Università degli Studi di Napoli Federico II
Università degli Studi di Palermo
Università degli Studi di Salerno

BioMAc 2016

Bioreattori a Membrane (MBR)
e trattamenti avanzati per la depurazione delle Acque

PRODUZIONE DI ENERGIA DA PROCESSI BIOLOGICI

Aldo Muntoni – Università di Cagliari

Palermo, 27-28 ottobre 2016

Sommario

- **Introduzione**
  - Evoluzione della gestione dei residui biodegradabili
  - Da Sistema Integrato di Gestione a Economia Circolare
  - Situazione attuale
- **Il concetto di bioraffineria**
  - Elementi caratterizzanti, evoluzione/tipologie
  - Prospettive e limiti
- **Il ruolo della produzione biologica di H_2 nel concetto di bioraffineria**
  - Principi base della produzione fermentativa
  - Prospettive e processi combinati
- **Considerazioni conclusive**

BioMAc 2016

Introduzione

- **Biodegradabilità: da sempre problema e opportunità**
- **Obiettivo storico: abbattimento del carico organico, soprattutto per i reflui**
- **Consolidata valorizzazione dei residui biodegradabili solidi nel Sistema Integrato di Gestione…ma con criticità (costi, basso valore aggiunto del compost)**
- **Effetti della implementazione dei concetti della Economia Circolare:**
  - superamento del trattamento come unico obiettivo, anche per i reflui
  - massimizzazione dell'entità e qualità del recupero: minimizzazione elementi lineari, pluralità del recupero, elevato valore aggiunto dei bio-prodotti, flessibilità dei processi in relazione al contesto ed al mercato
- **Focus sui rifiuti solidi: gestione sempre più spostata a monte, forte ridimensionamento della impiantistica di valle**

BioMAc 2016

Situazione attuale (focus su FORSU)

- **Vantaggi integrazione di digestione anaerobica e compostaggio (LCA, riconosciuti anche dal CIC)**
  - miglior bilancio energetico con produzione di energia rinnovabile
  - miglior controllo emissioni e a costi minori, in particolare riduzione quelle di CO_2
  - contenimento problemi olfattivi: fasi maggiormente odorigene in reattore chiuso;
  - miglior controllo impatti olfattivi anche durante compostaggio: digestato già semi-stabilizzato;
  - minor impegno superficie a parità di potenzialità: maggior compattezza dell'impiantistica per digestione anaerobica;
  - riduzione fabbisogno strutturante ligno-cellulosico rispetto al compostaggio diretto.
  - maggiore omogeneità flussi in ingresso alla fase aerobica;
  - maggiori garanzie riduzione patogeni: doppio passaggio termico

BioMAc 2016

- **Bilancio energetico-ambientale**
  - consumi energetici compostaggio diretto: 27-65 kWhe

    consumi energetici DA: 50-55 kWhe, autoprodotti + surplus a compostaggio o rete
  - benefici energetici compostaggio diretto: 320 MJeq/t

    benefici energetici integrazione DA e compostaggio: 3700 MJeq/t
  - riduzioni emissioni CO_2 equivalenti compostaggio diretto: 28 kg CO_2eq/t

    riduzioni emissioni CO_2 equivalenti integrazione DA e compostaggio: 240 kg CO_2eq/t
- **Necessità garantire maggiori potenzialità senza necessariamente individuare nuovi siti**
- **Coerenza con sistema energetico basato anche su piccoli centri delocalizzati e contributo a obiettivi del Piano Azione Nazionale energie rinnovabili in Italia (17% consumo totale di energia e 10% biocombustibili al 2020)**

BioMAc 2016

- **UE: > 250 grandi impianti, potenzialità complessiva > 9.000.000 t/anno, 3.000.000 t/anno per FORSU da raccolte differenziate**
- **In assoluto: Germania > 2.000.000 t/anno e Spagna > 1.600.000 t/anno**

  Normalizzando: Paesi Bassi e Svizzera 50.000 t/anno*milione ab.
- **Germania da 8.000 t/anno*milione ab. nel 2001 a circa 24.000 t/anno*milione ab. nel 2014**
- **Belgio e Paesi Bassi: 80% impianti di compostaggio integrati con sezione di digestione anaerobica**
- **Paesi Bassi: sostituire fino al 30% dell'attuale consumo di gas naturale con biogas al 2030**
- **Potenzialità media impianti in UE: circa 30.000 t/anno potenzialità ottimale minima, ottimo assoluto sulle 50.000 t/anno**

BioMAc 2016

- **67% della potenzialità complessiva opera in condizioni mesofile, 33% termofile**
- **89% della potenzialità complessiva è dedicata alla sola FORSU, 11% codigestione con agro-industriali**
- **93% della potenzialità complessiva è a stadio singolo**
- **62% della potenzialità complessiva opera a secco, 38% a umido**

BioMAc 2016

- **Italia: 600.000 t/anno, circa 10.000 t/anno*milione di ab., circa un terzo della potenzialità complessiva di compostaggio diretto FORSU**
- **20 impianti, 17 a Nord, 1 nel Centro e 2 nel Sud**
- **Impianti medio/grandi, potenzialità media autorizzata circa 35.000 t/a**
- **Regione Veneto: 10 su 16 impianti sono del tipo integrato**
- **il CIC stima entro il 2020 ulteriori 2.000.000 t/anno avviati a trattamento integrato**

BioMAc 2016

Bioraffinerie

- Ulteriore sviluppo: transizione da

  impianti di trattamento: piano economico basato essenzialmente sulla tariffa di conferimento

  a

  impianti di recupero: piano economico basato anche sul valore aggiunto dei prodotti recuperati, massimizzazione del recupero di energia e di materiali

BioMAc 2016

- BIORAFFINERIA

  processo industriale in cui una biomassa viene convertita in bio-combustibili, idrogeno come vettore energetico, calore, energia e altri sottoprodotti chimici a elevato valore aggiunto, attraverso la opportuna combinazione di una pluralità di processi biologici

BioMAc 2016

Motivazioni

- Prezzo del petrolio caratterizzato da fluttuazioni significative;
- Crescita demografica ed economica in Cina e India comporta una forte domanda di prodotti chimici;
- Garantire per la UE l'indipendenza energetica e, in generale, una limitata dipendenza da Paesi instabili politicamente;
- Aumentare la consapevolezza verso soluzioni tecnologiche eco-compatibili;
- Sviluppo dei bio-processi

BioMAc 2016

Fattore 1 - Sostenibilità ambientale

- In primo luogo:

  confronto con raffinerie tradizionali in termini di impatti netti su salute umana, qualità dell'ambiente e il consumo di risorse

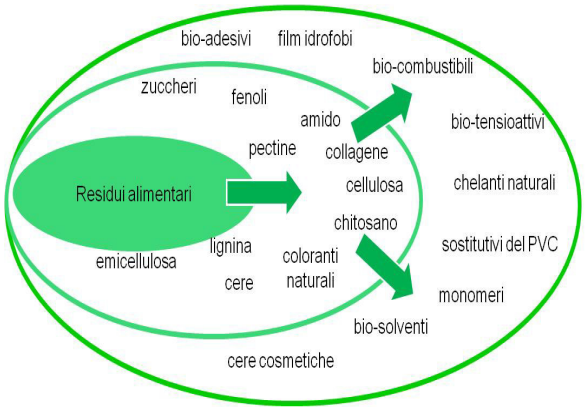
- Tuttavia

  anche necessità di non aggravare la sottrazione di colture alla catena alimentare

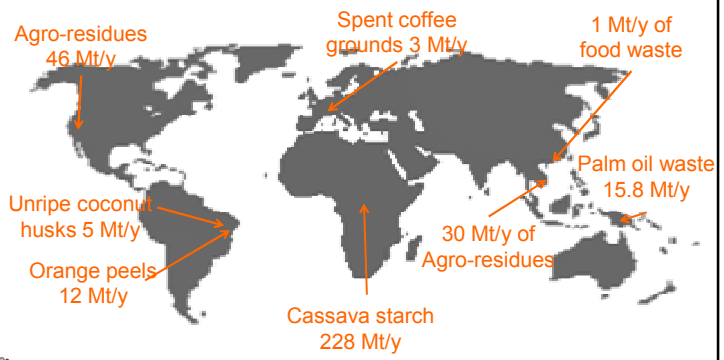
  →

  ricorso a biomasse di scarto, contribuendo nel contempo alla gestione ambientalmente compatibile dei residui biodegradabili

BioMAc 2016



- **Sostenibilità ambientale → minimizzare scarti alimentari → compensare con scarti agro-industriali (ampiamente e diffusamente disponibili)**



- **Esempio**

  70 e 105 Mt/anno di agrumi per produzione succhi alimentari

  Metà di tale massa diventa scarto che contiene:

  limonene (3.8 % in peso), flavonoidi (4.5 %), pectine (20-30 %), cellulosa (37.08 %), emicellulosa (11,04 %), zuccheri (9,57 %), vitamine, acidi, coloranti, oli naturali

Fattore 2 - Processo a cascata (*cascading principle*)

- **Non più mono-substrato e mono-prodotto**
- **Pluralità residui biodegradabili → pluralità processi in serie → pluralità di bio-prodotti**
- **Processo a cascata diretta: bio-prodotti recuperati nelle prime fasi e scarti utilizzati per recuperare bio-energia**

  Processo a cascata inversa: prima bio-energia e poi bio-prodotti derivati dagli scarti delle fasi di produzione energetica

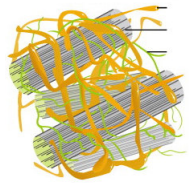
  Scelta funzione del contesto in termini di: bisogni energetici, attività industriali a contorno, mercato, biomasse disponibili, risorse tecnologiche

Analisi delle biorisorse disponibli

BioMAc 2016

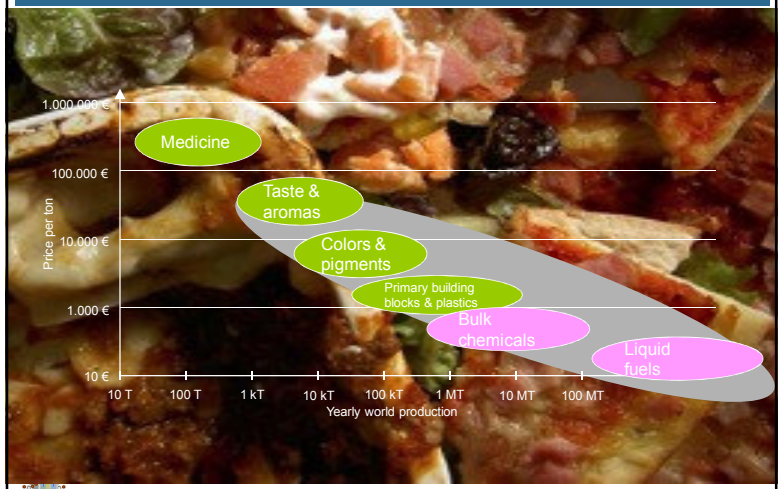
Fattori 1 + 2 → Evoluzione concetto bioraffineria

Generazione	Tipologia di biomassa	Caratteristiche principali del processo e principali prodotti
1ª	Colture energetiche (colza, canna da zucchero, amido da mais)	Bioetanolo mediante fermentazione (senza pretrattamento)
2ª	Biomassa lignocellulosica, legno	Bioetanolo e biodiesel mediante fermentazione (con pretrattamento), nonché polimeri, ammorbidenti, lubrificanti naturali, gomme naturali, resine, nylon, leganti naturali e combustibili solidi a basso contenuto di zolfo
3ª	Alghe e colture ingegnerizzate per incrementare il contenuto di zuccheri e grassi	Dalle alghe enzimi, carboidrati, proteine, lipidi; carboidrati e lipidi lavorati per produrre bio-combustibili, cosmetici, bio-reagenti, alimenti animali. Alghe sono fermentate/digerite con recupero di idrogeno e biometano. La CO_2 separata viene alimentata alle alghe
4ª	Scarti alimentari (FORSU) e agro-industriali	Bio-combustibili, enzimi, bio-reagenti, antibiotici



BioMAc 2016

Fattore 3 – Sostenibilità economica



BioMAc 2016

- **Uno dei maggiori ostacoli: potenzialità minima ritenuta necessaria**
- **Bioraffinerie → impianti di grande taglia**

  Potenzialità minima in entrata: 500.000-700.000 t/anno

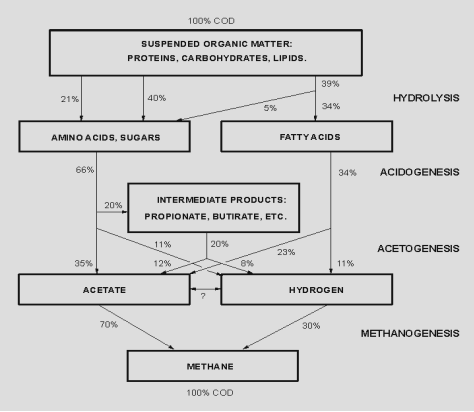
  difficilmente reperibili in Europa entro distanze accettabili
- **Contesto più favorevole in Asia**

  es. Shangai smaltisce ogni giorno circa 10.000 t di RU con 70% FORSU
- **Necessità di sviluppare schemi di processo che siano sostenibili nel contesto Europeo**

BioMAc 2016

….e a proposito di schemi sostenibili in Europa…

- **Produzione biologica di idrogeno via *dark fermentation* (bioraffineria a cascata inversa): maggiori prospettive di sviluppo su scala reale…anche perché parte del processo di DA**



BioMAc 2016

Produzione di bio-H_2 mediante dark fermentation

- **Necessità di inibire metanogenesi: pH, HRT, pre-trattamento termico, inibizione chimica**
- **Pluralità processi fermentativi (non tutti favorevoli) e influenza combinata dei parametri operativi (pH, HRT, T, OLR, agitazione, tipo di reattore, ecc.)**

  Fermentazione clostridica

  $C_6H_{12}O_6 + 2\ H_2O \rightarrow 2\ CH_3COOH + 4\ H_2 + 2\ CO_2$

  $C_6H_{12}O_6 \rightarrow CH_3CH_2CH_2COOH + 2\ H_2 + CO_2$

- **Ottimizzazione dei parametri substrato-specifica**
- **Recupero del contenuto energetico e stabilizzazione substrato incompleti → necessità di inserimento in un processo multi-stadio**

  $C_6H_{12}O_6 + 6\ H_2O \rightarrow 12\ H_2 + 6\ CO_2$

BioMAc 2016

Produzione combinata H_2 + CH_4 (doppio stadio)

- **Combinazione più ovvia**

  $C_6H_{12}O_6 + 2\ H_2O \rightarrow 2\ CH_4 + 4\ CO_2 + 4\ H_2$

- **Contenuto energetico glucosio: 2888 kJ/mol**

  Contenuto energetico idrogeno: 242 kJ/mol

  Contenuto energetico metano: 801 kJ/mol

  → efficienza di conversione energetica: 89,0%

  (vs efficienza conversione metanogenesi: 83,2%)

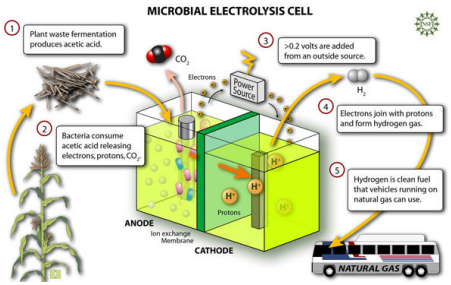
- **Idrolisi più efficiente e metanogenesi in ambiente dedicato → possibilità di più alta produzione di CH_4 rispetto al monostadio (+20%)**

BioMAc 2016

Combinazione DF + sistemi BES

- **DF + microbial electrolysis cells (MECs)**

  Ossidazione biologica di un substrato organico (acidi volatili, alcoli) in un compartimento anodico con ausilio di un circuito elettrico esterno (voltaggio applicato: circa 0,14 V) Protoni e elettroni generati dal processo degradativo vengono trasferiti a un compartimento catodico attraverso una membrana semipermeabile ed il circuito esterno, rispettivamente Nel comparto catodico protoni ed elettroni vengono ricombinati con produzione di H_2

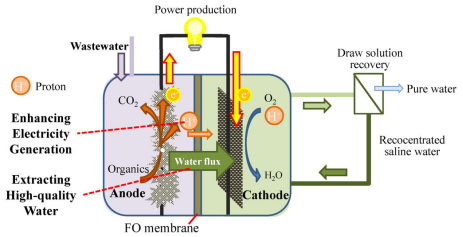


BioMAc 2016

- **DF + microbial fuel cells (MFCs)**

I batteri degradano in un comparto anodico gli acidi organici prodotti durante una precedente fase fermentativa

Gli elettroni generati dalla reazione di degradazione vengono poi trasferiti dal comparto anodico al catodo attraverso un circuito esterno producendo elettricità



OsMFC

BioMAc 2016

Altre combinazioni

- **DF + foto-fermentazione**

Alcuni batteri fotosintetici sono in grado di usare acidi organici a catena corta come donatori di elettroni per generare H_2.

Efficienza combinata recupero H_2: 1,77 + 3,63 = 5,4 moli H_2/mole di glucosio

- **DF + recupero bio-prodotti**

Effluente DF come substrato idoneo per la sintesi, in condizioni aerobiche o anossiche, di bio-polimeri quali poliidrossialcanoati (PHA), una famiglia di poliesteri lineari di 3, 4, 5 e 6-idrossiacidi

Grazie alle loro proprietà, i PHA rappresentano una valida alternativa alle plastiche tradizionali non biodegradabili

BioMAc 2016

Conclusioni

La stabilizzazione di residui biodegradbili offre l'opportunità per il recupero di bio-combustibili, idrogeno come vettore energetico, prodotti di fermentazione e bio-derivati ad elevato valore aggiunto come i bio-polimeri

I processi che consentono il raggiungimento di tali obiettivi possono essere combinati in un unico sistema sinergico e caratterizzato da notevole flessibilità, sia in termini di tipologia di residui trattabili, sia di prodotti finali, orientando tipologia e quantità degli stessi in funzione delle evoluzioni del mercato

Il concetto di bio-raffineria di ultima generazione si presta a rivitalizzare l'industria chimica di base di molte aree attualmente economicamente e socialmente depresse consentendone la transizione verso la cosiddetta chimica verde

BioMAc 2016

La dark fermentation è idonea a ricoprire il ruolo di stadio iniziale in virtù del potere idrolitico e fermentativo

Pragmaticamente, è evidente che nelle condizioni attuali lo schema di bio-raffineria che si caratterizza per le prospettive più concrete è quello "corto" che prevede il semplice accoppiamento di produzione di H_2 e CH_4

Questo perché l'impiantistica necessaria è già nota e disponibile e, soprattutto, è implementabile anche per potenzialità relativamente basse (20.000 t/anno), contro le 500.000 t/anno che sono considerate la soglia minima per la sostenibilità tecnico-economica di schemi più complessi e completi

BioMAc 2016

Grazie per l'attenzione

e grazie a:
G. De Gioannis, D. Spiga, F. Asunis, V. Loddo
A. Carucci, S. Milia, M. Erby, C. Camedda
A. Polettini, R. Pomi, A. Rossi
M. Mascia

Aldo Muntoni
Università di Cagliari – Dipartimento di Ingegneria Civile. Ambientale e Architettura
amuntoni@unica.it

Università di Cagliari

BioMAc 2016