

La rimozione di silossani da biogas da digestione anaerobica

La Redazione

di **Pierpaolo Battestini, Marcello Bondesan, Mara Pistillo** – Gruppo Hera

Negli ultimi anni, grazie anche alle politiche di incentivazione nazionale, si è particolarmente diffusa la produzione di biogas. La successiva valorizzazione energetica viene quasi sempre effettuata in macchine complesse (microturbine o motori endotermici alternativi) e ciò pone diversi problemi in relazione alle impurezze presenti, che a seguito del processo di combustione possono provocare inconvenienti, maggiori usure e comportare quindi oneri manutentivi particolarmente elevati. Gli autori hanno curato la caratterizzazione del biogas di un sito produttivo e la successiva realizzazione di un impianto in piena scala di raffinazione.



Uno dei principali processi di produzione del biogas è la digestione anaerobica dei fanghi prodotti dal processo di depurazione delle acque reflue. La fermentazione dei fanghi avviene in reattori miscelati e il fattore determinante è la temperatura di 34/35°C (digestione mesofila). Il processo avviene in due fasi: la prima fase, mediante determinati ceppi batterici (acidificanti) degrada rapidamente gli idrati di carboni e i protidi presenti nei fanghi per trasformarli in acidi organici volatili. La seconda fase, più lenta, per mezzo di batteri metanigeni produce gas utilizzando come substrato gli acidi grassi formati durante la prima fase. La composizione del gas formato dipende dalla composizione del substrato, che per reflui di fognatura urbana presenta i seguenti valori medi:

- dal 55% al 65% di CH₄
- dal 30% al 35% di CO₂
- dall'1% al 5% di H₂
- dal 2% al 7% di N₂

Il biogas prodotto è poi utilizzato in 2 gruppi a motore endotermico alternativo che producono energia elettrica (che viene utilizzata nell'impianto di depurazione) e calore, che in parte viene immediatamente riutilizzato per sostenere il processo di produzione del biogas mentre l'eccedenza viene immessa in una rete di teleriscaldamento.

Il rendimento elettrico dei motori varia da circa il 39,9% per operatività prossima al valore nominale fino a circa il 36,7% nel caso di carico parzializzato al 50%.

Il mantenimento di tale resa energetica, così come la garanzia di vita utile dei motori e di bassi costi di manutenzione, è strettamente legato alla qualità del biogas. In particolare, le caratteristiche chimico-fisiche minime raccomandate dal fornitore per garantire le performance dichiarate sono:

Tenore di zolfo totale < 2200 mg/Nm³ di CH₄

Tenore di H₂S < 0,15 Vol%/Nm³ di CH₄

Tenore di cloro < 100 mg/Nm³ di CH₄

Tenore di fluoro < 50 mg/Nm³ di CH₄

Ammoniaca < 30 mg/Nm³ di CH₄

Polveri < 10 mg/Nm³ di CH₄

Silicio < 10 mg/Nm³ di CH₄

Umidità < 80%

Ciascuno dei composti sopra elencati è in grado di alterare l'affidabilità, la funzionalità e la durata nel tempo dei motori stessi. In particolare ci soffermeremo sugli effetti dei composti organici del silicio (silossani).

I silossani sono contaminanti volatili che non vengono "digeriti" dal trattamento anaerobico dei liquami nei digestori anaerobici. I silossani contengono silicio, carbonio, idrogeno e ossigeno fanno parte di una più ampia famiglia di composti chimici conosciuti come organosilicati.

Quando i silossani vengono combusti formano Biossido di Silicio (SiO₂), composto principale della comune sabbia. Il Biossido di Silicio si accumula sulle superfici calde dei pistoni, sulle valvole, sulle testate e sulle canne (nel tratto di corsa) con sporramento ed incrostazioni dure delle testate motori e delle valvole di aspirazione/scarico nonché delle sedi valvole, come illustrato in Figura 1.

La SiO₂ depositata nel tratto di corsa dei pistoni viene raschiata via dalla fasce di tenuta e si accumula nell'olio motore, con rigatura delle canne dei cilindri e perdita del rapporto di compressione.

Figura 1 – Effetti della contaminazione del biogas dai composti del silicio



Al fine di definire la natura e la concentrazione del silicio totale e dei silossani all'interno del biogas, è stata eseguita una campagna di analisi, durata sei mesi, che ha evidenziato la presenza di silossani nelle concentrazioni medie dettagliate in Tabella 1:



COMPOSTO ANALIZZATO	METODO DI ANALISI	CONCENTRAZIONE INIZIALE DI SILICIO E SILOSSANI NEL BIOGAS NON TRATTATO (mg/Nm ³)
Esametildisilossano	UNI EN 13649:2002	1
Esametilciclotrisilossano	UNI EN 13649:2002	1
Octametilciclotetrasilossano	UNI EN 13649:2002	8,8
Decametilciclopentasilossano	UNI EN 13649:2002	49,2
Dodecametilcicloesasilossano	UNI EN 13649:2002	6,4
Silicio totale	APHA ed 21th 2005, 3111 D	> 10

Tabella 1 – Concentrazione di silicio e silossani nel biogas IDAR

Dopo 400 ore di funzionamento sperimentale dei cogeneratori con biogas non trattato, nell'olio motore è stata riscontrata una concentrazione di silicio pari a 250 ppm (mg/kg), assolutamente al di sopra della concentrazione standard, generalmente inferiore a 25 ppm. Tale livello di contaminazione comporta la sostituzione dell'olio motore con una frequenza cinque volte superiore a quella necessaria per un motore alimentato da biogas non contaminato da silossani. Le analisi effettuate sul residuo solido accumulatosi hanno permesso di stabilire che questo è formato principalmente da silice (SiO₂) e, in percentuali minori, da alcuni composti del calcio (CaSO₄, CaO), e da tracce di metalli.

Al fine di riportare il tenore di silicio al di sotto delle soglie raccomandate dal fornitore dei gruppi cogenerativi ($< 10 \text{ mg/Nm}^3$ di CH_4), sono stati presi in esame diversi sistemi di rimozione dei silossani (carboni attivi, grafite, polimerico, criogenico). La scelta è quindi ricaduta su un sistema di tipo polimerico (PROGECO-PPTTEK), in ragione della semplicità costruttiva, dei costi di acquisto e dalla economicità di esercizio. L'impianto è costituito da due filtri installati in parallelo su uno skid comune; il flusso di biogas da trattare è avviato ad uno dei due filtri, mentre l'altro rimane in stand-by. Al termine del ciclo di esercizio il filtro in stand-by viene messo in servizio, mentre quello saturo viene sottoposto a rigenerazione mediante controlavaggio con aria calda. La sequenza, completamente automatica, viene ripetuta indefinitamente ed è controllata da un PLC installato nel quadro di comando impianto.



Figura 2 – Sistema di rimozione dei silossani

Per la filtrazione si utilizza un materiale di tipo polimerico i cui pori sono omogenei e di dimensioni tali da imprigionare in maniera selettiva (principio ad adsorbimento con setaccio molecolare) i silossani presenti nel biogas. Il polimero è confezionato in cassette di limitate dimensioni allo scopo di semplificare le operazioni di manutenzione e di cambio della massa filtrante al termine della vita utile. A differenza dei carboni attivi, il mezzo filtrante è idrorepellente e quindi insensibile alla presenza di umidità nel biogas, mantenendo per una durata pluriennale le proprie caratteristiche in termini di efficienza di rimozione silossani. L'impianto è dotato di un gruppo automatico di rigenerazione della massa filtrante composto da una soffiante e da una termoresistenza alimentata elettricamente (certificati ATEX) che ha lo scopo di aspirare aria atmosferica, riscaldarla (a circa $130\text{-}140^\circ\text{C}$) e portare il mezzo filtrante alla temperatura ottimale per consentire il rilascio dei silossani intrappolati (thermal swing) ed il trasporto verso la torre di condensazione.

Il processo di rigenerazione ha durata variabile da due a quattro ore ed è gestito automaticamente dal sistema su base giornaliera programmabile; il filtro rigenerato resta in stand-by pronto ad essere messo in esercizio al successivo "change-over", a seguito del quale verrà rigenerato il filtro precedentemente in esercizio.

In funzione del livello di contaminazione, il “change-over” tra i due filtri è programmato per avere luogo ogni 24 ore di effettivo esercizio; questo intervallo di tempo è tuttavia riprogrammabile in funzione delle specifiche condizioni di esercizio. La potenza elettrica installata è inferiore a 40 kW, ed il consumo energetico è concentrato esclusivamente durante la breve fase di rigenerazione, quando sono in funzionamento sia la soffiante sia la termoresistenza. Per il resto del ciclo di esercizio, l'impianto funziona in maniera statica e non c'è consumo di energia elettrica. Il corretto funzionamento del sistema di rimozione dei silossani è stato accertato durante 12 mesi di esercizio sperimentale attraverso tre campagne di analisi a cadenza semestrale. Le analisi sono state eseguite sia sul biogas in ingresso all'impianto per verificare il livello di contaminazione iniziale, sia sul biogas in uscita per misurare l'effettiva efficienza di abbattimento dei silossani. Nel biogas purificato, in ciascuna delle analisi eseguite con i metodi analitici sotto riportati, sono state trovate le concentrazioni medie di silicio e di silossani riportate in Tabella 2:

COMPOSTO ANALIZZATO	METODO DI ANALISI	CONCENTRAZIONE MEDIA INIZIALE DI SILICIO E SILOSSANI NEL BIOGAS NON TRATTATO (mg/Nm ³) (da tabella 1)	CONCENTRAZIONE MEDIA FINALE DI SILICIO E SILOSSANI NEL BIOGAS TRATTATO (mg/Nm ³)
Esametildisilossano	UNI EN 13649:2002	1	< 0,5
Esametilciclotrisilossano	UNI EN 13649:2002	1	< 0,5
Octametilciclotetrasilossano	UNI EN 13649:2002	8,8	< 0,5
Decametilciclopentasilossano	UNI EN 13649:2002	49,2	< 0,5
Dodecametilcicloesasilossano	UNI EN 13649:2002	6,4	< 0,5
Silicio totale	APHA ed 21th 2005, 3111 D	> 10	<1

Tabella 2 – Concentrazione iniziale e finale dei composti del silicio nel biogas

La Tabella 2 mette in evidenza come la concentrazione di silicio totale nel biogas si sia mediamente mantenuta decisamente al di sotto dei valori raccomandati dal fornitore dei motori. Gli ottimi risultati emersi dalle analisi sul biogas sono stati confermati dalle analisi sulla concentrazione di silicio all'interno dell'olio motore: dopo 400 ore di funzionamento dei cogeneratori con biogas trattato, nell'olio motore è stata misurata una concentrazione di silicio minore a 20 ppm (mg/kg). Lo stesso risultato è stato trovato anche dopo oltre mille ore di funzionamento, il che ha consentito di mantenere una frequenza di cambi d'olio cinque volte inferiore a quella necessaria al motore alimentato con biogas contaminato da silossani. Dopo l'installazione del sistema di purificazione, gli interventi di manutenzione legati alla sostituzione di tutte le parti del motore (testate, candele e valvole) compromesse dalle incrostazioni di silice (SiO₂), a parità di produzione elettrica annua, sono stati dimezzati rispetto a quelli richiesti dal motore alimentato da biogas non trattato, con conseguente abbattimento dei costi di manutenzione e aumento di produttività delle macchine cogenerative.

Alla luce dell'esperienza sopra presentata, è possibile dedurre che in impianti riconducibili a quello in esame (aventi una concentrazione di composti del silicio superiore a 10 mg/Nm³), il breakeven point che rende economicamente conveniente la installazione di un apparato di questo tipo si colloca su una produzione annua di 400.000 Nm³ di biogas. Oltre questa soglia infatti i costi di investimento per l'acquisto di un sistema di rimozione dei silossani sono più che compensati dall'aumento della resa energetica della sezione cogenerativa e dalla riduzione dei costi annuali di manutenzione.