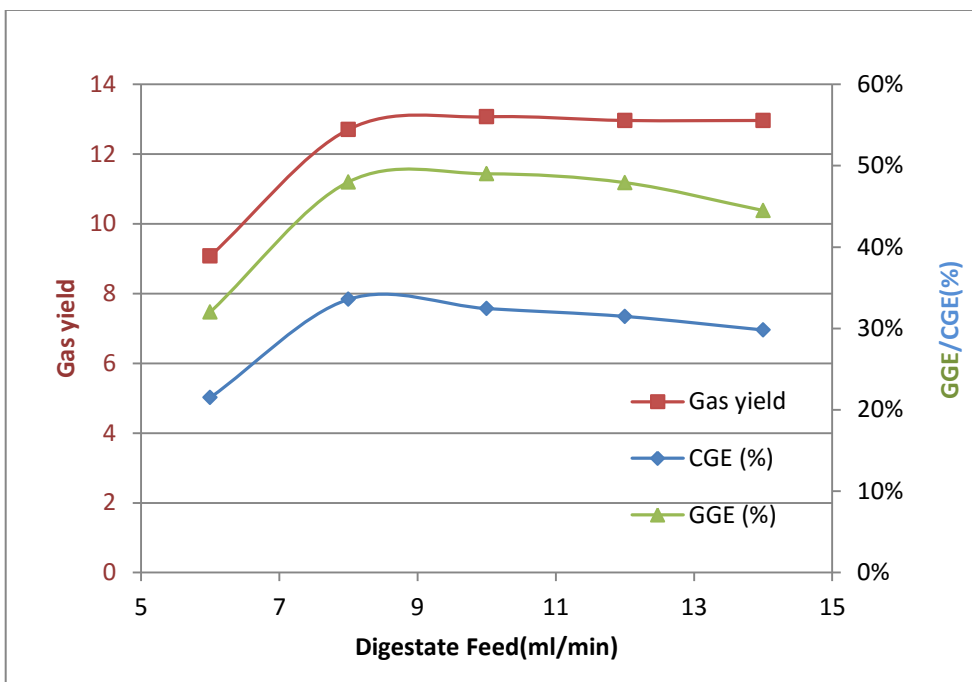


Figura 5. Resa totale di gas, Efficienza di Gassificazione in Carbonio, Efficienza Globale di Gassificazione rispetto all’Alimentazione del Digestato, su base secca. [T=550 °C; P=250 bar]

La figura 5 mostra la Resa totale di gas (Gas yield), Efficienza di Gassificazione in Carbonio (CGE), Efficienza Globale di Gassificazione (GGE) rispetto all’Alimentazione del digestato (Digestate Feed), su base secca. È possibile notare come nella prima curva, GY rispetto a DF, all’aumentare di DF da 6 a 14 mL/min GY aumenta da 9 a 13 ed allo stesso tempo l’Efficienza di Gassificazione in Carbonio abbia una tendenza simile con un plateau in termini di CGE per un valore di circa 30% secondo diversi gruppi di ricerca [16]. L’Efficienza Globale di Gassificazione ha lo stesso andamento della CGE con un valore di riferimento di circa 48%. Per quanto riguarda la composizione del gas, prove sperimentali effettuate hanno dimostrato un valore simile per ogni test alla fine del transitorio chimico valutato come quattro volte l’RT:

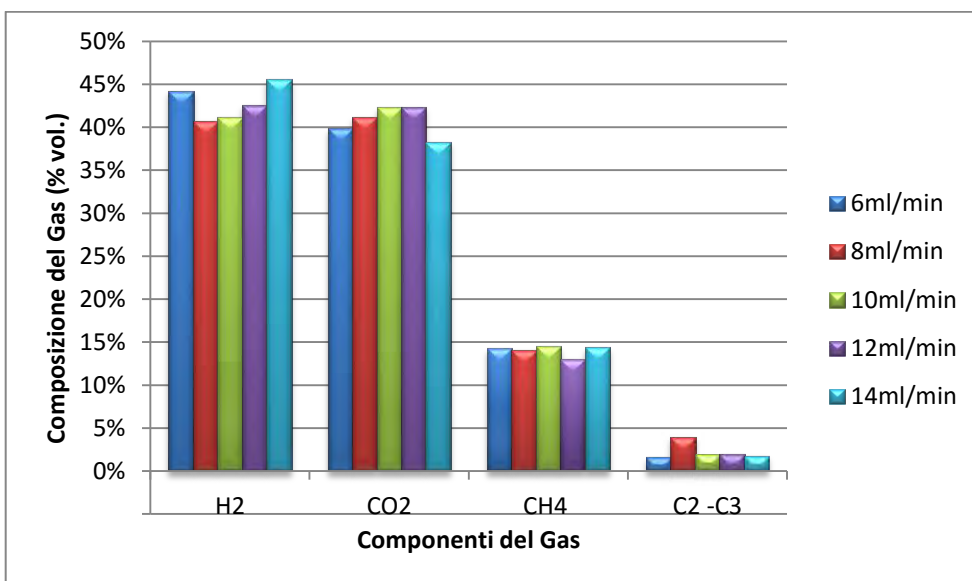


Figura 6. Composizione del gas rispetto all’alimentazione del digestato. [T=550 °C; P=250 bar]

Dalla figura 6 è possibile vedere la composizione del gas per ciascuna molecola analizzata in funzione dell'alimentazione del digestato da 6 mL/min a 14 mL/min. Le principali specie prodotte in fase gassosa sono H₂, CO₂, CH₄, mentre sono stati analizzati solo piccole quantità di specie C₂₊. L'alimentazione del digestato e lo stesso RT non influenzano la composizione del gas, ottenendo valori di circa 40% vol per l'idrogeno e l'anidride carbonica, mentre si raggiunge il 14% vol per il metano.

La fase liquida è stata analizzata in termini di glucosio, che rappresenta l'intermedio di reazione [17] e altre specie come aldeidi, furani, alcoli ed acidi carbossilici, I principali risultati di tali analisi sono riportati nella tabella seguente:

Tabella 8 – Concentrazione dei prodotti in fase liquida

<i>Specie</i>	<i>Concentrazione [ppm]</i>
Glucosio	13 - 139
Xylitolo	5,6 - 39
Acido Formico	7,4 - 136
Acido Acetico	26 - 157
Idrochinone	0 - 2,5
5-HMf	0 - 5,8
2-Furaldeide	0,3 - 0,5
Catecolo	10,7 - 31
4HBA	0 - 15
Siringaldeide	182 - 279
Totale	335 - 633

La Tabella 8 mostra l'intervallo di concentrazione delle singole specie analizzate nella fase liquida, da cui è possibile vedere come la componente principale sia siringaldeide, che è una specie fenolica derivata dal trattamento termico della lignina contenuta nel digestato.

Al fine di comprendere quali siano le specie residue dalla gassificazione in acqua supercritica del digestato, il bilancio di materia è stata effettuato in termini di carbonio, che è la specie principale che svolge un ruolo chiave nel processo di gassificazione.

La Tabella 9 indica, per ogni test sperimentale il rapporto in termini percentuale tra il residuo carbonioso teorico ed il carbonio nell'alimentazione. È possibile notare che è stato ottenuto il valore tra il 65-76% secondo i dati di letteratura [19].

Tabella 9 – Percentuale di carbonio in fase solida rispetto al carbonio nell'alimentazione

<i>Alimentazione [mL/min]</i>	<i>Cth_{uscita} / C_{alimentazione} [%]</i>
6	76
8	65
10	65
12	66
14	67

Il processo SCWG, usando digestato come alimentazione, è in grado di produrre syngas con un elevato potere calorifico HHV, di circa 22 MJ/kg partendo da un contenuto organico che corrisponde a 15 MJ/kg. Considerando il recupero di energia, definito come:

$$Energy\ Recovery = \frac{HHV\ of\ combustible\ gas\ product * mass\ of\ combustible\ gas\ product}{HHV\ of\ feed * mass\ of\ organic\ feed} \quad Eq.7$$

Infine è possibile stimare, per ciascun test, un recupero energetico medio di circa il 40% che rappresenta un buon punto di partenza per lo sviluppo del processo utilizzando rifiuti umidi e/o biomassa; inoltre la produzione di gas di sintesi ad alta pressione potrebbe essere una strada valida per la produzione di liquidi e biocarburanti tramite sintesi catalitica risparmiando i costi energetici per la compressione del gas di sintesi necessari per questi step.

4.2 Risultati preliminari per il trattamento delle microalghe

Di seguito si riportano i risultati relativi al gas prodotto dai test sperimentali condotti al variare del contenuto di solidi totali nel range 0,07%-6,2%. Il grafico di figura 7 mostra che non è possibile stabilire un trend in funzione del contenuto di solidi totali, a conferma della indipendenza dei tempi di residenza sulla composizione della fase gassosa, ciononostante il contenuto di solidi totali, a parità di portata e quindi di tempi di residenza, influenza fortemente la resa in gas e quindi l'efficienza di gassificazione in carbonio, nonché l'efficienza globale di gassificazione, come evidenziato nel grafico di figura 8, che mostra l'andamento della Carbon e Global Gasification Efficiency (a destra) e della resa in gas (a sinistra) in funzione del contenuto di solidi totali, fissate le condizioni operative.

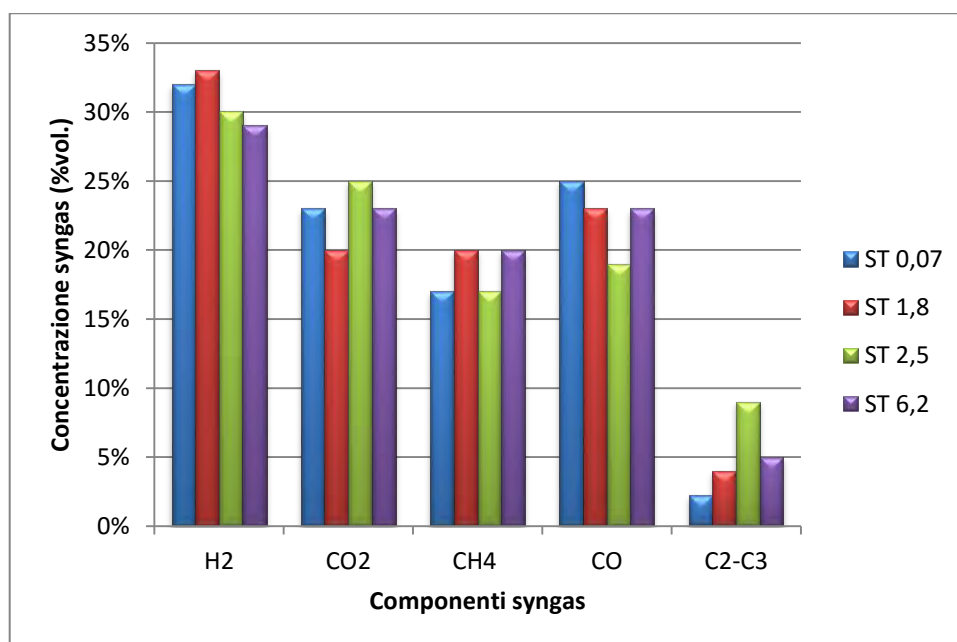


Figura 7. Composizione del gas rispetto all'alimentazione della microalga. [Q=10 mL/min; T=550 °C; P=250 bar]

E' possibile notare il rapido decremento di tali parametri con l'aumentare del contenuto di solidi totali: difatti la resa gassosa, nel passare da 0,07% a 6,2% in ST, decresce di circa il 70% passando da 30 a circa 10. Analogamente l'efficienza globale di gassificazione passa da circa il 75% per ST pari a 0,07% al 25% per un contenuto di ST pari al 6,2% a conferma del ridotto tempo di residenza riferito al contenuto organico in ingresso al bench scale.

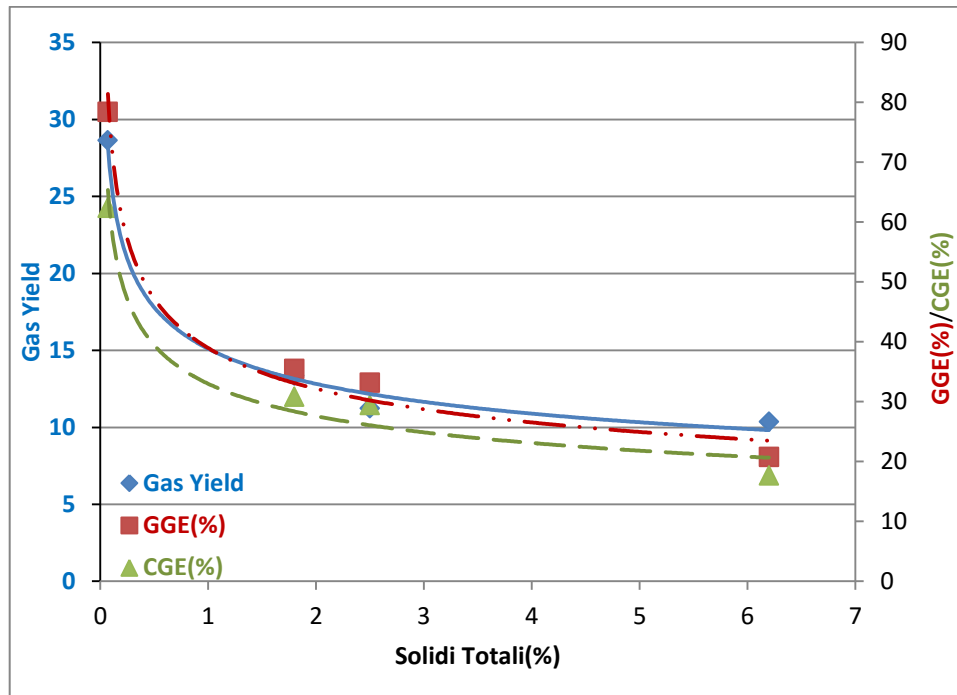


Figura 8. Composizione del gas rispetto all'alimentazione della microalga.
[Q=10 mL/min; T=550 °C; P=250 bar]

Per quanto attiene la fase liquida prodotta, i test sperimentali non hanno mostrato evidenze in termini di effetto di RT sulla concentrazione della fase liquida prodotta, tuttavia è possibile mostrare dei range di concentrazione per le specie analizzate, come di seguito mostrate.

Tabella 10. Concentrazione dei prodotti in fase liquida

<i>Specie</i>	<i>Concentrazione [ppm]</i>
Glucosio	0-250
Xylitolo	0-20
Acido Formico	150-800
Acido Acetico	150-1000
5-HMf	0 - 3
2-Furaldeide	0-2
Siringaldeide	5 - 50
Totale	300 - 2100

La Tabella 10 mostra i range di concentrazione delle specie analizzate in fase liquida. E' possibile notare che per le microalge oggetto di indagine, l'acido acetico e l'acido formico rappresentano circa l'80% della fase liquida e questo a conferma di quanto presente in letteratura circa il percorso di reazione che vede la presenza di acido acetico e acido formico quali intermedi principali nel percorso di reazione che porta alla formazione di syngas.

5 Conclusioni

Per la valorizzazione energetica di biomasse ad elevato contenuto in umidità, finalizzato alla produzione di energia elettrica, biofuels e bioprodotto, una valida alternativa è rappresentata dai processi di gassificazione idrotermici (SCWG), in quanto le biomasse umide, alimentate tal quali, possono essere gassificate indipendentemente dal contenuto di umidità e senza essiccamento o trattamenti preventivi, raggiungendo ottime rese [19,20].

La caratteristica peculiare di questi processi è l'alta pressione a cui le reazioni vengono condotte, in questo modo il gas prodotto è già pressurizzato in uscita dal sistema e questo rappresenta un vantaggio per l'utilizzo in turbine ma anche per alimentare processi successivi che richiedono pressioni operative maggiori di quella atmosferica.

In questo lavoro, le prove sperimentali sono state effettuate con alimentazioni continue di digestato da fanghi zootecnici a 550 °C e 250 bar con tempi di permanenza di circa 20 minuti, mediante un impianto bench scale, realizzato presso i laboratori del Centro di Ricerca ENEA di Trisaia (MT).

I principali risultati per il digestato di reflui zootecnici hanno mostrato che per l'alimentazione nel range di 6 - 14 mL/min è possibile produrre un gas di sintesi con un potere calorifico elevato (HHV) di circa 22 MJ/kg di contenuto organico e con una resa di gas di circa il 13%. Sono state valutate l'Efficienza di Gassificazione di Carbonio e l'Efficienza Globale di Gassificazione, ottenendo rispettivamente il 35 ed il 45%. Per questi parametri di processo SCWG, non si è vista nessuna influenza del tempo di permanenza nel campo di indagine. Il Syngas ottenuto ha presentato una concentrazione di idrogeno nel range di 40-45% vol, mentre per il metano è di circa il 15% vol. La fase liquida è stata analizzata in termini di glucosio e di altre specie come aldeidi, furani, alcoli ed acidi carbossilici in concentrazione compresa 350-650 ppm: il basso contenuto di liquidi potrebbe suggerire un processo adatto non soltanto per la produzione di energia, ma anche per il trattamento dei rifiuti.

Nel caso delle microalghe *Scenedesmus dimorphus* il syngas prodotto presenta un Potere Calorifico Superiore di circa 22 MJ/Nm³ con una resa in gas fortemente dipendente dal contenuto di solidi totali e variabile nel range 10 a 30, quest'ultimo per microalghe con un contenuto di solidi totali di circa lo 0,07%, nettamente superiore a quello ottenibile nei range di indagine del digestato. Analogamente la SCWG della μ -alga ha mostrato più elevate efficienze globali di gassificazione rispetto al digesto, a parità di condizioni operative, per un più basso contenuto di solidi totali, raggiungendo valori pari a circa l'80%.

Per quanto attiene la fase liquida prodotta, l'80% della quale è rappresentata da acido acetico ed acido formico, potrebbero essere valorizzate per la produzione di syngas, regolando opportunamente i tempi di residenza, oppure potrebbero trovare valorizzazione come bio-based per l'industria chimica. Per queste ultime matrici oggetto di indagine il contenuto in termini di composti organici nella fase liquida è risultato nettamente superiore a quello ottenuto in analoghe condizioni dal digestato tal quale.

In conclusione si può ritenere che, grazie alla grande versatilità nell'uso delle materie prime gassificabili, il processo SCWG presenta delle interessanti prospettive per un futuro sviluppo tecnologico, soprattutto nella produzione di un residuo liquido contenente intermedi organici ad elevato valore per l'industria chimica. E' necessario, al fine di valutare le possibilità di utilizzo della tecnologia di ulteriori sforzi in ambito sperimentale al fine di poter associare delle cinetiche apparenti di produzione delle diverse fasi al variare di contenuto organico e tempi di residenza.

6 Riferimenti bibliografici

1. H,T, Nguyen, E, Yoda, M, Komiyama. Catalytic supercritical water gasification of proteinaceous biomass: Catalyst performances in gasification of ethanol fermentation stillage with batch and flow reactors. *Chemical Engineering Science*, **109**, 197–203 (2014).
2. S, Sivasangar, Z, Zainal, A, Salmiaton, Y,H, Taufiq-Yap. Supercritical water gasification of empty fruit bunches from oil palm for hydrogen production. *Fuel*, **143**, 563–569 (2015).
3. R, Cherad, J,A, Onwudili, P,T, Williams, A,B, Ross. A parametric study on supercritical water gasification of Laminaria hyperborea: A carbohydrate-rich macroalga. *Bioresource Technology*, **169**, 573–580 (2014).
4. M, Watanabe, T, Sato, H, Inomata, R,L, Smith, K, Arai, A, Kruse, E, Dinjus. Chemical reactions of C-1 compounds in near-critical and supercritical water. *Chem, Rev*, **104**, 5803–5821 (2004).
5. <http://www.wrap.org.uk>
6. <http://www.sgc.se>
7. Gazzetta Ufficiale - Serie Generale - n, 187 del 11 agosto 2012, LEGGE 7 agosto 2012, n. 134. Conversione in legge, con modificazioni, del decreto-legge 22 giugno 2012, n. 83, recante misure urgenti per la crescita del Paese.
8. Gazzetta Ufficiale n, 88 del 14 aprile 2006 - Supplemento Ordinario n, 96, Decreto Legislativo 3 aprile 2006, n. 152, "Norme in materia ambientale".
9. Gazzetta Ufficiale n. 121 del 26 maggio 2010, Decreto Legislativo 29 aprile 2010, n.75. "Riordino e revisione della disciplina in materia di fertilizzanti, a norma dell'articolo 13 della legge 7 luglio 2009, n. 88"
10. <http://www.crpa.it>
11. <http://www.compost.it>
12. F, Ondze, O, Boutin, J,-C, Ruiz, J,-H, Ferrasse, F, Charton. Supercritical water gasification of beet residues: From batch to continuous reactor. *Chemical Engineering Science*, **123**, 350–358 (2015).
13. M, Gong, W, Zhu, Z,R, Xu, H,W, Zhang, H,P, Yang. Influence of sludge properties on the direct gasification of dewatered sewage sludge in supercritical water. *Renewable Energy*, **66**, 605-611 (2014).
14. S,N, Reddy, S, Nanda, A,K, Dalai, J,A, Kozinski. Supercritical water gasification of biomass for hydrogen production. *International journal of hydrogen energy*, **39**, 6912-6926 (2014).
15. L, Zhang, C,C, Xu, P, Champagne. Energy recovery from secondary pulp/paper-mill sludge and sewage sludge with supercritical water treatment. *Bioresource Technology*, **101**, 2713–2721 (2010).
16. N,Y, Acelas, D,P, López, D,W,F, Brilman, S,R,A, Kersten, A,M,J, Kootstra. Supercritical water gasification of sewage sludge: Gas production and phosphorus recovery. *Bioresource Technology*, **174**, 167–175 (2014),
17. A,A, Peterson, F, Vogel, R,P, Lachance, M, Fröling, M,J, Antal Jr, J,W, Tester. Thermochemical biofuel production in hydrothermal media: A review of sub- and supercritical water technologies. *Energy & Environmental Science*, **1**, 32-65 (2008).
18. M, Gong, W, Zhu, H,W, Zhang, Q, Ma, Y, Su, Y,J, Fan. Influence of NaOH and Ni catalysts on hydrogen production from the supercritical water gasification of dewatered sewage sludge. *International journal of hydrogen energy*, **39**, 19947-19954 (2014).
19. P, Basu. Hydrothermal Gasification of Biomass, in Biomass Gasification, Pyrolysis, and Torrefaction. *Academic Press*, **9**, 315–352 (2013).
20. A, Byrd, K, Pant, R, Gupta. Hydrogen production from glycerol by reforming in supercritical water over Ru/Al₂O₃ catalyst. *Fuel*, **87**, 2956–2960 (2008).