

La digestione anaerobica ed il recupero di energia da biogas

Prof.ssa Valeria CASSON MORENO

Dipartimento di Ingegneria Civile ed Industriale

Università di Pisa

valeria.cassonmoreno@unipi.it



UNIVERSITÀ DI PISA

Sintesi dei contenuti

1) Biogas & biometano

- Cosa sono
- Filiera
- Perché li produciamo
- Generalità sui processi di digestione anaerobica
- Tipiche configurazioni di impianto

2) Problematiche di sicurezza

- Analisi incidenti passati
- Cause
- Conseguenze
- Apparecchiature coinvolte
- Lezioni apprese e conclusioni

Generalità su biogas e biometano

Cos'è il biogas

Gas combustibile prodotto a partire dalla biomassa e/o dalla frazione biodegradabile dei rifiuti, che può essere trattato in un impianto di purificazione per ottenere una qualità analoga a quella del metano, destinato a essere usato come biocarburante o gas di legna.

(DIRETTIVA 2009/28/CE DEL PARLAMENTO EUROPEO E DEL CONSIGLIO del 23 aprile 2009 sulla promozione dell'uso dell'energia da fonti rinnovabili)

O anche biogas derivante da (i) **digestione anaerobica**, (ii) **gassificazione di biomasse**), (iii) gas di **discarica** e (iv) i gas residuati dai processi di **depurazione**.

(DECRETO INTERMINISTERIALE DEL 2 MARZO 2018)

Noi oggi ci focalizzeremo sul biogas inteso come **miscela gassosa** che si ottiene dal processo biologico di degradazione della sostanza organica da parte di microrganismi anaerobici, detto **digestione anaerobica (DA)**.

Cos'è il biogas

Dal punto di vista chimico, il biogas da DA è una miscela:

- **metano** (50-75% in volume*)
 - anidride carbonica (25-50% in volume)
 - acqua (2-7% vol)

 - acido solfidrico (H_2S , 20-20000 ppm vol)
- + tracce di (< 5 % vol)
- ammoniaca (NH_3)
 - altro...

* *Potere calorifico superiore: 16-20 MJ/Nm³*

Metano: 40 MJ/Nm³

Idrogeno: 13 MJ/Nm³

Cos'è il biometano

Purificando il biogas (**UPGRADING**) fino ad composizione in metano adeguata all'immissione in rete o all'utilizzo come combustibile nel trasporto*:

Proprietà	Valori di accettabilità	Unità di misura	Condizioni
Potere Calorifico Superiore	34,95 ÷ 45,28	MJ/Sm ³	
Indice di Wobbe	47,31 ÷ 52,33	MJ/Sm ³	
Densità relativa	0,555 ÷ 0,7		
Punto di Rugiada dell'acqua	≤ -5	°C	Alla pressione di 7000 kPa relativi
Punto di Rugiada degli idrocarburi	≤ 0	°C	Nel campo di pressione 100 ÷ 7.000 kPa relativi
Temperatura max	< 50	°C	
Temperatura min	> 3	°C	



* L'immissione in rete del biometano è subordinata al rispetto di quanto previsto dal Decreto interministeriale del 2 marzo 2018 in relazione alle matrici utilizzate nonché al processo di produzione e trattamento adottato (descritte parte A dell'allegato 3 del decreto del Ministro dello sviluppo economico 10 ottobre 2014 e successive modifiche).

Cos'è il biometano

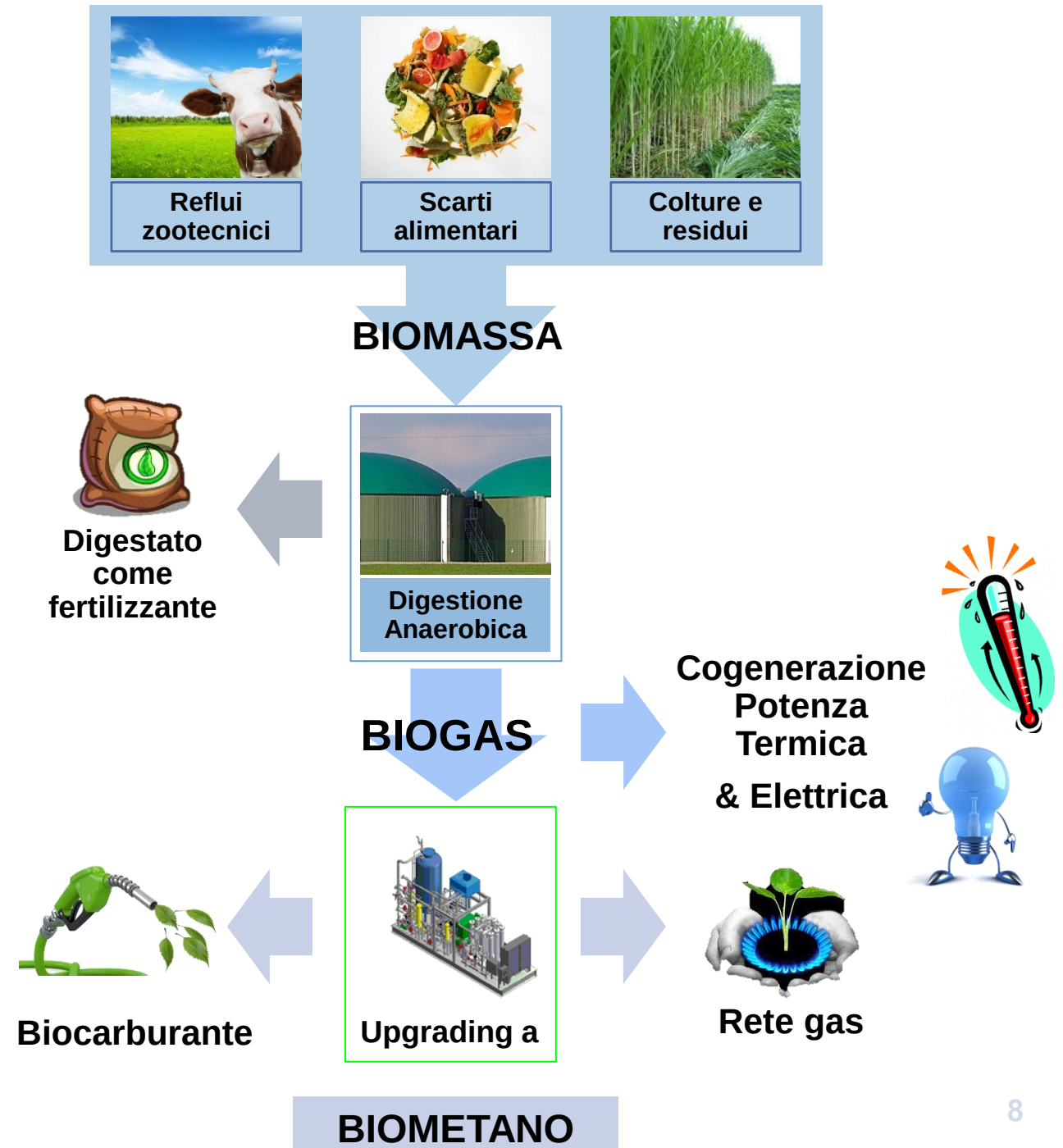
Purificando il biogas (**UPGRADING**) fino ad composizione in metano adeguata all'immissione in rete o all'utilizzo come combustibile nel trasporto*.

Le biomasse di partenza ammesse sono:

- agricole, quali colture dedicate, sottoprodotti e scarti agricoli e deiezioni animali;
- agroindustriali, quali scarti della filiera alimentare;
- rifiuti urbani a matrice organica;
- fanghi di depurazione.

* L'immissione in rete del biometano è subordinata al rispetto di quanto previsto dal Decreto interministeriale del 2 marzo 2018 in relazione alle matrici utilizzate nonché al processo di produzione e trattamento adottato (descritte parte A dell'allegato 3 del decreto del Ministro dello sviluppo economico 10 ottobre 2014 e successive modifiche).

La filiera del biogas e del biometano



Costi unitari in fuzione della biomassa

<https://www.ilbiogas.it/biogas-ricerche-e-studi/fattori-razione-digestore.pdf>

**NB: il costo di produzione del biometano
oggi in Italia varia tra 60 e 100 euro per MWh**

**TABELLA 2 - Esempi di costo unitario del biogas ⁽¹⁾
producibile per diverse biomasse**

Biomassa	Sostanza secca (%)	Produzione potenziale di biogas ⁽²⁾ (m ³ /t t.q.)	Costo ⁽³⁾ (euro/t)	Costo unitario biogas producibile (euro/m ³ biogas)
Insilato di mais	30	200,4 ± 8,2	72	0,36
Insilato di sorgo	20	118,8 ± 4,7	65	0,55
Farina di mais	32,7	225,6 ± 20,9	75	0,33
Farina di riso	89	517,9 ± 1,8	150	0,29
Granella di mais	26,6	182,9 ± 2,7	80	0,44
Pastone di frumento	45	316,9 ± 8	110	0,35
Paglia di orzo	36	190,4 ± 4,9	47	0,26
Liquame suino fresco	4,2	10,4 ± 0,4	0	0,00
Liquame suino predigerito	3,3	5,2 ± 0,3	0	0,00
Liquame bovino	1,8	2,4 ± 0,1	0	0,00
Pollina	23,5	97,8 ± 6,4	0	0,00
Deiezioni di coniglio	37,1	130,2 ± 3,8	0	0,00
Fanghi di depurazione	19,3	46,4 ± 0,9	0	0,00
Rifiuto organico selezionato (1)	55,1	430,3 ± 24,2	-45	-0,10
Rifiuto organico selezionato (2)	48,1	376,1 ± 2,6	-45	-0,12
Rifiuto organico selezionato (3)	45,2	351,2 ± 46,6	-45	-0,13
Frazione organica dei rifiuti	35	226,1 ± 7,7	-45	-0,20
Rifiuto a base vegetale	26,4	177,0 ± 9,3	-45	-0,25
Scarti di frutta e verdura	23,7	158,1 ± 18,7	-45	-0,28
Scarti di carne e pesce	42,4	415,5 ± 10	-45	-0,11
Scarti di macellazione	19	102,5 ± 0,4	-45	-0,44
Scarti della panificazione	66	482,5 ± 27,8	60	0,12
Scarti lattiero-caseari	14,5	112,8 ± 4,4	0	0,00
Trebbie di birra	26	101,8 ± 2,1	20	0,20
Fanghi della produzione di birra	6,3	29,5 ± 0,2	10	0,34
Scarti di patate	20	126,8 ± 3,5	0	0,00
Melasso	98	498,5 ± 6,7	120	0,24
Glicerina	98	587,6 ± 43,3	70	0,12
Sansa di oliva 1	27,6	301,0 ± 9,3	20	0,07
Sansa di oliva 2	83,2	521,9 ± 5	20	0,04
Sanse della lavorazione di oli vari	24,1	175,4 ± 8	20	0,11

⁽¹⁾ I valori negativi indicano la retribuzione per il trattamento del rifiuto.

Perchè?

Tutto è iniziato negli anni 2000, con la strategia Europe «20-20-20», che mirava a:

- ridurre del 20% le emissioni di gas ad effetto serra;
- ridurre i consumi energetico del 20% aumentando l'efficienza energetica;
- portare al 20% il contributo delle energie da fonte rinnovabile sul fabbisogno energetico europeo.

Per raggiungere questi obiettivi, l'UE ha istituito un pacchetto legislativo («Clima-Energia»), che comprendeva 6 ambiti, tra cui **Fonti Rinnovabili** e **Carburanti** per autotrazione.

https://commission.europa.eu/energy-climate-change-environment/overall-targets-and-reporting/2030-targets_it

Perchè?

Gli obiettivi per il 2020, sono poi diventati gli obiettivi per il 2030:

- ridurre del **40%** le emissioni di gas ad effetto serra;
- ridurre i consumi energetici del **27%** aumentando l'efficienza energetica;
- portare al **27 %** il contributo delle energie da fonte rinnovabile sul fabbisogno energetico europeo.

Da cui derivano, tra le altre, la Direttiva sulle **Fonti Rinnovabili 2** e **Carburanti** per autotrazione.

https://commission.europa.eu/energy-climate-change-environment/overall-targets-and-reporting/2030-targets_it

Perchè?

Nel 2021, l'UE rilancia con il Green Deal, ovvero un insieme di iniziative politiche con l'obiettivo generale di raggiungere la **neutralità climatica** (**bilanciamento tra le emissioni di CO₂ antropica e la loro rimozione**) in Europa entro il 2050:

<https://www.eea.europa.eu/it/segnali/segnali-2022/articoli/la-situazione-attuale-l2019energia-alla>



Come siamo messi?

Secondo le valutazioni dell'Agenzia Europea per l'Ambiente, fatta eccezione per il calo causato dalla pandemia di COVID-19, l'Europa ha ottenuto riduzioni costanti delle emissioni di CO₂.

Nel 2020, l'UE ha raggiunto i primi tre obiettivi che si era prefissata.

<https://www.eea.europa.eu/it/segnali/segnali-2022/articoli/la-situazione-attuale-l2019energia-alla>

Nel 2023, la situazione è la seguente:

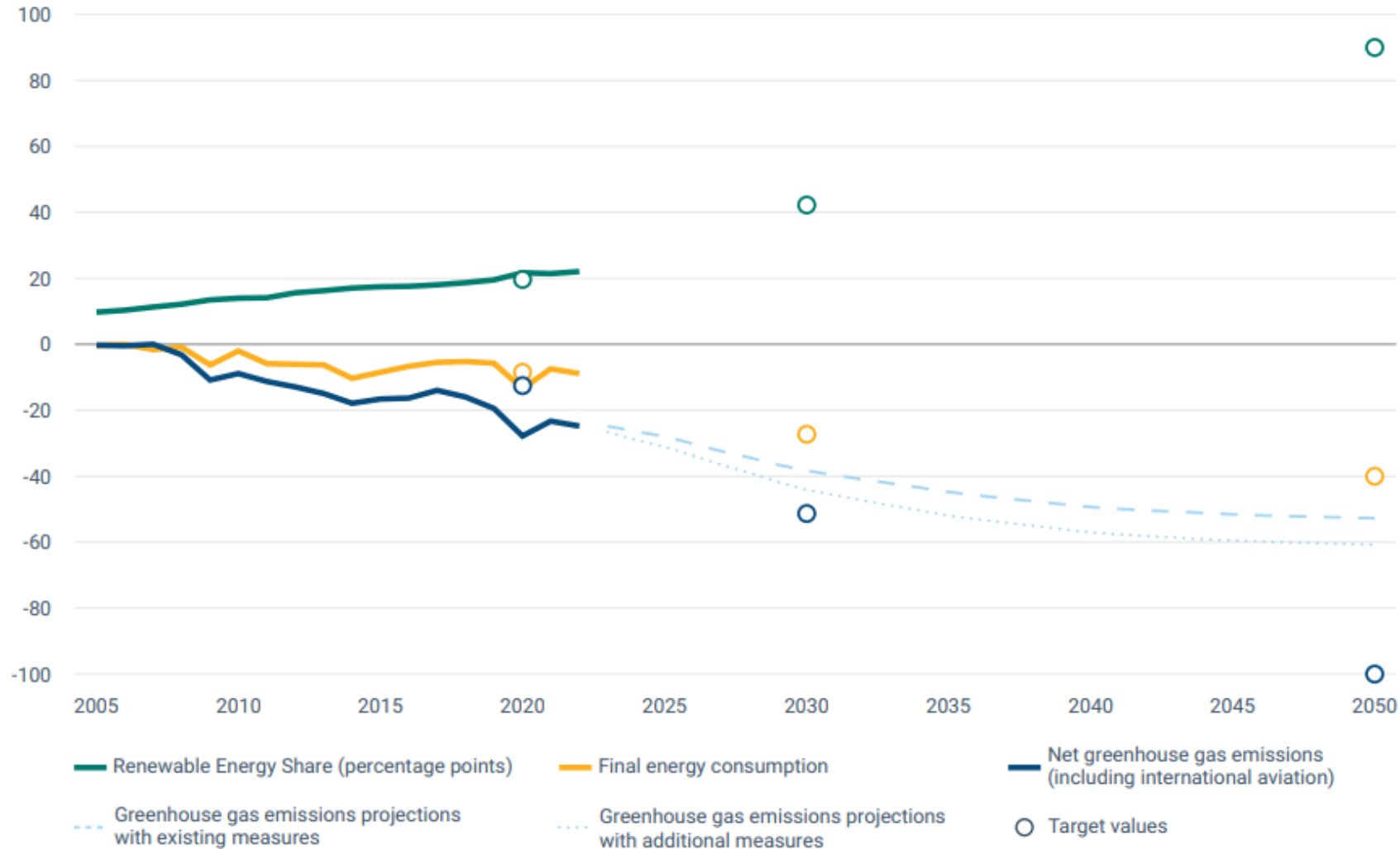
- Emissioni gas serra ridotte del 31%;
- Rinnovabili a quota 22.5%
- Miglioramento efficienza energetica 16 %;

<https://www.eea.europa.eu/publications/trends-and-projections-in-europe-2023>

Come siamo messi?

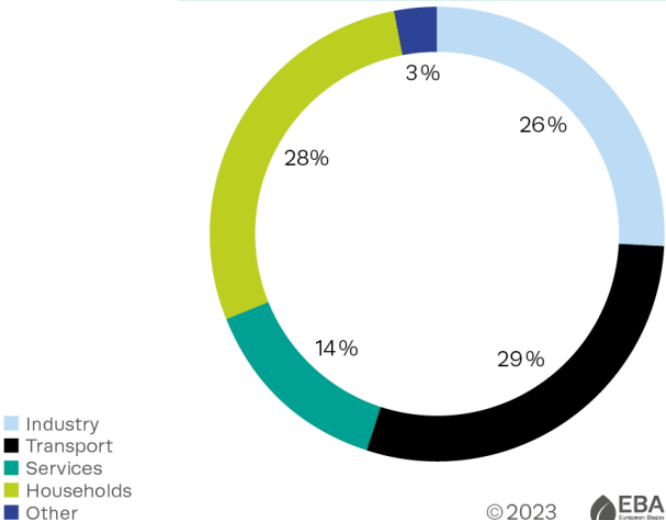
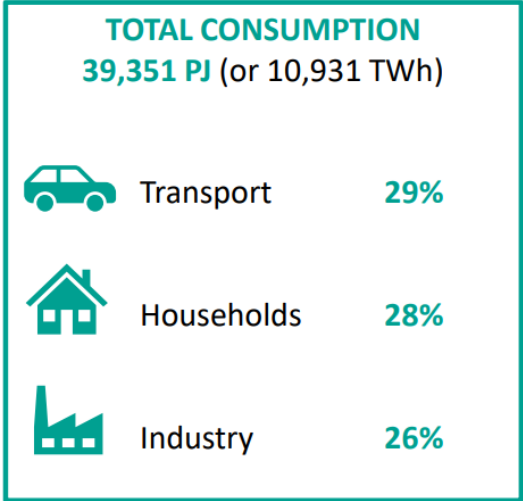
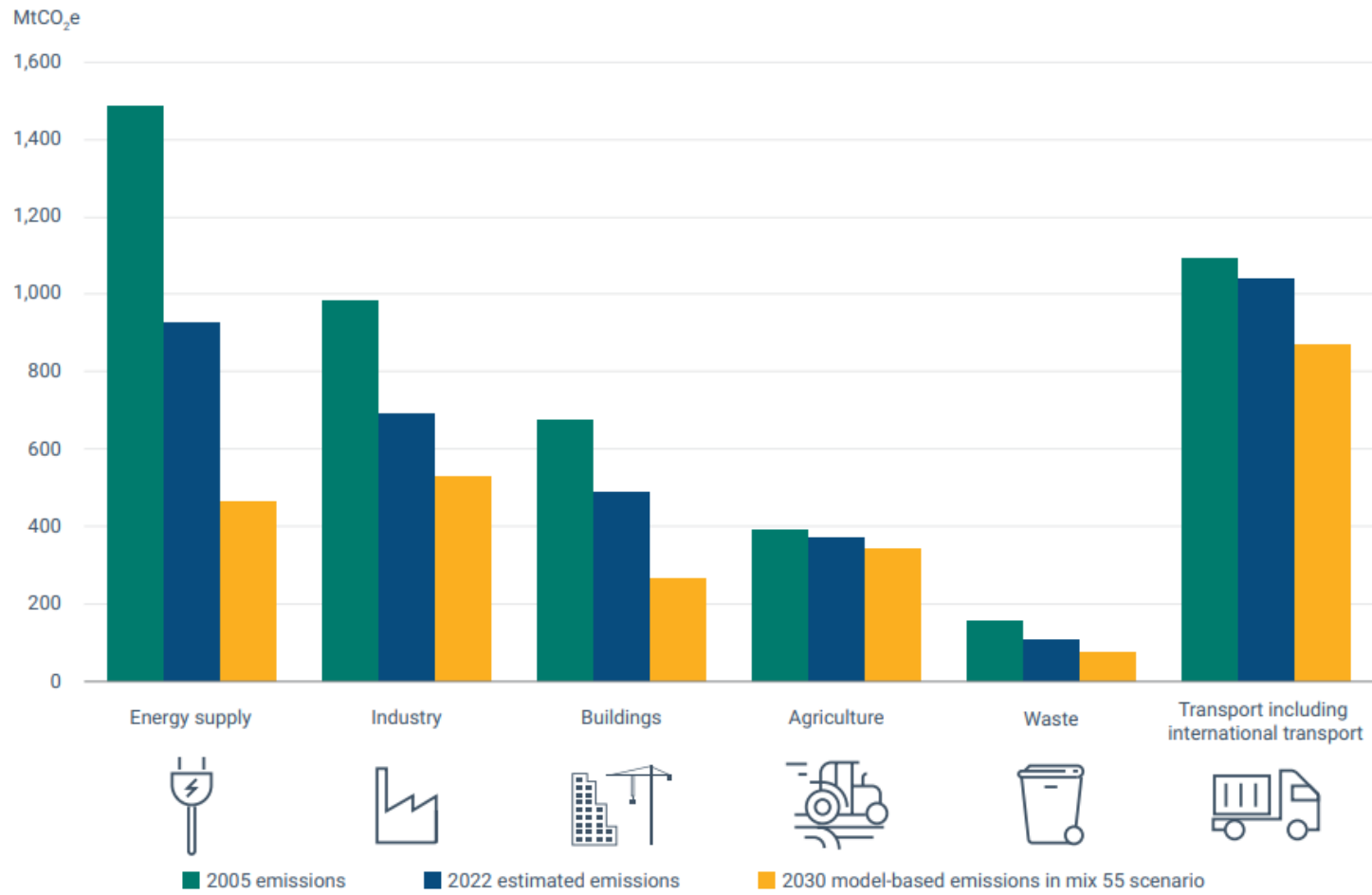
Percentage change compared to 2005

<https://www.eea.europa.eu/publications/trends-and-projections-in-europe-2023>



Consumi ed emissioni per settore

<https://www.eea.europa.eu/publications/trends-and-projections-in-europe-2023>



Come siamo messi?



Ruolo del biogas

DIRETTIVA 2009/28/CE DEL PARLAMENTO EUROPEO E DEL CONSIGLIO del 23 aprile 2009 sulla promozione dell'uso dell'energia da fonti rinnovabili

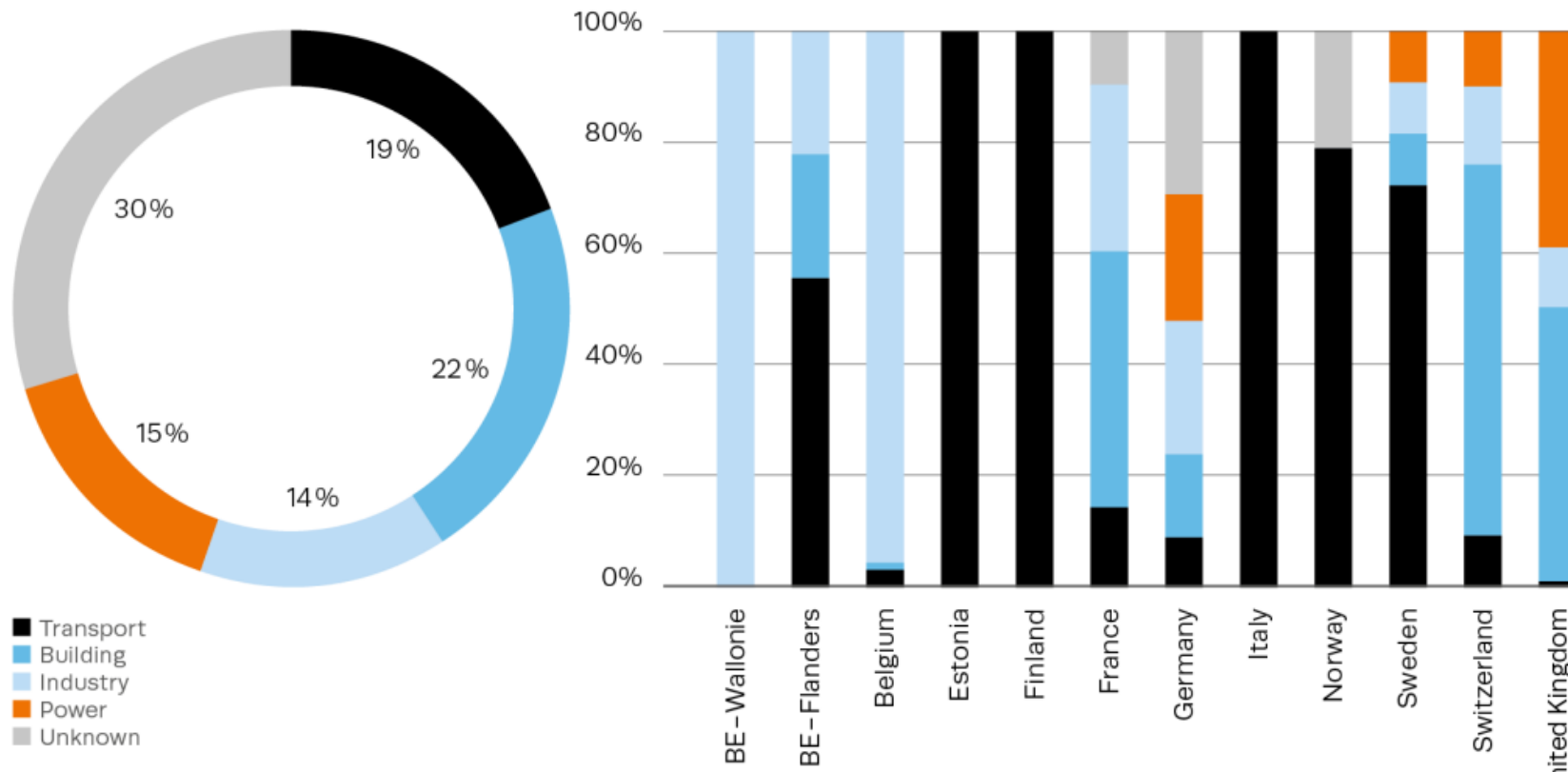
L'utilizzo di materiale agricolo come concimi, deiezioni liquide nonché altri rifiuti animali e organici per la produzione di biogas offre, grazie all'elevato potenziale di riduzione nelle emissioni di gas a effetto serra, notevoli vantaggi ambientali sia nella produzione di calore e di elettricità sia nell'utilizzo come biocarburanti.

A motivo del carattere decentralizzato e della struttura d'investimento regionale, gli impianti di biogas possono contribuire in misura notevole allo sviluppo sostenibile delle zone rurali, offrendo agli agricoltori nuove possibilità di reddito.

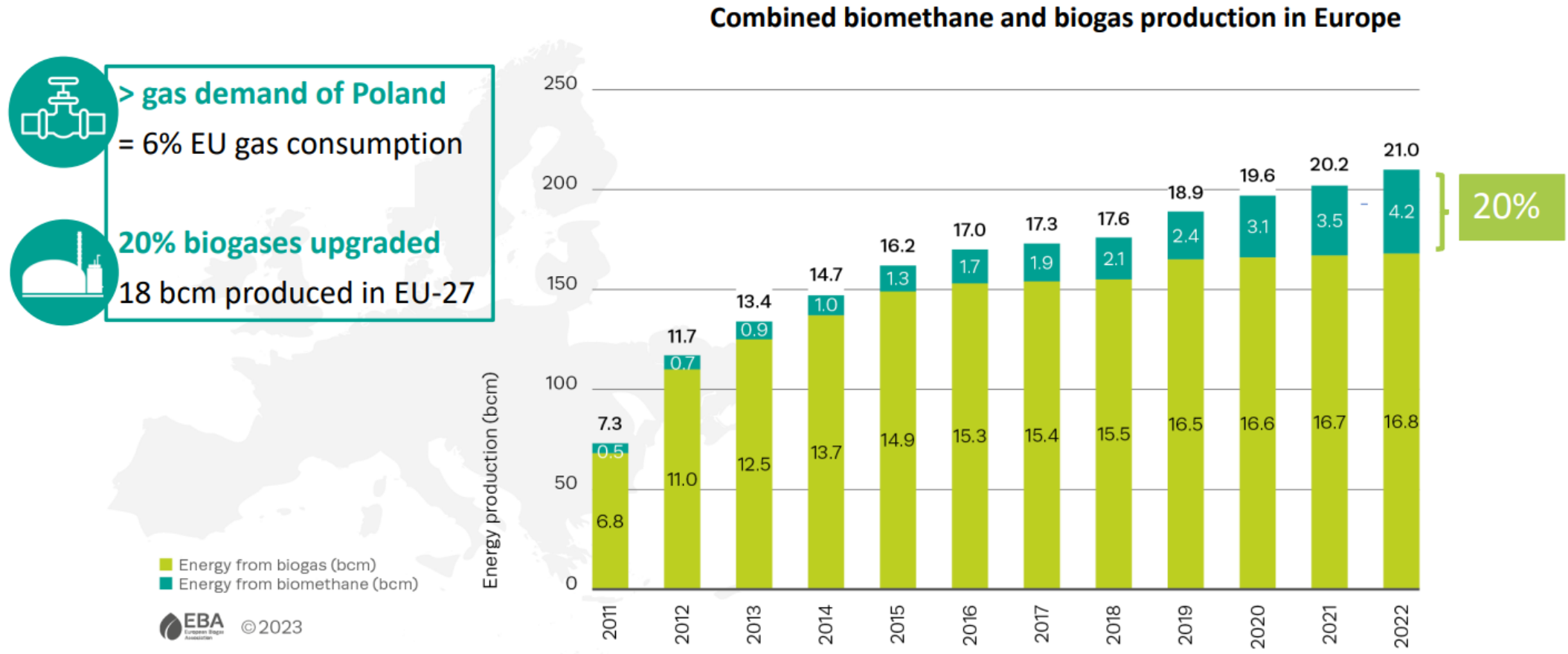
Ruolo del biometano

Percentage of biomethane used per sector overall and per country

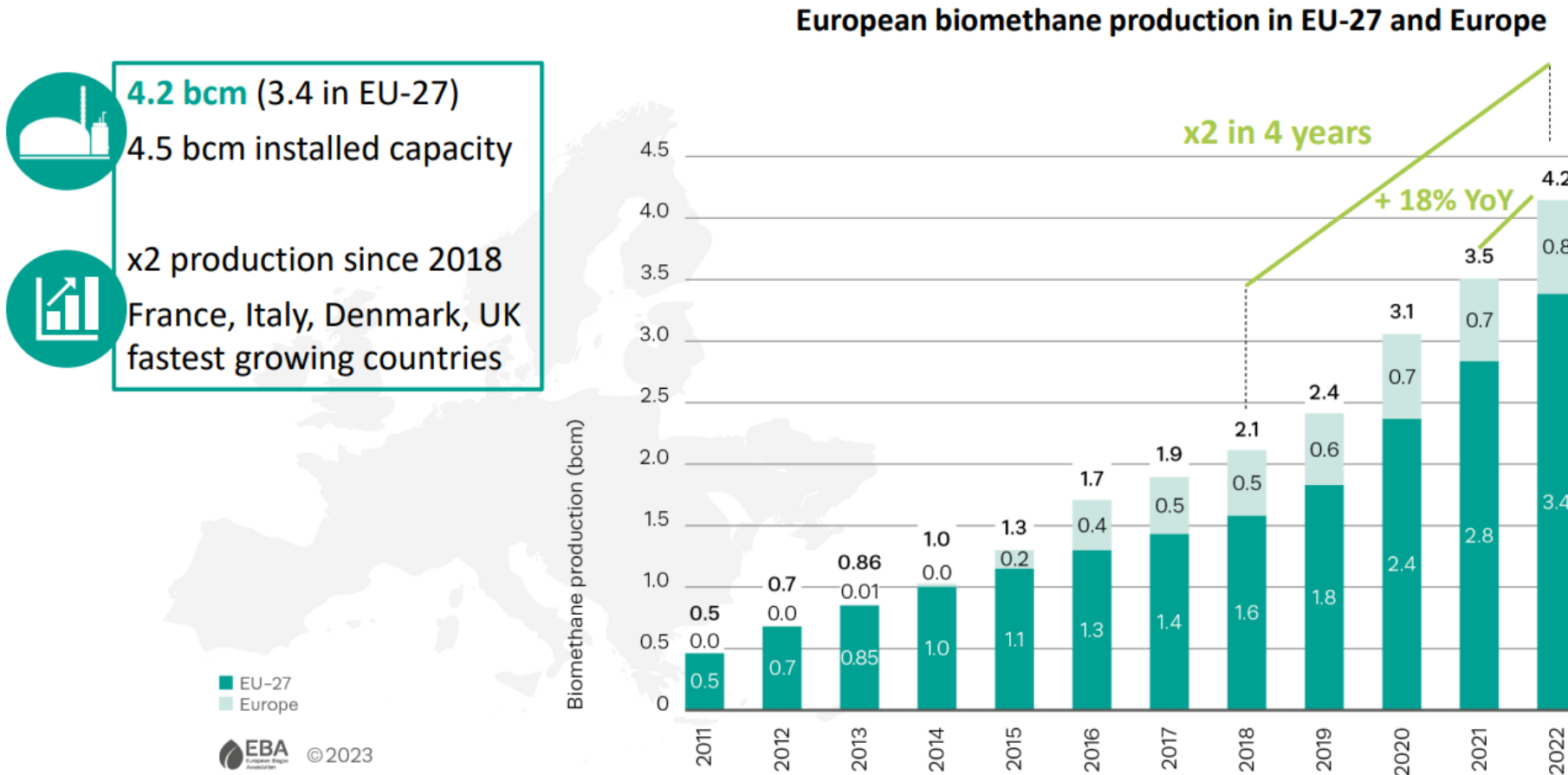
© 2023



Andamento della produzione Europea di biogas



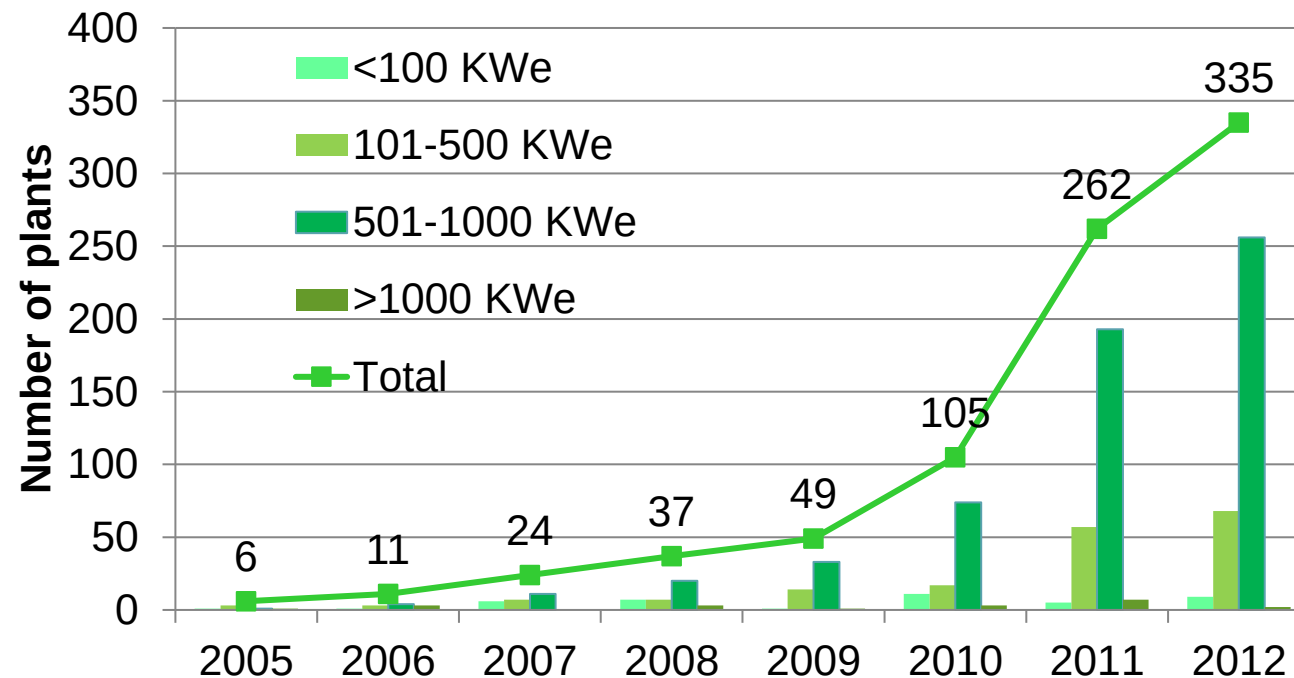
Andamento della produzione Europea di biometano



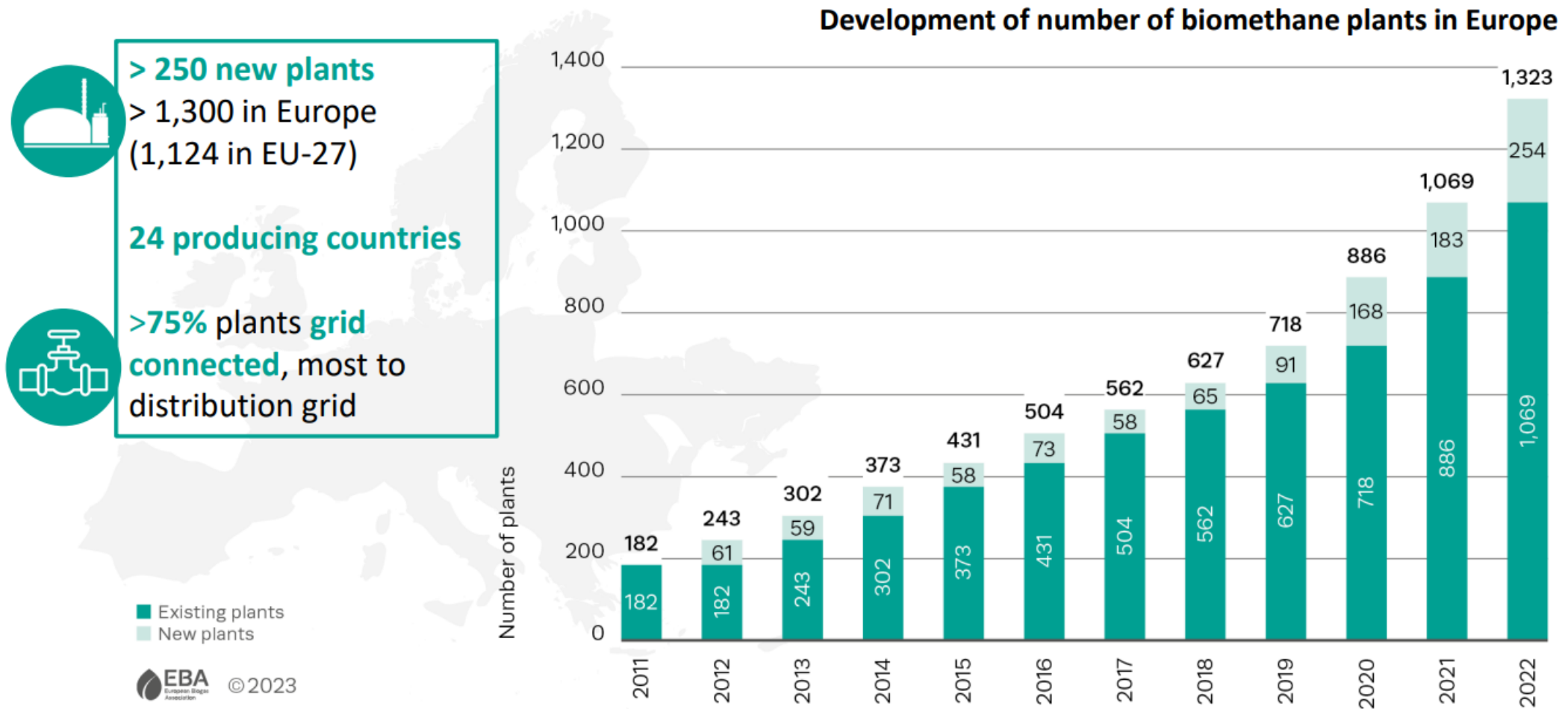
Numero di impianti di produzione di biogas in Europa

In Europa, al 2022, si contavano circa 20000 impianti di produzione di biogas, 2000 dei quali in Italia. Negli ultimi 10 anni, il numero totale di impianti di produzione del biogas in EU è triplicato, ma siamo arrivati ad un plateau.

Biogas Plants in Italy



Andamento del numero di impianti di biometano in Europa



Mappa impianti biometano in Italia

Attualmente in **Europa** ci sono **1023** impianti per la produzione di biometano, di cui **27** si trovano in **Italia**.

La capacità complessiva di produzione di biometano in Italia è di 25'445 mc/h.

<https://www.assogasmetano.it/biometano-mappa-impianti-italia-e-europa/>



Generalità sui processi ed impianti di produzione

La digestione anaerobica?

La **digestione anaerobica (DA)** è un processo biochimico in cui dei microorganismi convertono le sostanze organiche, quindi «digeriscono la biomassa», in condizioni di assenza di ossigeno.

NB: il compostaggio è aerobico!

Le biomasse sono costituite da tre macro componenti:

- I. **SOLIDI:** sostanza organica che, in base alla composizione, viene trasformata in biogas a diversa composizione
- II. **ACQUA:** in base al contenuto iniziale di H₂O nella biomassa, possiamo condurre la DA in due modi diversi.
- III. **CENERI:** sostanze inorganiche, quali calcio (Ca), potassio (K), magnesio (Mg), silicio (Si), alluminio (Al), ferro (Fe) e fosforo (P),... Tipicamente sono presenti in tracce (ppm peso rispetto ai solidi).

Biomassa

LA SOSTANZA ORGANICA (**SOLIDI**) CONTENUTA NELLA BIOMASSA è UN INSIEME DI POLIMERI ORGANICI:

1. **Carboidrati**: componente principale; molecole contenenti carbonio, ossigeno e idrogeno, più o meno complesse:
 - ☐ Monosaccardi come il glucosio ed il fruttosio;
 - ☐ Disaccardi come il saccarosio (glucosio + fruttosio);
 - ☐ Polisaccaridi come l'amido, l'emicellulosa e la cellulosa (polimeri del glucosio).
2. **Lipidi**: molecole formate da carbonio, idrogeno (lipidi semplici) o anche da ossigeno + altri elementi (complessi), che vengono detti anche grassi, se solidi, oppure oli (se liquidi).
3. **Proteine**: catene di aminoacidi (carbonio, idrogeno, ossigeno, azoto + altri elementi)

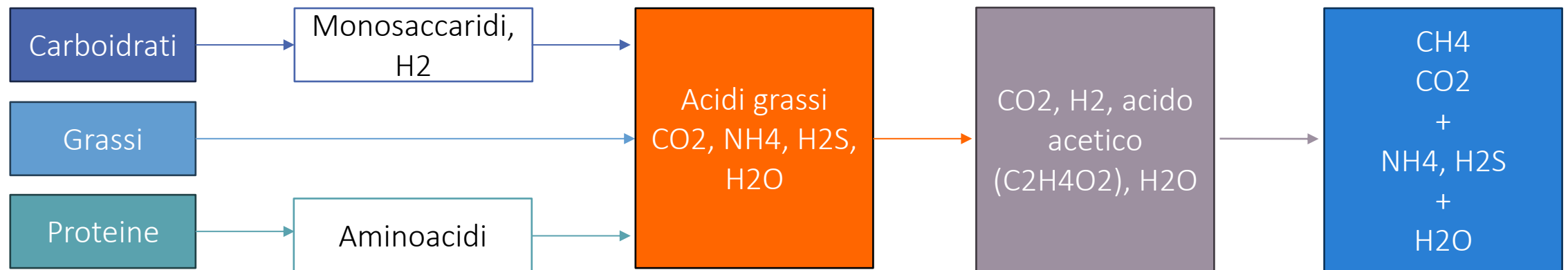
I microorganismi, che vorrebbero nutrirsi di biomassa, non sono in grado di usare questi polimeri, perchè molecole così complesse sono troppo grandi per essere assimilate, ovvero per penetrare la membrana cellulare.

Per questo motivo, la **digestione** serve a **decomporre i polimeri in molecole** più semplici e quindi assimilabili, ovvero monosaccaridi, acidi grassi e aminoacidi.

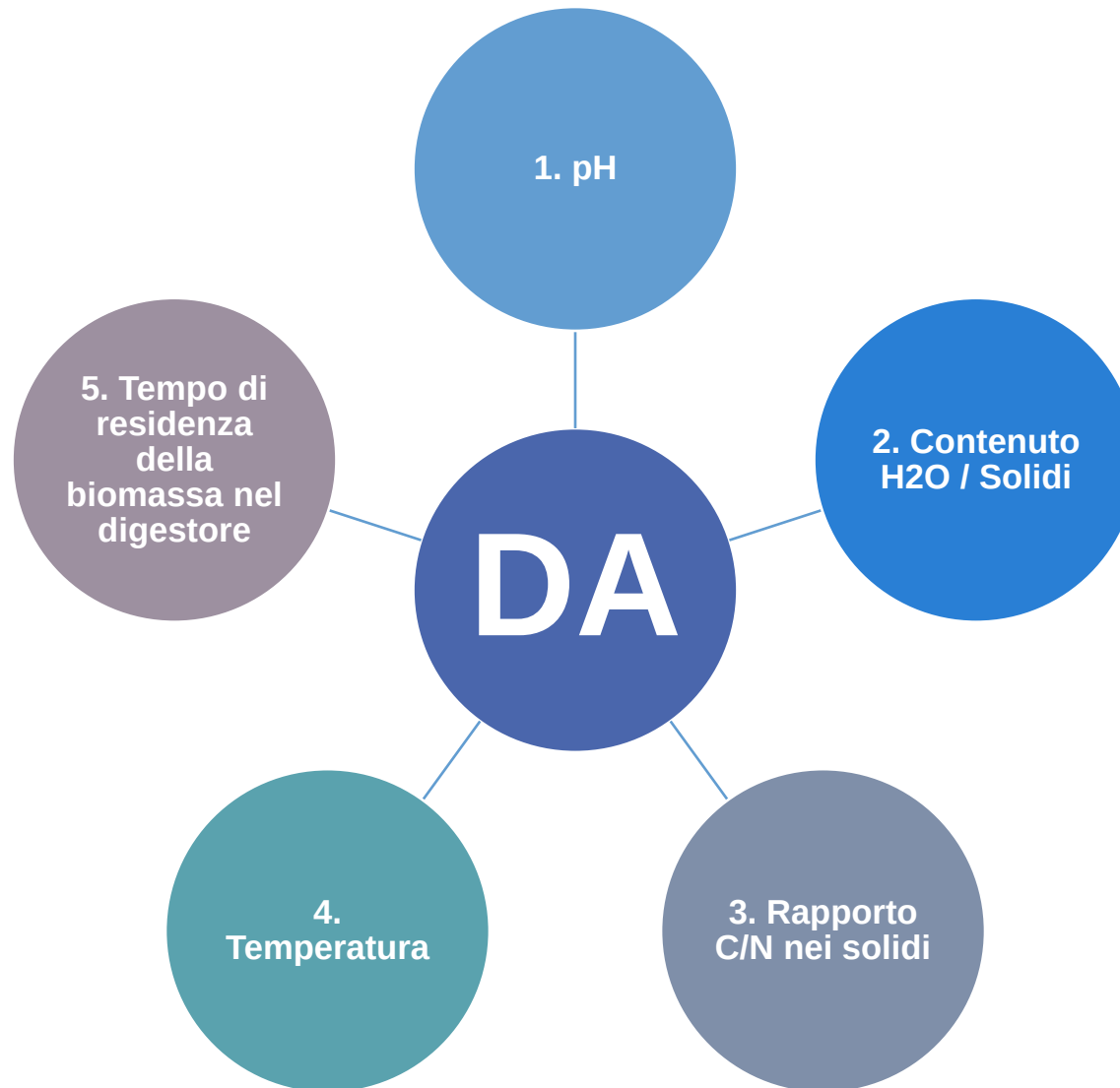
La digestione anaerobica

La DA è composta da 4 fasi (classi di reazioni) principali:

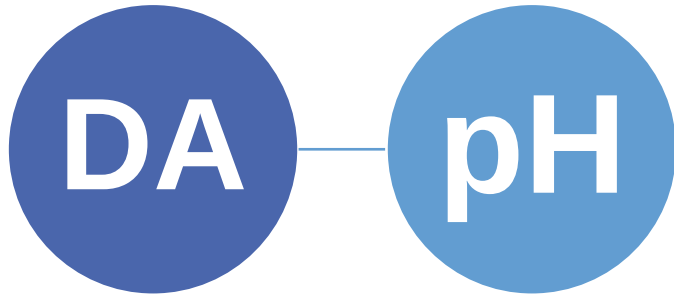
1. **Idrolisi:** le molecole organiche vengono scisse in composti più semplici quali i monosaccaridi e amminoacidi.
2. **Acidogenesi:** ulteriore scissione in molecole ancora più semplici come gli acidi grassi volatili (e.g. acido acetico, propionico, butirrico e valerico), con produzione di ammoniaca, anidride carbonica e acido solfidrico quali sottoprodotti.
3. **Acetogenesi:** le molecole prodotte durante l'acidogenesi vengono ulteriormente digerite e si producono anidride carbonica, idrogeno ed acido acetico.
4. **Metanogenesi:** dove si producono metano, anidride carbonica e acqua.



Parametri di processo caratteristici della DA



Parametri di processo caratteristici della DA



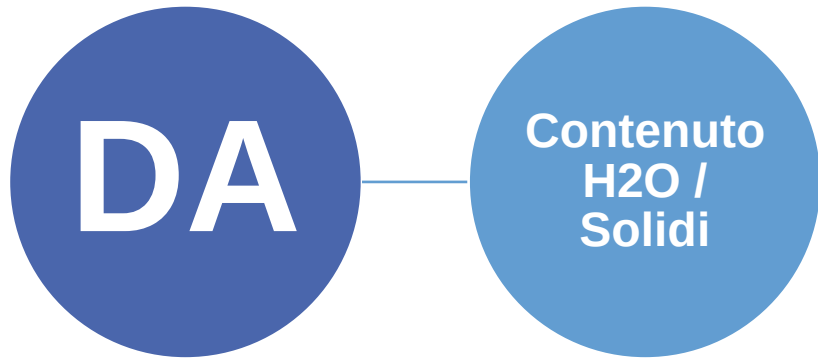
1. Idrolisi
2. Acidogenesi

avviene un **abbassamento del pH**
che favorisce la crescita dei batteri acidogeni
ma inibisce quella dei batteri metanigeni
(si produce più CO₂)

3. Acetogenesi
4. Metanogenesi

avviene un **innalzamento del pH (7-8)**
che favorisce la crescita dei batteri metanigeni
(si produce più CH₄)

Parametri di processo caratteristici della DA



L'acqua ha ruolo fondamentale nella DA.

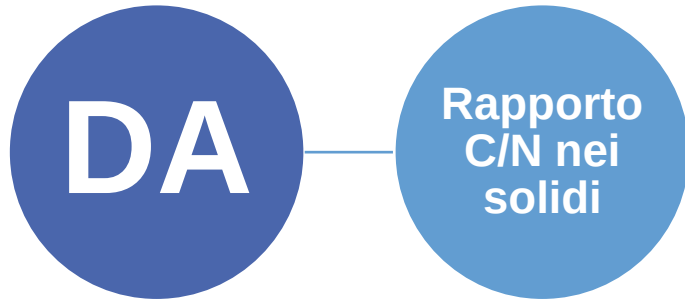
Quindi, in base al contenuto di solidi nel digestore, possiamo suddividere i processi di DA in 3 categorie:

- Processi a **umido** (solidi 5–10%);
- Processi a **semi secco** (10–20%);
- Processi a **secco** (> 20%).

La digestione anaerobica «a secco» e «semi-secco» hanno lo stesso decorso di quella «ad umido», ma sono più lente a partire (difficoltà nella fase d'idrolisi!)

Per questo motivo, nella pratica, si evitano biomasse con > 40 % solidi.

Parametri di processo caratteristici della DA



Le proteine le loro forme semplificate (polipeptidi ed amminoacidi) contengono azoto che viene:

- usato dalla popolazione microbica come nutriente
- liberato sottoforma di azoto ammoniacale come prodotto della DA.

I batteri usati nella DA utilizzano il carbonio 25-30 volte più velocemente rispetto all'azoto.

Quindi è importante il rapporto C/N biomassa perché:

- un contenuto insufficiente di azoto rispetto al carbonio ($C/N > 30$) rallenta il tasso di crescita microbica, e quindi tutte le reazioni di produzione di metano;
- un contenuto di azoto troppo alto ($C/N 1/1$) causa un aumento della produzione di azoto ammoniacale, che, in condizioni di temperature elevate e valori di pH elevati, porta ad un'inibizione dei batteri da «stress ammoniacale».

Il rapporto ottimale C/N per la DA è dunque nell'intervallo 20/1 – 30/1.

Parametri di processo caratteristici della DA

Temperatura

DA

Tempo di
residenza
della
biomassa nel
digestore

La DA è un processo **endotermico**, quindi dobbiamo fornire potenza termica per mantenere la temperatura desiderata. La temperatura dipende strettamente dal tipo di batteri che si utilizzano, e che sono convenzionalmente classificati come segue:

1. **Termofili**: crescono ed operano tra i 45-70°C (ottimale: 50-55°C);
2. **Mesofili**: tra i 20-45°C (ottimale: 30-37°C);
3. **Psicrofili**: 0-25°C (ottimale: 20-25°C);

Usando i batteri termofili, la DA sarà più veloce (tempo di residenza della biomassa nel digestore: circa 2 settimane) ma aumenta la richiesta energetica del processo.

Usando i batteri mesofili, il processo sarà più lento (dalle 2 alle 3 settimane, ma anche di più per biomasse secche) ma meno dispendioso.

I sistemi più usati lavorano quindi:

1. a 55 °C
2. a **35-37 °C**

Configurazioni di processo

❑ Numero di stadi in cui faccio avvenire le fasi biologiche:

1. **Sistemi monostadio: tutte le fasi avvengono in un solo digestore**
2. Multi stadio: fase idrolitica + acidogena sono condotte in un primo digestore, mentre le fasi acetogenica e metanogenica avvengono in un secondo digestore posto in serie al primo.

La seconda configurazione sarebbe più ottimizzata perché massimizza la velocità di crescita delle popolazioni batteriche (quelle che le diverse classi di reazioni) sulla base degli ottimi di pH.

Questa configurazione consentirebbe di ottenere un biogas di miglior qualità, ma su scala industriale è scarsamente impiegata, perché l'incremento delle rese in biogas che si ottengono non giustifica i maggiori costi di investimento e di gestione.

E' comunque un sistema più efficace per trattare biomasse con basso C/N (< 20).

Nella pratica, si usa prevalentemente la prima configurazione,

❑ Modalità di alimentazione della biomassa:

1. **Continua**
2. **Discontinua**

Che biogas otteniamo?

Dal punto di vista chimico, il biogas è una miscela (satura di H₂O):

- **metano** (50-75% in volume)
 - **anidride carbonica** (25-50% in volume)
 - **acqua** (2-7% vol)
 - **acido solfidrico** (H₂S, 20-20000 ppm vol)
- + tracce di (< 5 % vol)
- **ammoniaca** (NH₃)
 - altro...

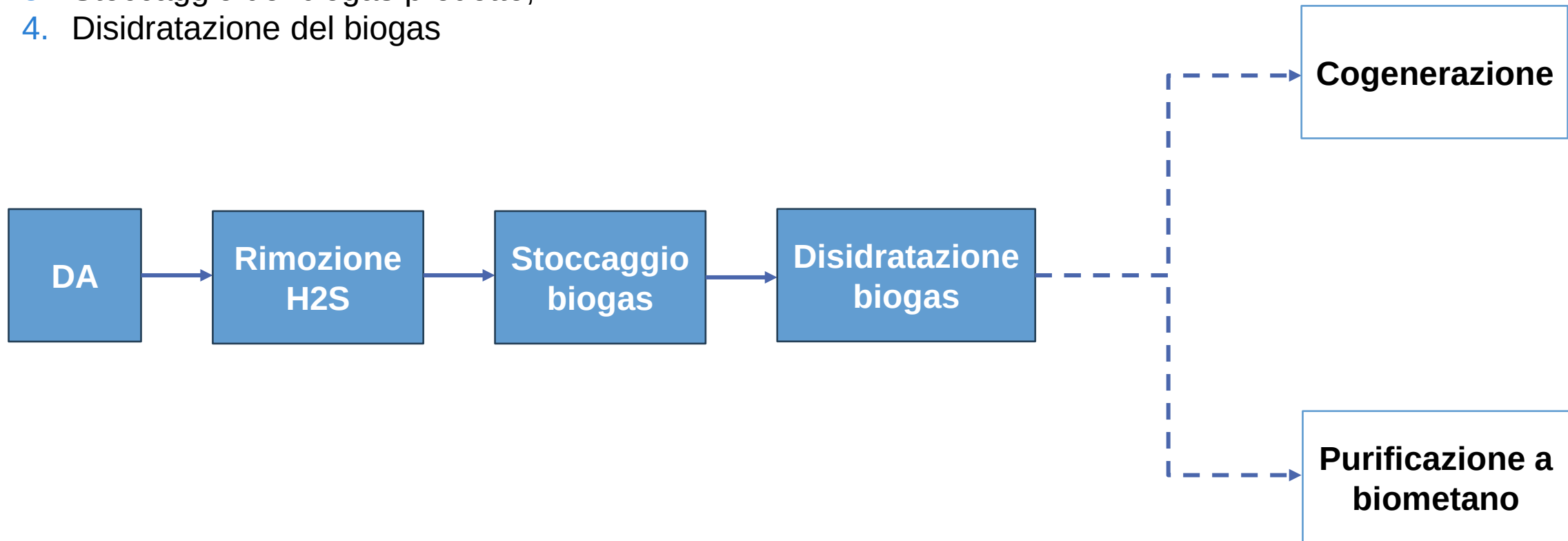
La composizione del biogas dipende principalmente dalla biomassa di partenza:

- da trattamento acqua (trattamento fanghi): circa 70% vol di metano;
- da deiezioni animali: circa 60% in vol di metano;
- da scarti agro-alimentari: circa il 50 60% in vol di metano;

Che biogas otteniamo?

Indipendentemente dalla biomassa di partenza, dovremmo sempre effettuare almeno i seguenti passaggi per ottenere un biogas utilizzabile per la COGENERAZIONE o l'UPGRADING a biometano:

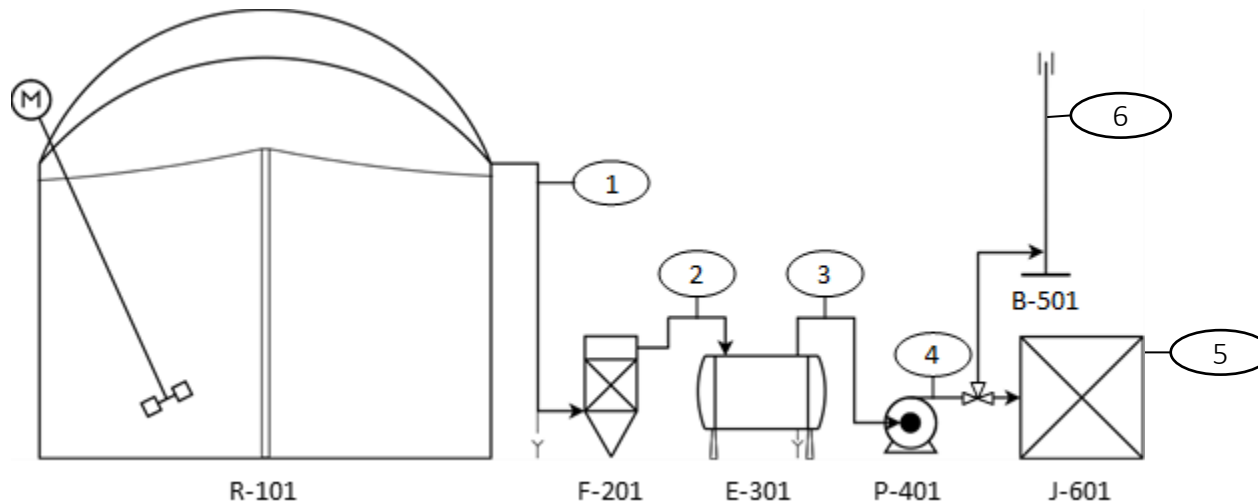
1. Digestione anaerobica della biomassa
2. Rimozione dei gas acidi, in particolare H₂S
3. Stoccaggio del biogas prodotto;
4. Disidratazione del biogas



Schema impianto base per cogenerazione

Consideriamo una taglia di impianto tipica, per la produzione di:

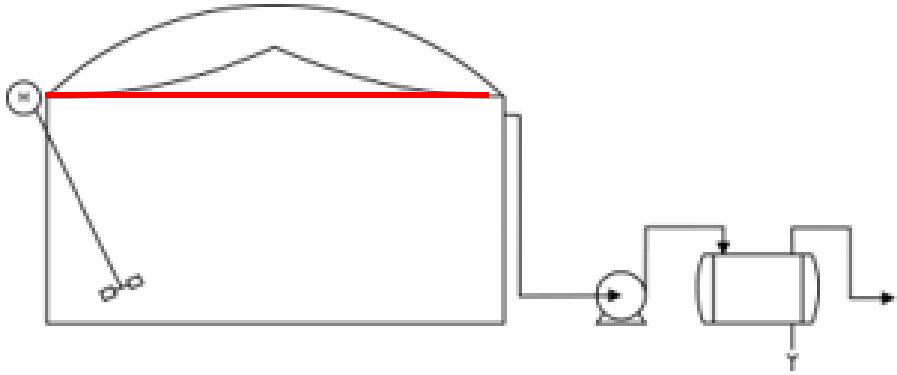
- 1 MW di potenza complessiva (considerando una efficienza elettrica tipica dell'unità cogenerativa di 37%)
- 300 Nm³/h di biogas al 60/40 %vol in CH₄/CO₂
- saturo in acqua, contenente 200 ppmvol H₂S



1. Digestore anaerobica
2. Filtro
3. Chiller
4. Soffiante
5. Cogenerazione
6. Torcia di sicurezza

Tipiche configurazioni di impianto

1. Singolo digestore con sistema di desolforazione interna

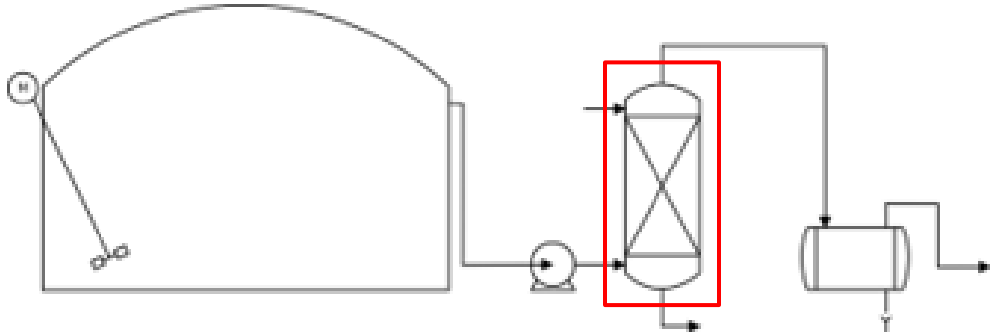


- Configurazione più diffusa, soprattutto se trattiamo biomassa di origine animale.
- La desolforazione avviene internamente al digestore, attraverso una colonia di batteri fatti crescere su una griglia, in grado di ridurre il contenuto di $\text{H}_2\text{S} < 200 \text{ ppm}_{\text{vol}}$.
- Il digestore funge anche da gasometro ed è in grado di stoccare fino a 900 m^3 di biogas, dimensionato per garantire 3 ore di funzionamento della cogenerazione.

Scarponi G.E., Guglielmi D., Casson Moreno V., et al., 2016, Assessment of Inherently Safer Alternatives in Biogas Production and Upgrading, AIChE Journal, Volume 62(8), Pages 2713-2727, <https://doi.org/10.1002/aic.15224>

Tipiche configurazioni di impianto

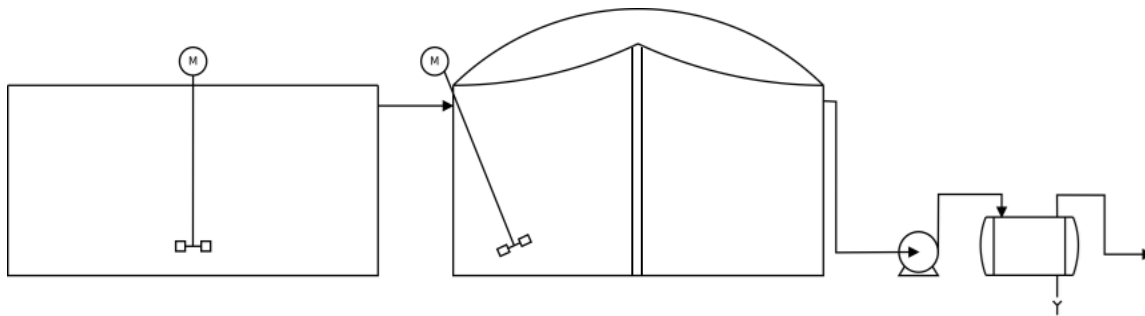
2. Singolo digestore con sistema di desolforazione esterna



- Quando la quantità di H_2S è maggiore o la riduzione richiesta è maggiore (e.g. $< 5 \text{ mg/ Sm}^3$), utilizziamo una colonna di scrubbing o bio-scrubbing esterna.

Tipiche configurazioni di impianto

3. Due digestori in serie con sistema di desolforazione interno (al secondo digestore)

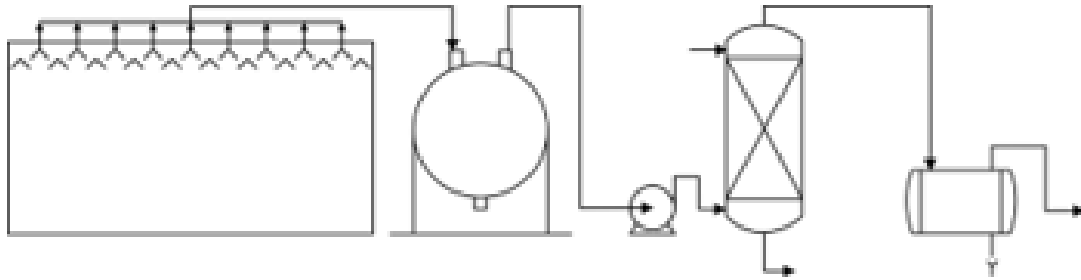


- Quando la DA è effettuata in 2 digestori in serie, è il secondo a fare anche da gasometro.
- Il primo digestore è un serbatoio agitato a tetto fisso, che può contenere fino a 300 m³ di gas.

Scarponi G.E., Guglielmi D., Casson Moreno V., et al., 2016, Assessment of Inherently Safer Alternatives in Biogas Production and Upgrading, AIChE Journal, Volume 62(8), Pages 2713-2727, <https://doi.org/10.1002/aic.15224>

Tipiche configurazioni di impianto

4. Upflow anaerobic sludge bed reactor - UASB



- Il digestore di tipo UASB è comunemente utilizzato negli impianti di trattamento acque reflue. In questa configurazione, i batteri metanogenici sono sospesi in soluzione acquosa ad alto carico organico. L'acqua da trattare fluidisce dal basso verso l'alto, attraversando le colonie batteriche e producendo un biogas particolarmente ricco in metano, che viene raccolto in alto.
- Il gasometro è esterno (serbatoio), così come il sistema di desolforazione (colonna).

Che biogas otteniamo?

Dal punto di vista chimico, il biogas è una miscela (satura di H₂O):

- **metano** (50-75% in volume) **Infiammabile.** Limiti infiammabilità metano: circa 5-15%vol in aria.
 - **anidride carbonica** (25-50% in volume) **Asfissiante.** 7% - 10%vol causa soffocamento (anche in presenza di ossigeno sufficiente), fino a perdita di coscienza.
 - **acqua** (2-7% vol)
 - **acido solfidrico** (H₂S, 20-20000 ppm vol) **Tossico.** Meno di 10 ppm è il limite di esposizione senza danni per esposizioni di 8 ore al giorno. 1000 ppm immediato decesso.
- + tracce di (< 5 % vol)
- **ammoniaca** (NH₃) **Tossica.** 300 – 500 ppm for 0.5 to 1 è il limite di esposizione senza danni per 30 min – 1 ora di esposizione. 300 ppm immediato decesso.
 - altro...

Criticità in termini di sicurezza di processo

- Il problema principale lo abbiamo nel **digestore con gasometro integrato**, dove dobbiamo gestire una corrente gassosa sia infiammabile che tossica.
- Tuttavia, le concentrazioni tipiche di H₂S (e.g. 200 ppmvol) si abbassano velocemente in caso di dispersione del biogas in atmosfera.
- Mentre, a causa delle quantità in gioco, rimane il problema dell'infiammabilità del biogas, che è in grado di dare sia **incendi** che **esplosioni**.

Casson Moreno V., Guglielmi D., et al., 2018, Identification of critical safety barriers in biogas facilities, Reliability Engineering and System Safety (2018), Volume 169, Pages 81–94, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ress.2017.07.013>

Come si purifica il biogas per ottenere biometano?

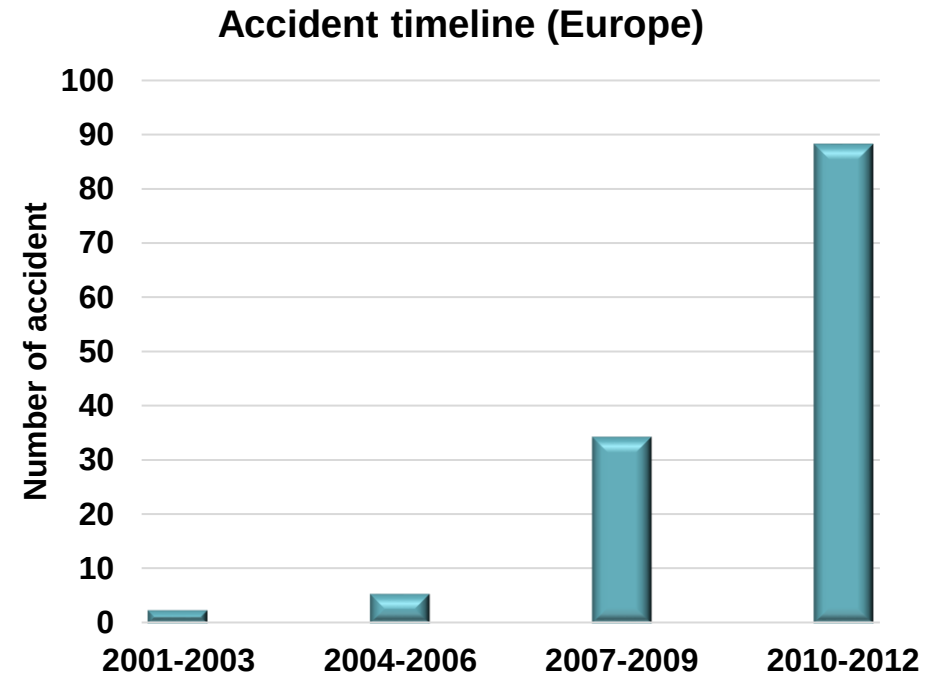
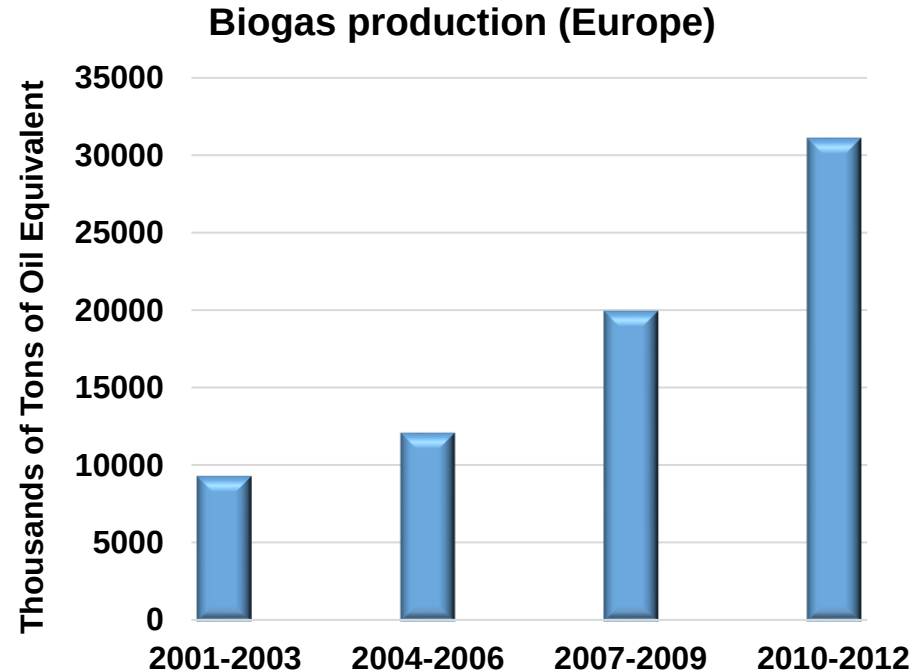
L'upgrading (o purificazione) del biogas a biometano è un processo di trattamento complesso che prevede la separazione della CO_2 dal CH_4 , e di eventuali altre componenti non compatibili con l'immissione in rete.

I principali processi che si possono usare per l'upgrading sono:

1. **Separazione a membrana:** la CO_2 viene separata dal CH_4 grazie alla specifica selettività di una membrana polimerica.
2. **Assorbimento con acqua** (Water Scrubbing): la CO_2 viene assorbita (disciolta) da una corrente di acqua.
3. **Pressure Swing Absorption:** la CO_2 viene adsorbita su carboni attivi o zeoliti.
4. **Assorbimento con ammine:** la CO_2 viene assorbita da una soluzione di ammine.
5. **Separazione Criogenica:** la CO_2 viene separata dal CH_4 raffreddando la corrente di biogas e sfruttando le diverse temperature di liquefazione.

Problematiche di sicurezza relative agli impianti di produzione di biogas e biometano

Andamento del numero di incidenti in Italia correlate agli impianti a biogas



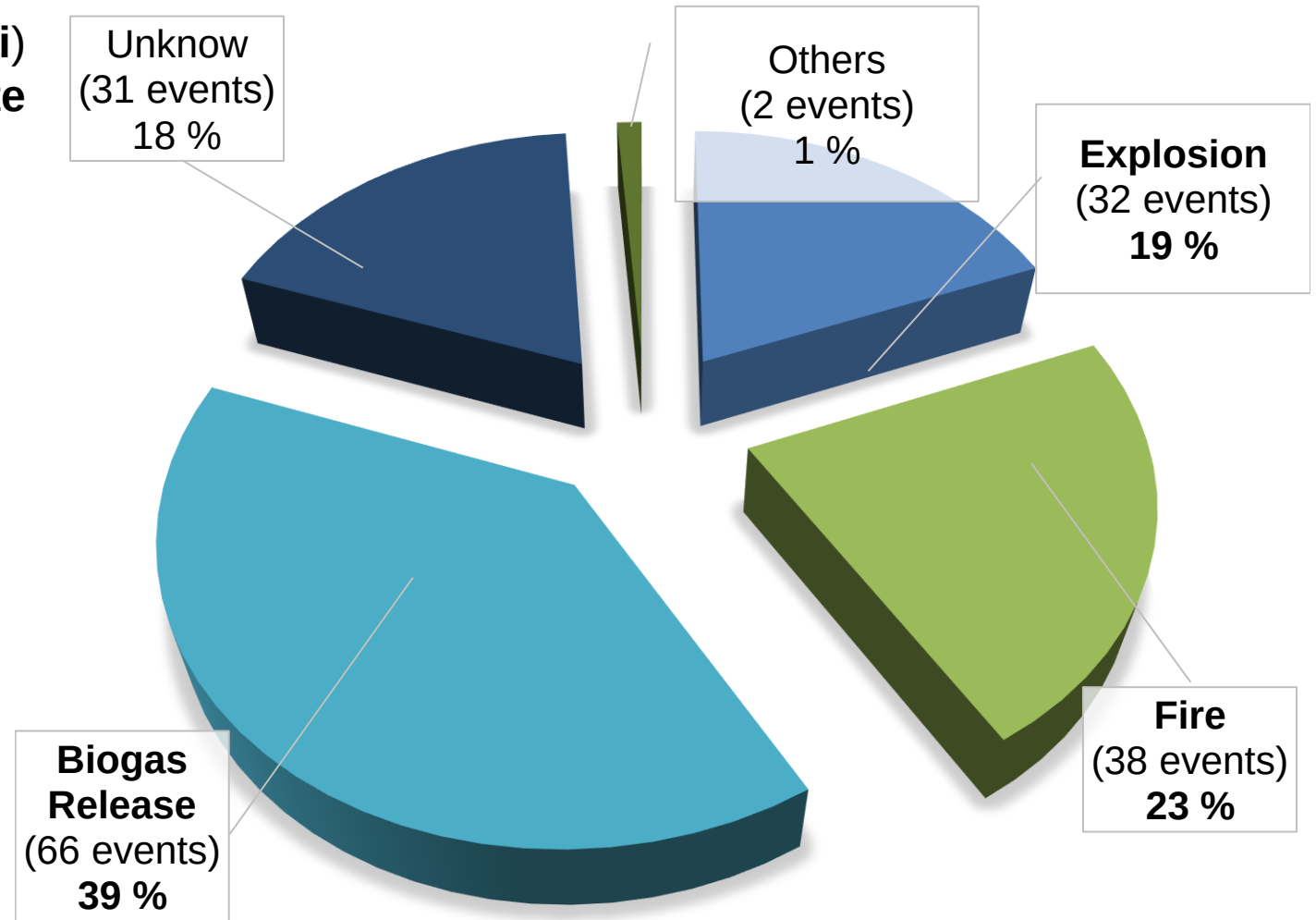
- **169** incidenti che hanno coinvolto impianti di produzione di biogas tra il 1995 ed il 2015
- il trend di crescita degli incidenti è più veloce del trend di crescita del numero di impianti (e della produzione)

V. Casson Moreno et al., 2016, Analysis of accidents in biogas production and upgrading, Renewable Energy, Volume 96, Part B, Pages 1127-1134, <https://doi.org/10.1016/j.renene.2015.10.017>

Analisi degli scenari

Su un totale di **169** incidenti, il 12% (**20 eventi**) sono stati classificati come **incidente rilevante** (secondo la Seveso III Directive).

- 40 %: rilasci di biogas:
 - con spargimento di digestato nel 65 %
- 23 % incendi
- 20 % esplosioni



Analisi delle conseguenze sugli operatori

- 25 infortuni
 - 28 decessi
- di operatori.**

Nel 31 % dei casi, si hanno sia infortuni che decessi.

Le esplosioni sono le maggiori responsabili di decessi e infortuni (40% dei totali)

2 casi di rilascio di biogas hanno causato multipli decessi (30% dei totali)

2 casi di asfissia per ingresso in ambiente confinato con multipli decessi ed infortuni

gli Incendi tipicamente non coinvolgono gli operatori o gli operatori li hanno saputi gestire

Table 2
Accidents related to biogas resulted in fatalities or injuries.

Year	Country	Injuries	Fatalities	Scenario
1995	France		2	Fire
1997	Italy	1	2	Explosion
1998	Italy	1	1	Explosion
2005	Germany		4	Release
2007	Germany	2		Explosion
2008	France	2		Explosion
2008	France	1		Fire
2008	Philippines		4	Release
2009	India	3	4	Explosion
2009	Mexico	3	6	Asphyxia
2009	UK		1	Asphyxia
2009	Germany		1	Explosion
2010	Germany	3		Explosion
2010	Germany	2		Explosion
2011	Germany	2	1	Explosion
2011	Germany	1		Explosion
2011	Germany	2		Explosion
2012	Germany	1		Explosion
2013	India	1	2	Explosion
Total		25	28	

V. Casson Moreno et al., 2016, Analysis of accidents in biogas production and upgrading, Renewable Energy, Volume 96, Part B, Pages 1127-1134, <https://doi.org/10.1016/j.renene.2015.10.017>

Analisi delle cause

In ordine di importanza sono state rilevate:

1. **Guasto apparecchiatura** (intesa come insieme complesso di componenti):
 - cedimento digestore
 - cedimento gasometro
2. **Guasto di un componente:**
 - valvola sicurezza (PSV) posta a protezione del gasometro
 - guardia idraulica
 - tubazioni di alimentazione o scarico
 - pompa di alimentazione della biomassa
3. Errore nelle operazioni di **manutenzione** o manutenzione manchevole:
 - Saldare, tagliare,...operazioni a caldo su parti non bonificate
 - Corrosione delle linee
4. Errore nelle **operazioni** di impianto:
 - Eccessiva produzione di H₂S
5. Errore di **progettazione**:
 - Taratura PSV

Relazione cause-scenari

- **Rilascio** di biogas è stato causato principalmente da:

1. Guasto apparecchiatura
2. Guasto di un componente
3. Errore nelle operazioni

- **Esplosioni** sono state causate maggiormente da:

1. Errori di manutenzione
2. Errori di design

- **Incendi:**

Seppur siano eventi frequenti (23 % totale), le cause di incendio non sono state determinate dall'analisi storica per mancanza di dati descrittivi accurati.

Matrice di rischio

Per fare una valutazione preliminare, semiquantitativa, del livello di rischio associato agli impianti di produzione ed upgrading del biogas:

-Period: 19 years -No. of plants: 16000	<10 ⁻⁶ events/year	10 ⁻⁶ – 10 ⁻⁴ events/year	10 ⁻⁴ – 10 ⁻³ events/year	10 ⁻³ – 10 ⁻¹ events/year	10 ⁻¹ – 1 events/year	>1 events/year
Major health effect / injury		4.6E-05 (14 events)				
Permanent total disability or one fatality of people working inside the plant		1.3E-05 (4 events)				
Multiple fatalities of people working inside the plant		2.3E-05 (7 events)				
Fatalities of people outside the plant	None					

Questo profilo di rischio ricade nella regione detta ALARP (As Low As Reasonably Practicable), ovvero il rischio è tollerabile solo se una riduzione dello stesso non è tecnicamente (economicamente) praticabile

Lezioni apprese e conclusioni

- Il problema principale lo abbiamo nel **digestore con gasometro integrato**, dove dobbiamo gestire una corrente gassosa sia infiammabile che tossica.
- Se la concentrazione di H₂S è quella tipica (e.g. 200 ppmvol), la tossicità in caso di dispersione del biogas in atmosfera si abbassa velocemente.
- Il problema della tossicità è invece rilevante se la desolforazione del biogas avviene in una apparecchiatura dedicata.
- Mentre, a causa delle quantità in gioco, rimane il problema dell'infiammabilità del biogas, che è in grado di dare sia **incendi** che **esplosioni**.
- Spesso gli scenari incidentali sono quelli detti “sconosciuti-conosciuti”, perchè sono scenari incidentali noti all'industria (e.g. ingresso in ambiente confinato non bonificato, lavori a caldo su line non inertizzate, ...) ma che non sono stati riconosciuti nell'ambito della produzione di biogas/biometano.

Lezioni apprese e conclusioni

- Per il biometano, il problema dell' infiammabilità/esplosività si aggrava, mentre si riduce quello della tossicità.
- Tuttavia, se consideriamo la purificazione con ammine, il problema tossicità si ripresenta.
- Di tutte le soluzioni impiantistiche, il water scrubbing è quella potenzialmente più critica dal punto di vista della sicurezza, per via delle pressioni operative elevate in colonna (una decina di atmosfere).
- Se consideriamo però le frequenze tipiche di rottura delle apparecchiature, la separazione criogenica è molto più critica per via degli scambiatori di calore e della pressione operativa (circa 80 atmosfere).
- Considerando invece il grado di complessità (e quindi il numero di apparecchiature coinvolte), l'assorbimento con ammine e la PSA sono peggiori.
- Manca un'analisi storica, ad oggi, sugli impianti esistenti.



Valeria CASSON MORENO - Università di Pisa - valeria.cassonmoreno@unipi.it