



Agenzia nazionale per le nuove tecnologie, l'energia  
e lo sviluppo economico sostenibile



*Ministero dello Sviluppo Economico*

## RICERCA DI SISTEMA ELETTRICO

Confronto tra sistemi di digestione anaerobica in doppio stadio per la  
produzione combinata di  $H_2$  e  $CH_4$  e processi convenzionali per la  
produzione di solo  $CH_4$  da residui organici biodegradabili

*G. Carucci, G. Giordano, E. Massi, A. Poletti, R. Pomi*



**SAPIENZA**  
UNIVERSITÀ DI ROMA

CONFRONTO TRA SISTEMI DI DIGESTIONE ANAEROBICA IN DOPPIO STADIO PER LA PRODUZIONE  
COMBINATA DI H<sub>2</sub> E CH<sub>4</sub> E PROCESSI CONVENZIONALI PER LA PRODUZIONE DI SOLO CH<sub>4</sub> DA RESIDUI  
ORGANICI BIODEGRADABILI

G. Carucci, G. Giordano, E. Massi, A. Poletti, R. Pomi (Università di Roma La Sapienza)

Settembre 2012

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Area: Produzione di energia elettrica e protezione dell'ambiente

Progetto: Studi sulla produzione elettrica locale da biomasse

Responsabile del Progetto: Vito Pignatelli, ENEA

## Indice

<b>Sommario</b> .....	<b>4</b>
<b>Introduzione</b> .....	<b>5</b>
<b>Materiali e metodi</b> .....	<b>5</b>
<i>Prove di digestione in batch a singolo stadio per la produzione di H<sub>2</sub></i> .....	5
Descrizione del set-up sperimentale.....	5
Descrizione delle prove di digestione .....	12
<i>Prove di digestione in semi-continuo per la produzione di H<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub></i> .....	13
Descrizione del set-up sperimentale.....	13
Descrizione delle prove di digestione .....	14
<i>Caratterizzazione dei materiali</i> .....	15
pH.....	16
Solidi totali e umidità .....	16
Solidi volatili e ceneri .....	16
Carboidrati solubili .....	16
Carbonio organico totale (TOC) .....	17
Azoto totale Kjeldhal.....	19
Azoto ammoniacale .....	19
Acidi grassi volatili (VFA) e alcoli.....	20
Alcalinità .....	22
Composizione del biogas.....	22
<i>Elaborazione dei dati di produzione di biogas</i> .....	23
<b>Risultati e discussione</b> .....	<b>24</b>
<i>Prove di digestione in batch a singolo stadio per la produzione di H<sub>2</sub></i> .....	24
Caratterizzazione dei materiali impiegati .....	24
Analisi delle rese di produzione di biogas .....	24
Analisi dei prodotti del metabolismo.....	27
Analisi del processo di degradazione del substrato organico .....	31
Bilanci di materia .....	34
<i>Prove di digestione in semi-continuo a doppio stadio per la produzione combinata di H<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub></i> .....	35
Stadio di idrogenogenesi.....	35
Stadio di metanogenesi .....	36
Bilanci di energia.....	38
<b>Conclusioni</b> .....	<b>41</b>

## Sommario

L'attività di ricerca condotta presso il laboratorio di Ingegneria Sanitaria-Ambientale del Dipartimento di Ingegneria Civile, Edile e Ambientale è stata volta allo studio di un processo innovativo di digestione anaerobica a due stadi per la produzione combinata di idrogeno e metano da substrati organici biodegradabili. Obiettivi dello studio sono stati la valutazione della stabilità del processo, la stima dell'effetto della composizione della miscela alimentata sulle rese di conversione, nonché l'esecuzione di bilanci di massa e di energia volti ad un confronto tra il processo considerato e schemi di tipo convenzionale. Il processo di digestione anaerobica è stato applicato alla frazione organica dei rifiuti urbani (FORSU), in co-digestione con residui di diversa natura, quali fanghi di depurazione di reflui civili e reflui da attività di suincoltura. I risultati hanno mostrato la fattibilità tecnica del processo di produzione biologica combinata di idrogeno e metano da substrati di tal genere, con vantaggi in termini di volumi generati e qualità del biogas prodotto rispetto ai convenzionali schemi di digestione anaerobica.

## Introduzione

Il presente rapporto costituisce la relazione dettagliata delle attività condotte nel corso del quarto anno del progetto sperimentale relativo all'Accordo di Collaborazione tra ENEA e Dipartimento di Ingegneria Civile, Edile e Ambientale dell'Università degli Studi di Roma "La Sapienza" per un'attività di ricerca sul tema "Confronto tra sistemi di digestione anaerobica in doppio stadio per la produzione combinata di  $H_2$  e  $CH_4$  e processi convenzionali per la produzione di solo  $CH_4$  da residui organici biodegradabili", all'interno dell'Accordo di Programma MSE-ENEA sulla Ricerca di sistema elettrico (Tema di ricerca "Sviluppo e diffusione dell'uso di fonti rinnovabili: energia elettrica da biomasse").

Oggetto dell'attività di ricerca condotta presso il laboratorio di Ingegneria Sanitaria-Ambientale del Dipartimento di Ingegneria Civile, Edile e Ambientale è stata la valutazione della stabilità del processo di digestione, la stima dell'effetto della composizione della miscela alimentata sulle rese di conversione, nonché l'esecuzione di bilanci di massa e di energia per confrontare schemi convenzionali e innovativi di digestione anaerobica di residui biodegradabili.

L'attività sperimentale è stata articolata tenendo conto dei risultati ottenuti nel corso delle precedenti annualità del progetto summenzionato. In particolare, la ricerca è stata condotta secondo una serie di prove sperimentali in scala di laboratorio, secondo le seguenti fasi:

- prove di digestione anaerobica per la produzione di solo bioidrogeno o solo biometano
- prove di digestione anaerobica per la produzione di biometano dall'effluente del primo stadio di idrogenogenesi
- confronto tra gli schemi di processo convenzionale e innovativo

Verranno nel seguito descritti gli apparati sperimentali utilizzati, le metodiche analitiche impiegate, i test sperimentali effettuati nonché i principali risultati delle prove di digestione anaerobica eseguite.

Il gruppo di lavoro che ha condotto le attività di ricerca sperimentale è costituito da:

- Prof. Alessandra Poletti, professore associato in Ingegneria Sanitaria-Ambientale presso il Dipartimento di Idraulica, Trasporti e Strade dell'Università degli Studi di Roma "La Sapienza"
- Prof. Raffaella Pomi, ricercatore in Ingegneria Sanitaria-Ambientale presso il Dipartimento di Idraulica, Trasporti e Strade dell'Università degli Studi di Roma "La Sapienza"
- Ing. Erica Massi, Dottore di Ricerca in Ingegneria Sanitaria-Ambientale
- Ing. Gianluca Giordano, contrattista di ricerca presso il Dipartimento di Ingegneria Civile, Edile e Ambientale dell'Università degli Studi di Roma "La Sapienza"
- Dott.ssa Gloria Carucci, responsabile del laboratorio di Ingegneria Sanitaria-Ambientale del Dipartimento di Ingegneria Civile, Edile e Ambientale dell'Università degli Studi di Roma "La Sapienza"

## Materiali e metodi

Nella presente sezione viene fornita una descrizione dell'apparato sperimentale utilizzato, nonché delle metodiche analitiche impiegate per la caratterizzazione dei substrati, degli inoculi, del digestato e del biogas.

### *Prove di digestione in batch a singolo stadio per la produzione di $H_2$*

#### Descrizione del set-up sperimentale

Gli elementi principali che costituiscono il set-up sperimentale impiegato per lo studio della produzione di idrogeno tramite digestione anaerobica sono di seguito elencati:

- bagno termostatico in plexiglas coibentato, atto a mantenere condizioni di temperatura controllate all'interno dei reattori di digestione; in particolare, le prove di digestione sono state condotte a  $T = 39 \pm 2 \text{ C}^\circ$  (campo mesofilo);
- scambiatori di calore, avvolti intorno ai reattori;
- pompe peristaltiche per la circolazione dell'acqua all'interno degli scambiatori;

- reattori anaerobici a miscelazione continua, realizzati in vetro pirex e di volume pari a 1000 ml;
- eudiometri di capacità pari a 3 l per lo stoccaggio e la misurazione del biogas prodotto;
- celle di carico elettroniche collegate al sistema di acquisizione dati, per la pesatura del volume di soluzione salina trasferita al serbatoio di accumulo;
- indicatore – trasmettitore Jolly TLS con porta seriale RS485, per la visualizzazione e la trasmissione dei valori registrati dalla cella di carico al sistema di acquisizione dati;
- elettrodo per la misura del pH (mod. Hanna HI 1090);
- amplificatore di segnale del pH (mod. Hanna HI 98143);
- hardware di acquisizione dati National Instrument Compact DAQ;
- pompe peristaltiche (mod. Mysui GMS-PS8) per la regolazione del pH attraverso dosaggio di NaOH;
- sistema di controllo PLC comandato mediante sistema Labview versione 8.6;
- contenitore di stoccaggio della soluzione titolante

In Figura 1 è riportata una rappresentazione schematica dell'apparato sperimentale utilizzato per l'esecuzione delle prove di digestione anaerobica.

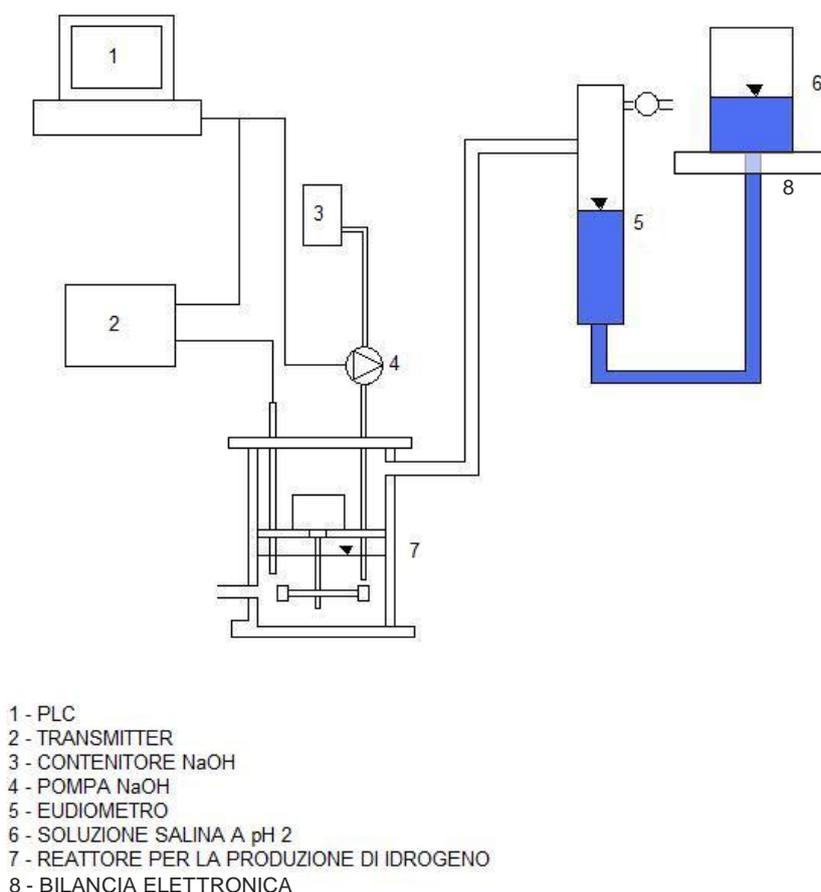
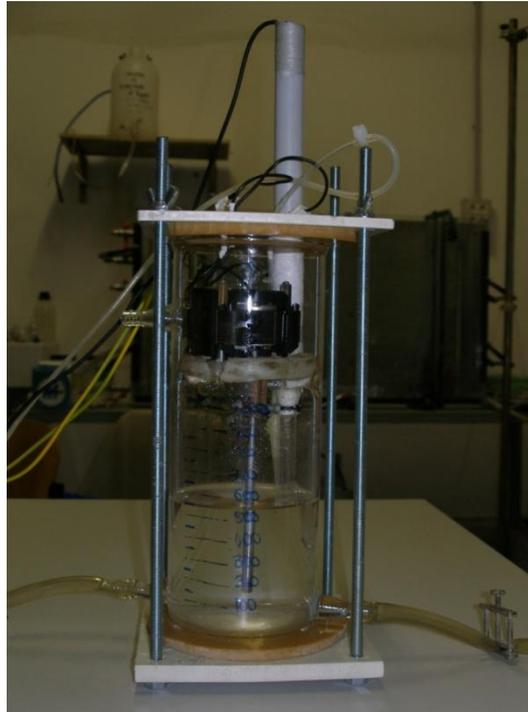


Figura 1. Schema della postazione sperimentale impiegata

I reattori in vetro pirex (Figura 2), di forma cilindrica e volume pari a 1000 ml, sono stati forniti di tre uscite con porta-gomma, due alla base per l'alimentazione e il campionamento del digestato ed una superiore collegata attraverso tubi in tygon agli eudiometri per la misura del volume di biogas prodotto. La tenuta del sistema è stata assicurata tramite l'impiego di barre verticali di acciaio filettate che comprimono, attraverso un coperchio posto sulla sommità del reattore, uno strato di gomma di butile sul bordo dello stesso. Il sistema di agitazione meccanica della miscela all'interno del reattore è costituito da un motore elettrico a

spazzole equipaggiato con due palette in plastica, alloggiato all'interno del reattore sulla sommità di un supporto in plexiglas.



*Figura 2. Reattore in vetro pirex*

La sonda per la misura del pH e il tubo dosatore della soluzione titolante per il controllo del pH sono stati inseriti attraverso un foro praticato nel coperchio del reattore, che si è provveduto successivamente a sigillare accuratamente al fine di evitare possibili fughe di biogas.

Gli eudiometri (Figura 3) sono stati riempiti di una soluzione salina acidificata ottenuta mediante saturazione di acqua deionizzata con cloruro di sodio e successiva aggiunta di acido cloridrico per ridurre l'entità dei fenomeni di solubilizzazione dei costituenti del biogas all'interno della soluzione liquida. Tale soluzione è stata successivamente colorata con blu di metilene per consentire una più agevole stima visiva del livello del liquido all'interno dell'eudiometro. Attraverso lo spostamento del battente liquido di tale soluzione è stato possibile misurare periodicamente la produzione volumetrica di biogas. La misura del volume di biogas prodotto è stata ottimizzata rispetto a quanto effettuato nelle precedenti sperimentazioni, in quanto ciascun serbatoio di stoccaggio della soluzione salina collegato al rispettivo eudiometro è stato disposto al di sopra di una cella di carico elettronica connessa al sistema di acquisizione e gestione automatica dei dati. In tal modo, lo spostamento del battente liquido all'interno degli eudiometri è stato misurato in maniera automatica e continua mediante misura della variazione del peso della soluzione contenuta all'interno del serbatoio di stoccaggio della soluzione collegato a ciascun eudiometro, e direttamente correlato al volume di biogas prodotto dal sistema di digestione. Tale modifica del sistema di misurazione ha consentito una stima sensibilmente più accurata dell'evoluzione nel tempo del processo biologico, fornendo utilissime indicazioni circa la cinetica di produzione del biogas.



Figura 3. Eudiometri per la misura volumetrica del biogas prodotto

Il pH all'interno del reattore è stato controllato tramite un sistema combinato di misura in continuo e di regolazione in retroazione negativa di tipo proporzionale-integrale-derivativo (PID) utilizzato per l'automazione del dosaggio della soluzione titolante (NaOH).

Il sistema di controllo del pH è costituito da:

- un sensore di pH Hanna HI 1090 specifico per liquidi ad alta viscosità.
- un trasmettitore di segnale Hanna HI 98143
- hardware di acquisizione dati National Instrument CompactDAQ, composto da uno chassis con connettività USB 2.0 e da moduli I/O dove avviene la conversione A/D e D/A prima che i dati raggiungano lo chassis.
- una pompa peristaltica Mysui GMS-PS8 gestita da un microcontrollore a portata regolabile e contemporaneamente proporzionale ad un segnale di controllo 4-20 mA . Vi è quindi la possibilità di determinare manualmente la portata massima della pompa mediante trimmer, e successivamente regolare linearmente la portata da 0 alla massima impostata, inviando sull'ingresso di comando una corrente compresa tra 4 e 20 mA, dove a 4 mA corrisponde una portata pari a 0, ed a 20mA corrisponde la portata massima impostata manualmente.

Il processamento dei dati acquisiti è stato effettuato mediante software LabVIEW (**L**aboratory **V**irtual **I**nstrumentation **E**ngineering **W**orkbench) versione 8.6, diffusamente impiegato per scopi sia scientifici che industriali per la programmazione grafica di sistemi di misura e automazione.

Il sistema di controllo del pH è stato messo a punto tramite l'integrazione di diversi moduli all'interno del software LabVIEW, specificamente implementati allo scopo e costituiti da:

- modulo di taratura del pH sulla base dell'intensità del segnale di corrente inviato dal sistema di misura e amplificazione e acquisito mediante il CompactDAQ;
- modulo per la registrazione su file dei valori di pH misurati (1 valore ogni 6 min);
- modulo per l'automazione delle operazioni di regolazione del pH in retroazione negativa proporzionale-integrativo-derivativo (PID) utilizzato per l'automazione del sistema di dosaggio della soluzione titolante di NaOH;
- modulo per la registrazione su file dei volumi di soluzione titolante dosati (4 valori al secondo).

Il sistema di controllo è stato implementato in maniera da acquisire in ingresso il valore istantaneo di pH

misurato e confrontarlo con il valore di set-point assegnato. In base alla differenza istantanea fra tali valori, definita come funzione di scarto nel tempo  $e(t)$ , il sistema di regolazione PID agisce assegnando un valore specifico alla corrente generata nei moduli I/O per definire la velocità di rotazione di una pompa dosatrice, mantenendo in tal modo il pH al valore desiderato.

La pompa dosatrice impiegata è una pompa peristaltica specifica per acidi e basi, gestita da un microcontrollore a portata regolabile nell'intervallo 0-0.75 l/h proporzionalmente ad un segnale di controllo 4-20 mA.

Il sistema di regolazione PID è costituito essenzialmente da una funzione di tre diversi contributi in parallelo, rappresentati da un blocco di tipo proporzionale (un semplice *gain*), uno di tipo derivativo (un derivatore) e uno di tipo integrale (integratore).

Nel dominio del tempo il controllo è rappresentato da una funzione del tipo:

$$C(t) = k_p \cdot e(t) + k_d \cdot \frac{de(t)}{dt} + k_i \cdot \int_0^t e(\tau) d\tau$$

con  $k_p$ ,  $k_d$  e  $k_i$  coefficienti moltiplicativi rispettivamente dei termini proporzionale, derivativo e integrale, dipendenti dalle caratteristiche del sistema e determinabili per via empirica.

Nel linguaggio G, il linguaggio di programmazione di LabVIEW, i tre termini che compaiono nell'equazione precedente sono stati implementati come di seguito descritto.

Il blocco proporzionale rappresenta il contributo del segnale in uscita proporzionale allo scarto all'istante considerato (Figura 4).

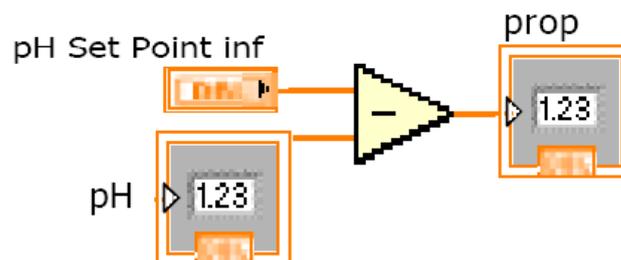


Figura 4. Modulo del sistema di regolazione relativo al controllo proporzionale

Il blocco derivativo rappresenta il contributo del segnale proporzionale alla variazione istantanea dello scarto nel tempo (Figura 5). Quest'ultimo può costituire un termine positivo o negativo, a seconda che lo scarto tenda ad aumentare o a diminuire nel tempo. La presenza del termine derivativo consente dunque di ridurre l'intensità del segnale in uscita dal blocco di controllo PID nel caso in cui il sistema tenda ad avvicinarsi al valore di set-point prefissato, riducendo dunque in tal caso il dosaggio di titolante richiesto.

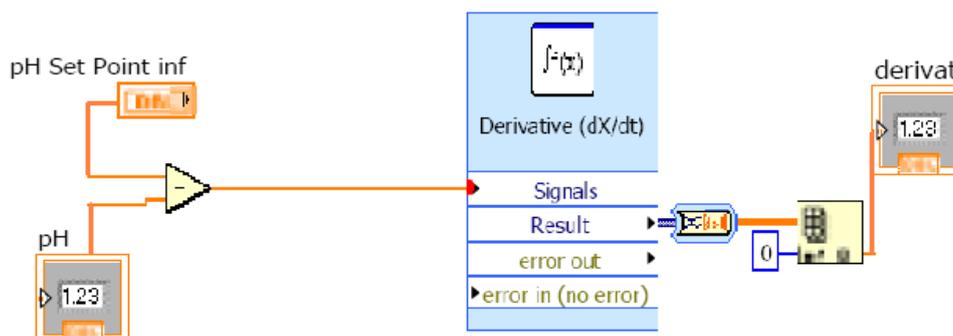


Figura 5. Modulo del sistema di regolazione relativo al controllo derivativo

Il blocco integrale rappresenta infine il contributo al segnale in uscita proporzionale all'integrale dello scarto nel tempo (Figura 6).

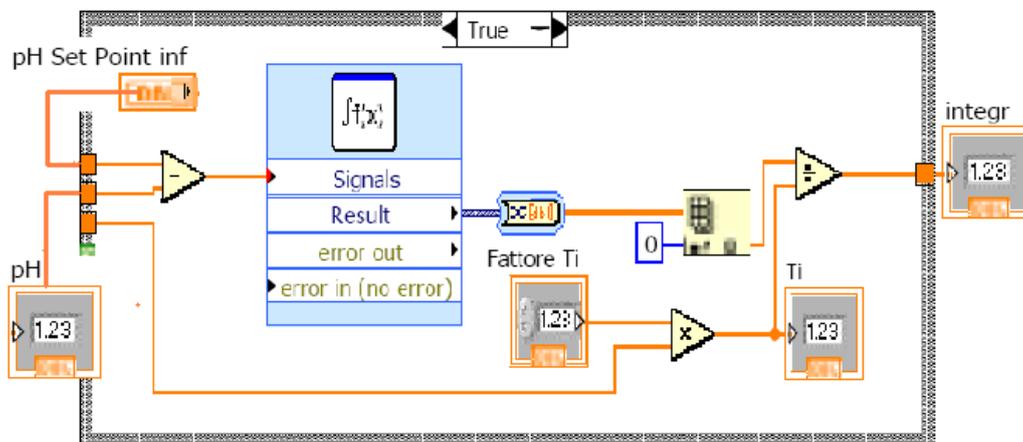


Figura 6. Modulo del sistema di regolazione relativo al controllo integrale

Il segnale di corrente in uscita viene ottenuto come somma dei tre contributi proporzionale, derivativo e integrale, ciascuno moltiplicato per il rispettivo coefficiente  $k_p$ ,  $k_d$  e  $k_i$ , che permette di attribuire ad essi un peso differente a seconda delle caratteristiche specifiche del sistema considerato (*tuning*) (Figura 7).

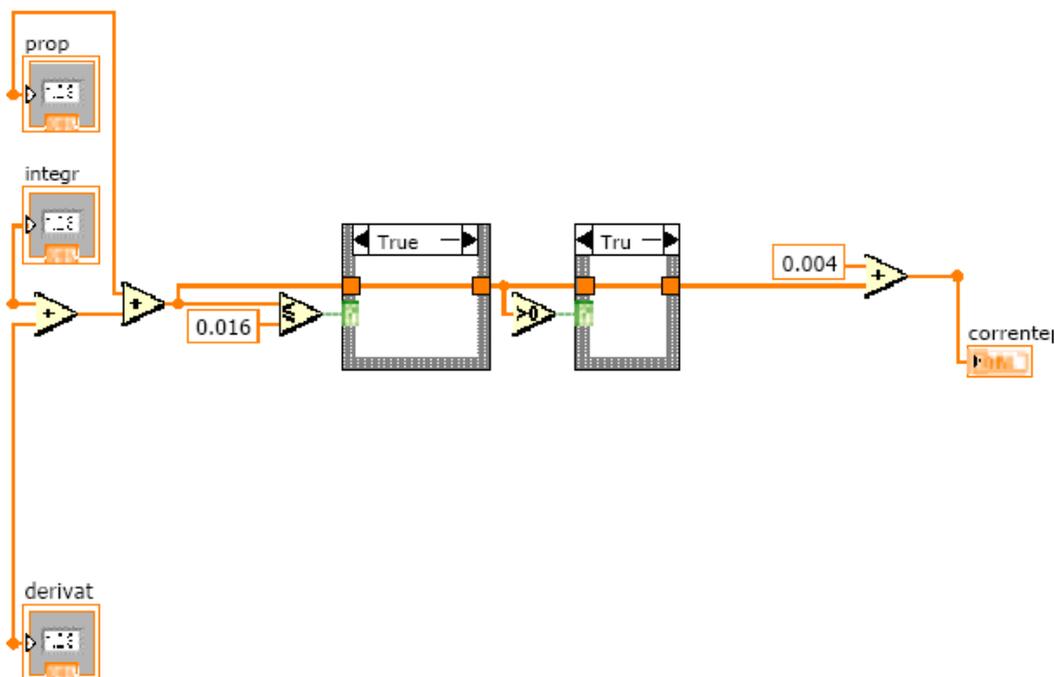


Figura 7. Modulo del sistema di regolazione relativo alla combinazione dei moduli proporzionale, derivativo e integrale

Il tutto è stato collegato tramite l'hardware di acquisizione DAQ ad un computer su cui è stato installato il programma grafico di misurazione, test e controllo NI LabVIEW. Attraverso tale programma è stato creato un diagramma a blocchi (Figura 8) che consente l'elaborazione dei dati di input, provenienti dal DAQ, ed insieme al sistema di controllo PID, permette il controllo del pH visualizzato nel front panel (Figura 9).

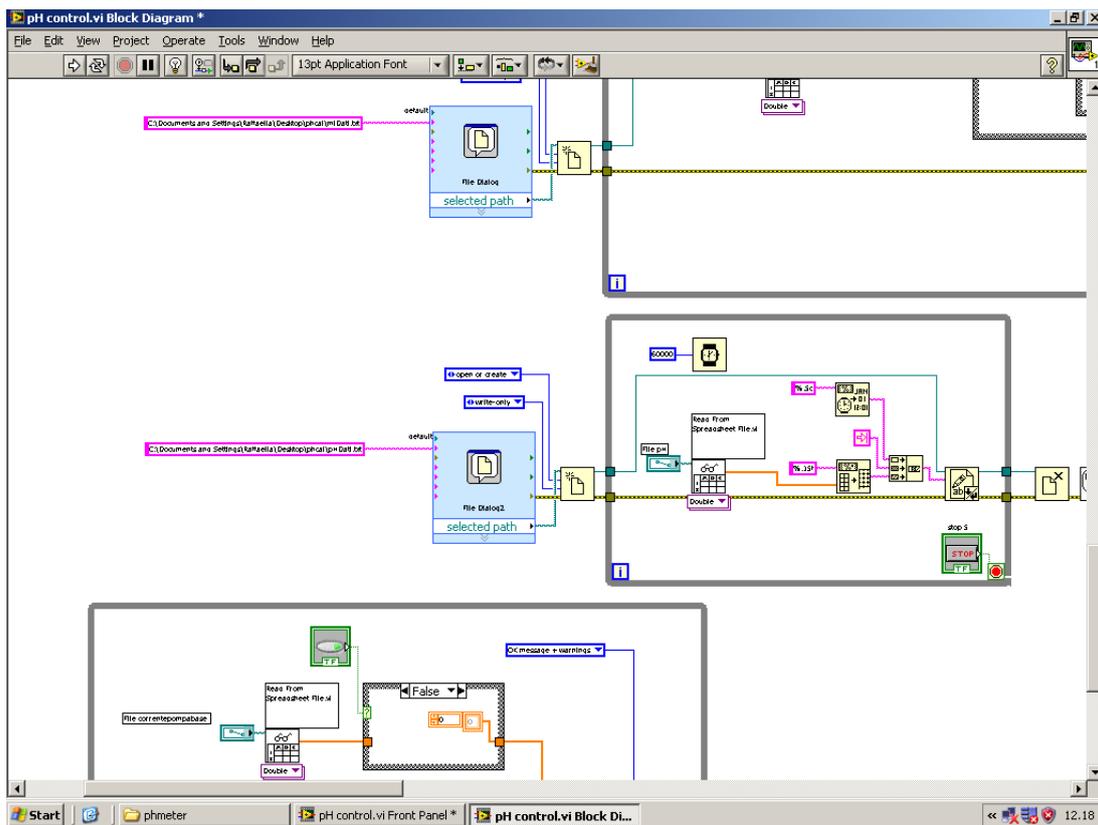


Figura 8. Diagramma a blocchi del sistema di controllo del pH implementato in LabVIEW

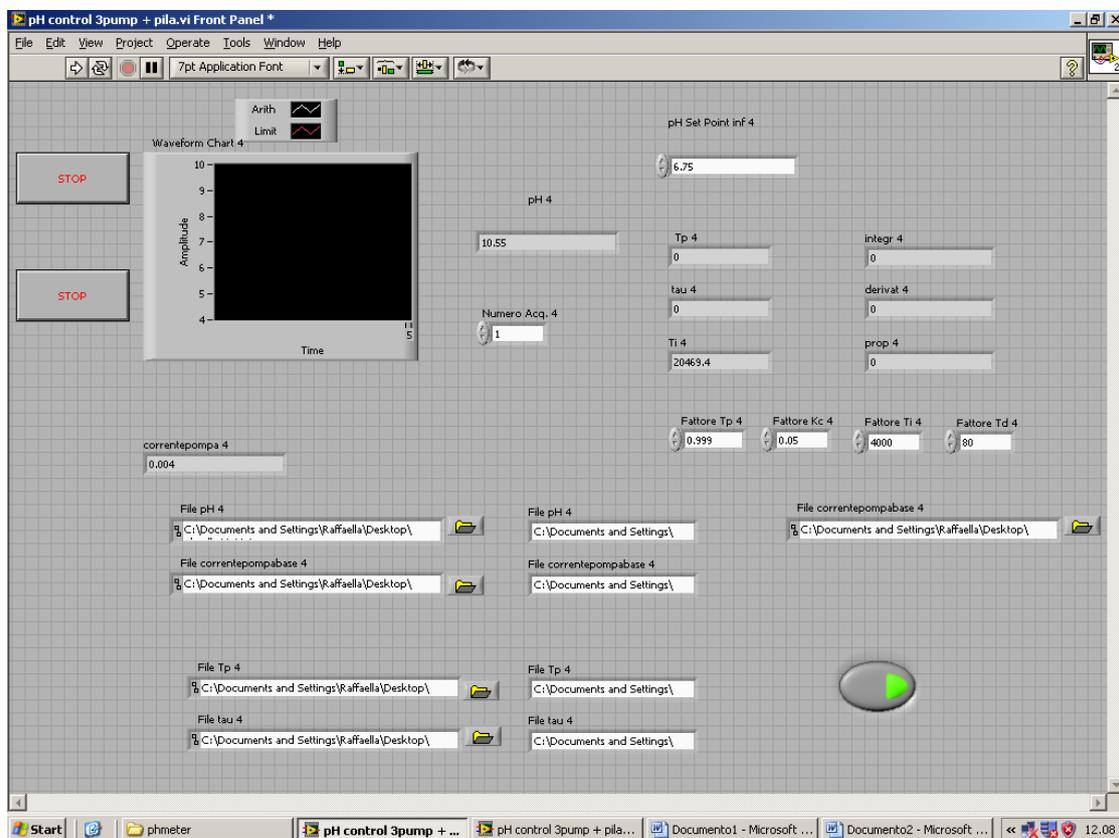


Figura 9. Front panel del sistema di controllo del pH implementato in LabVIEW

Il valore del pH della miscela all'interno dei reattori di digestione è stato misurato ogni minuto ed è stato

registrato all'interno di un file del sistema. All'interno dello stesso diagramma a blocchi è stato creato un loop in grado di leggere l'intensità di corrente assorbita dalla pompa dosatrice del reagente e di calcolare, tramite curve di calibrazione precedentemente ricavate, il volume di soluzione titolante dosato all'interno del reattore.

Complessivamente, la postazione sperimentale utilizzata per l'esecuzione delle prove di digestione anaerobica era dunque costituita da reattori posti in parallelo, miscelati e riscaldati, e connessi al sistema di acquisizione dati e controllo/regolazione automatici. In Figura 10 è riportata una rappresentazione fotografica della postazione sperimentale impiegata nel corso delle attività.

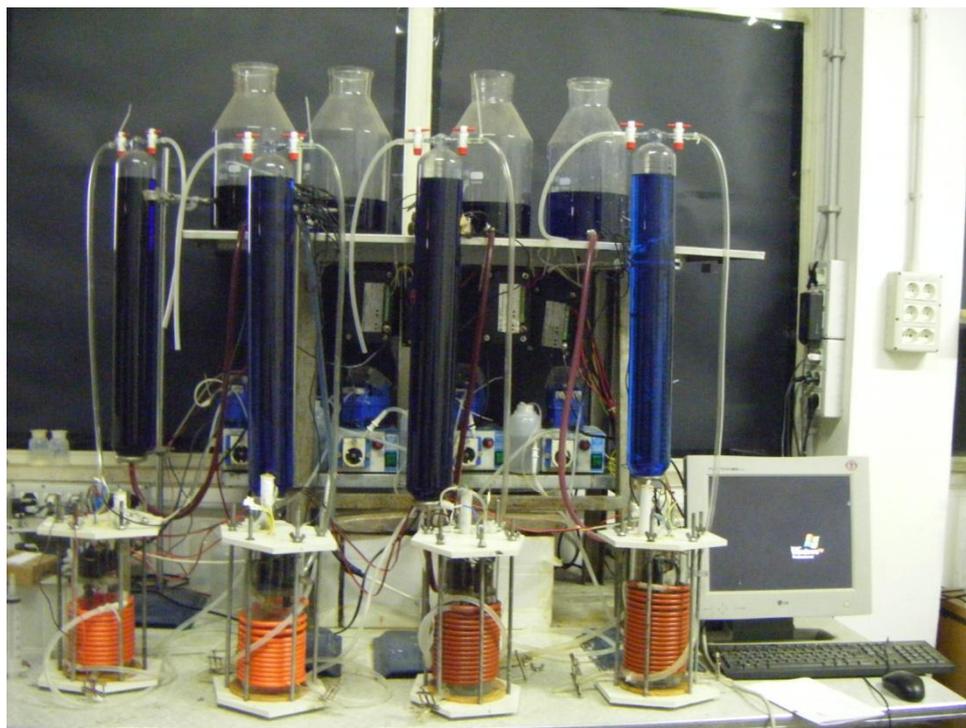


Figura 10. Postazione sperimentale

#### Descrizione delle prove di digestione

Nelle prove in batch a singolo stadio per la produzione di  $H_2$  ciascun reattore è stato alimentato con circa 500 g di miscela costituita dal 25% in peso di substrato e dal 75% in peso di inoculo; tale composizione è stata assunta al fine di valutare l'influenza del rapporto substrato/biomassa sulle rese del processo di produzione biologica di idrogeno. L'impiego di tale rapporto di miscela ha consentito il confronto con le prove condotte nel corso del precedente anno di sperimentazione, nel corso delle quali era stato utilizzato un rapporto in peso substrato:inoculo pari a 45:55.

Il substrato utilizzato nella sperimentazione, analogamente a quanto effettuato nelle prove relative alle precedenti sperimentazioni, è rappresentato dalla frazione organica dei rifiuti urbani (FORSU). Anche in tal caso, per consentire una maggiore riproducibilità delle condizioni sperimentali si è deciso di effettuare le prove di digestione su campioni di FORSU opportunamente ricostruita in laboratorio attraverso la miscelazione di singole frazioni merceologiche sulla base della composizione media di seguito riportata:

- 10% pasta;
- 45% verdura;
- 25% frutta;
- 10% carne;
- 10% pane.

Per ottimizzare le condizioni di biodegradazione del substrato da parte dei microrganismi, nonché per

garantire un'efficace miscelazione del materiale all'interno del reattore ed una sua migliore manipolazione, la FORSU è stata sottoposta ad un'operazione di macinazione ed omogeneizzazione prima di essere immessa all'interno del reattore.

Quale co-substrato e contestualmente inoculo del sistema e componente in grado di regolare la concentrazione di solidi totali della miscela ai valori tipici dei processi di digestione anaerobica a umido, è stato utilizzato fango aerobico proveniente dalla linea di ricircolo di un impianto di trattamento delle acque reflue a servizio della città di Roma. La miscela così formata è stata poi sottoposta ad un pretrattamento termico in forno a muffola alla temperatura di 105 °C per una durata di 30 minuti. In questo modo è stato possibile selezionare la classe dei microrganismi idrogeno-produttori (*Clostridia*), essendo questi, al contrario dei ceppi metanigeni, in grado di dar luogo alla formazione di spore in condizioni ambientali avverse quali le alte temperature.

Al fini dell'esecuzione delle prove sperimentali, ciascun reattore è stato sottoposto a flussaggio con N<sub>2</sub> ad una pressione pari a 0,5 atm per circa 10 minuti, in modo da consentire l'espulsione dell'ossigeno eventualmente presente nell'atmosfera interna al digestore. Dopo il flussaggio con N<sub>2</sub>, ciascun eudiometro collegato al corrispondente reattore è stato riportato nella sua posizione di equilibrio aprendo il rubinetto adibito alle operazioni di sfiato.

Al fine di consentire una regolazione accurata della temperatura al valore desiderato, nel corso di ciascuna prova si è provveduto ad effettuare quotidianamente un controllo della temperatura e del livello dell'acqua presente all'interno del bagno termostatico, aggiungendo acqua distillata qualora necessario per ripristinare il volume eventualmente perso per evaporazione. Per evitare dispersioni di calore lo scambiatore è stato avvolto con materiale atermico.

Durante ciascuna prova di digestione si è provveduto ad effettuare un controllo automatico in continuo del pH all'interno del reattore attraverso l'utilizzo di un elettrodo di misura del pH, di una pompa dosatrice del reagente per la titolazione e di un controller, secondo il sistema precedentemente descritto. I valori di pH indagati nel corso della presente sperimentazione sulla base delle indicazioni fornite dai risultati delle precedenti indagini, sono stati i seguenti: 6.0, 6.5 e 7.0.

Il campionamento del biogas è stato eseguito con una siringa da 20 cc avvolta con parafilm, per assicurare la tenuta al gas. La siringa è stata inserita in un tubicino in plastica posto nel rubinetto di uscita dell'eudiometro. Dopo aver fatto fuoriuscire una quantità di circa 100 ml di biogas, per evitare errori connessi all'eventuale presenza di aria nella parte finale del tubicino, è stata prelevata una quantità di gas pari alla capacità della siringa. Effettuato il prelievo, l'ago è stato immediatamente inserito in un tappo di gomma di butile per evitare perdite di gas. Successivamente il gas prelevato è stato sottoposto ad analisi gascromatografica per valutare il contenuto di H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>.

Il campionamento del liquido è stato realizzato con una siringa da 60 cc, prelevando 15 ml di digestato da un tubo applicato ad un rubinetto posto alla base del reattore e chiuso con una pinza Hoffman. Il campione così prelevato è stato inserito in un portacampioni e congelato per poter essere analizzato successivamente per determinare la concentrazione di solidi totali e volatili, carbonio organico totale, acidi grassi volatili (VFA) e carboidrati.

## *Prove di digestione in semi-continuo per la produzione di H<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>*

### *Descrizione del set-up sperimentale*

Le prove di digestione anaerobica sono state condotte in reattori costituiti da bottiglie in vetro pyrex del volume di 1 l, dotate di alloggiamenti per un termometro e per un rubinetto di tipo rota-flow, attraverso il quale è stato effettuato il campionamento del biogas prodotto. Sul fondo di ciascun reattore è presente un'apertura per il campionamento del materiale in digestione. Per garantire la tenuta, termometro e rubinetto sono stati inseriti negli appositi alloggiamenti dei reattori attraverso setti in silicone forati autosigillanti. Ciascun reattore, coibentato con una camicia in poliuretano dello spessore di 1 cm, è stato riscaldato mediante una piastra riscaldante disposta alla base. L'agitazione della miscela all'interno dei reattori (circa 400 rpm) è stata garantita da un sistema di miscelazione di tipo magnetico.

La temperatura interna dei reattori e la produzione di biogas sono stati monitorati ad intervalli di circa

un'ora nel corso delle prove sperimentali.

Il pH è stato monitorato in modo discontinuo, misurando il pH di campioni di miscela prelevati da ciascun batch ogni 2 giorni, non essendo in tal caso disponibile il sistema di controllo automatico impiegato per le prove batch.

Per le connessioni della linea biogas sono stati utilizzati tubi in tygon (diametro interno: 4.8 mm), impermeabile ai gas nelle condizioni operative testate. Per il sistema di campionamento del digestato sono stati invece impiegati tubi in silicone (diametro interno: 1 cm) serrati con pinze Hoffman.

#### Descrizione delle prove di digestione

Il campionamento del digestato è stato effettuato attraverso un'apertura alla base di ciascun reattore con un tubo in PVC chiuso con pinze Hoffman. L'apertura per il campionamento ha diametro interno di 1 cm, per evitare intasamenti da parte del materiale particolato.

Quando non è stato possibile effettuare le analisi nello stesso giorno del prelievo, i campioni sono stati conservati in freezer ad una temperatura pari a -20 °C.

All'occorrenza sono stati prelevati dal reattore circa 10 ml di digestato per effettuare la misura del pH e per determinare i seguenti parametri: contenuto di solidi totali e solidi volatili, Domanda Chimica di Ossigeno (COD), nonché concentrazioni di azoto totale, azoto ammoniacale, fosforo, potassio, alcalinità totale, VFA.

Il volume di biogas prodotto è stato misurato tramite eudiometri costituiti da un cilindro graduato ed un imbuto separatore aperto, idraulicamente connessi, riempiti con un liquido barriera. Il liquido barriera è costituito da una soluzione satura di NaCl a pH = 2 (per aggiunta di HCl), secondo quanto già descritto per le prove in batch.

Il campionamento del gas è effettuato tramite gas bags collegate ai rubinetti rota-flow attraverso opportune connessioni in plastica. È stato prelevato un volume variabile dai 20 ai 400 ml a seconda della produzione giornaliera. Le sacche, prima di ogni prelievo di gas dal reattore, sono state preventivamente condizionate insufflando N<sub>2</sub> all'interno e successivamente svuotando il contenuto delle stesse mediante pompa da vuoto.

Prima dell'alimentazione di ogni reattore sono state eseguite opportune prove di tenuta, flussando il sistema con N<sub>2</sub> ad una pressione di 0,5 atm per qualche minuto, controllando che i livelli raggiunti dal liquido all'interno dei cilindri rimanessero costanti per almeno un'ora.

Dopo il caricamento della miscela da sottoporre al processo di digestione, per assicurare l'instaurarsi delle condizioni anaerobiche, ciascun reattore è stato flussato con N<sub>2</sub> ad una pressione di 0,2 atm per circa dieci minuti.

Il sistema di prelievo/alimentazione della miscela in modalità semi-continua è stato realizzato utilizzando:

- una pompa peristaltica da laboratorio (Watson-Marlow 313S, a comando manuale, a canale singolo, a basso flusso, con velocità fissa o variabile, 8 l/s)
- un tubo in silicone (diametro interno: 1 cm)
- un doppio raccordo maschio dritto (diametro interno: 0.7 cm)
- un cilindro graduato
- un cronometro.

Con la pompa utilizzata è stato possibile effettuare in modo consecutivo prima il prelievo e poi l'alimentazione, grazie al controllo manuale per la potenza e lo switch per il cambio del verso di aspirazione.

Le prove sperimentali di digestione hanno avuto lo scopo di verificare la fattibilità di un processo di co-digestione anaerobica in doppio stadio di FORSU e liquami di origine suinicola per la produzione combinata di H<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>.

Per quanto riguarda il primo stadio (idrogenogenesi), le prove di digestione sono state condotte in campo mesofilo su due digestori in alimentati in semi-continuo con FORSU triturrata in laboratorio, miscelata con acqua di rete in rapporto 1:3 e inoculata con fango aerobico. Le principali caratteristiche fisiche della FORSU e dell'inoculo impiegati sono riassunte in Tabella 1.

Il tempo di residenza idraulica è stato inizialmente mantenuto pari a 3 giorni per un periodo operativo di circa 10 giorni; successivamente si è deciso di ridurre a 2 giorni il tempo di residenza idraulica. Tali valori del

tempo di residenza corrispondono a valori del carico organico applicato pari rispettivamente a 21.4 e 32.5 kg SV/m<sup>3</sup>·d.

I due reattori sono stati mantenuti alle temperature di 35 e 41 °C. Il pH della miscela in alimentazione è stato regolato con cadenza giornaliera mediante aggiunta di una soluzione di NaOH 6M fino al raggiungimento di un valore pari circa a 10 unità.

Il digestato ottenuto da ciascuno dei due reattori (effluenti denominati F3 ed F4 in Tabella 1) è stato alimentato al secondo stadio di metanogenesi. Sono state a tale scopo condotte due diverse tipologie di test di digestione, ciascuna condotta su due replicati, una in campo mesofilo e l'altra in campo termofilo.

*Tabella 1. Caratterizzazione dei materiali impiegati nelle prove di digestione in semi-continuo a doppio stadio*

	ST (%)	SV (%ST)
FORSU	7,4	87,9
LIQUAME SUINO	2,1	78,3
INOCULO	1,9	59,0
FORSU dig batch (F2)	5,3	47,4
FORSU dig Tr:3d (F3)	5,4	83,6
FORSU dig Tr:2d (F4)	5,5	84,0

I reattori dello stadio metanigeno erano stati precedentemente alimentati con digestato (indicato come F2 in Tabella 1), ottenuto come prodotto del primo stadio di digestione di FORSU con inoculo anaerobico, caratterizzato da un carico organico inferiore e da un periodo di trattamento più lungo rispetto agli altri (F3 ed F4), come si può notare dal minor contenuto di SV.

Il digestato è stato alimentato ai reattori metanigeni in miscela ad un liquame da attività di suinicoltura, in rapporto digestato/liquame pari a 1:6. Il tempo di residenza della miscela all'interno dei reattori metanigeni è stato mantenuto pari a 20 giorni. Dopo circa una settimana dall'avvio delle prove di digestione in semi-continuo è stata variata la miscela di alimentazione, adottando un rapporto FORSU:liquame pari a 4:3. I valori operativi relativi alle diverse prove di metanogenesi effettuate sono riportati in Tabella 2.

*Tabella 2. Condizioni operative adottate nello stadio di metanogenesi*

	OLR1	OLR2	OLR3	OLR4
Miscela	5F2:30LS	20F2:15LS	20F3:15LS	20F4:15LS
ST (%)	2,96	2,87	4,19	4,84
SV (%ST)	65,14	66,22	83,22	81,92
SV (%tq)	1,89	1,90	3,49	4,01
kgST/m <sup>3</sup> /d	1,5	1,4	2,1	2,4
kgSV/m <sup>3</sup> /d	0,9	1,0	1,7	2,0

### Caratterizzazione dei materiali

Di seguito vengono riportate le metodiche utilizzate per la caratterizzazione chimico-fisica dei materiali impiegati nella sperimentazione. Le analisi di caratterizzazione delle matrici impiegate sono state condotte secondo le procedure previste dai Metodi di Analisi del Compost (Regione Piemonte, 1992), mentre le analisi sul fango sono state condotte seguendo le procedure di analisi dell'IRSA-CNR (Metodi Analitici per le Acque, 1994).

Per la caratterizzazione dei substrati e dell'inoculo sono stati determinati i seguenti parametri:

- pH;
- Solidi Totali e successivo calcolo dell'Umidità Totale;
- Solidi Volati e successivo calcolo delle ceneri;
- Azoto totale ridotto (TKN);

- Azoto ammoniacale;
- TOC e COD
- Carboidrati
- Oli e grassi

#### pH

Il pH è stato misurato utilizzando un elettrodo potenziometrico, preventivamente tarato con soluzioni standard a pH = 4, pH = 7 e pH = 10.

#### Solidi totali e umidità

I solidi totali rappresentano il residuo secco ottenuto in seguito all'evaporazione a  $105 \pm 5^\circ\text{C}$  di un campione fino a costanza di peso. Questi rappresentano, in prima approssimazione, la somma della frazione organica e di quella inerte del substrato.

Sono stati pesati circa 5 g di campione umido, con bilancia analitica di precisione (1/10000 g), sono stati messi in capsula di porcellana di cui prima viene misurata la tara, ed in seguito sono stati introdotti in un forno a muffola ad una temperatura di  $105^\circ\text{C}$  per una durata di circa 24 ore. Trascorso tale periodo, sono stati trasferiti in essiccatore al gel siliceo poi pesati fino al raggiungimento di peso costante.

Il contenuto in solidi totali e l'umidità del campione sono stati calcolati come percentuali in peso dalle seguenti relazioni:

$$ST \% = \frac{p^{105^\circ}}{p_{umido}} \times 100$$

$$U (\%) = 100 - ST(\%)$$

#### Solidi volatili e ceneri

La misura dei solidi volatili è assunta come indicatrice della quantità di sostanza organica presente nel campione. Dopo la determinazione del contenuto in solidi totali, il campione è stato posto in muffola a  $550^\circ\text{C}$  per 2 ore, determinando per pesatura al termine di tale periodo le ceneri. Per differenza è stato ricavato il contenuto di solidi totali volatili, espresso come percentuale in peso sui solidi totali, a mezzo della seguente relazione:

$$SV \% = \frac{p^{105^\circ} - p^{505^\circ}}{p^{105^\circ}} \times 100$$

Il contenuto di ceneri rappresenta il complemento a 100 di tale valore:

$$CEN \% = 100 - SV(\%)$$

#### Carboidrati solubili

L'analisi è stata eseguita sulla fase liquida dei campioni dopo che questi sono stati centrifugati per 30 minuti e filtrati. Del filtrato sono stati prelevati 0.5 g (attraverso una bilancia con precisione di 0.0001 g) e diluiti in un matraccio da 50 ml con acqua deionizzata. Successivamente è stato prelevato 1 ml del campione così diluito ed a questo sono stati aggiunti, in rapida successione, 1 ml di fenolo al 5% e 5 ml di acido solforico. Una volta agitato il campione, lo si è posto all'interno di un bagno termostatico alla temperatura di circa  $30^\circ\text{C}$  per 15 minuti, dopo di che lo si è lasciato a temperatura ambiente per altri 15 minuti.

Dopo questo tempo, il campione è stato sottoposto a lettura spettrofotometrica. Per il calcolo della concentrazione è stata utilizzata la retta di taratura ricavata da campioni standard di glucosio mostrata in Figura 11.

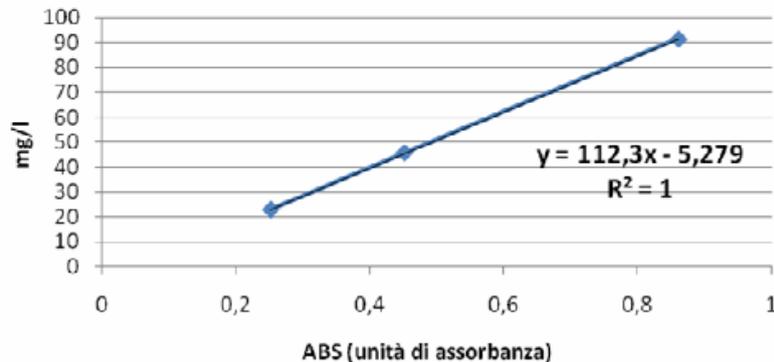


Figura 11. Retta di taratura per la determinazione della concentrazione di carboidrati solubili

### Carbonio organico totale (TOC)

Il contenuto di TOC è stato determinato sui campioni solidi e liquidi (questi ultimi ottenuti mediante filtrazione del digestato periodicamente estratto dai reattori). Lo strumento utilizzato è l'analizzatore di TOC Shimadzu, dotato di due moduli: SSM-5000 per campioni solidi (Figura 12) e TOC-V CSN per campioni liquidi (Figura 13).



Figura 12. Modulo SSM-5000 per la determinazione del TOC su campioni solidi



Figura 13. Modulo TOC-V CSN per la determinazione del TOC su campioni solidi

Il modulo per i campioni solidi è dotato di due fornaci e di un sistema di rilevazione ad infrarossi non dispersivo (NDIR) che analizza lo spettro di risposta della CO<sub>2</sub> liberata dal campione. La CO<sub>2</sub> prodotta nelle fornaci viene allontanata dal tubo di combustione e inviata al NDIR tramite un gas di trasporto. L'apparecchiatura rileva un picco la cui area è proporzionale alla concentrazione di carbonio presente e restituisce il valore in [%]. È necessario, quindi, tarare lo strumento con un'opportuna curva di calibrazione che esprima la relazione tra area e concentrazione. Il TOC viene calcolato dallo strumento come differenza tra i valori misurati del carbonio totale (TC) e del carbonio inorganico (IC):

$$TOC = TC - IC \quad [\%]$$

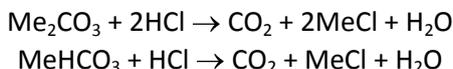
La lettura del TC, espressa in percentuale, si determina per combustione del campione nella prima fornace a 900 °C inviando la CO<sub>2</sub> prodotta al rilevatore NDIR. Il gas di trasporto utilizzato è l'ossigeno per favorire una rapida combustione-ossidazione dei campioni con elevato contenuto di carbonio. Per ottenere il valore dell'IC, il campione viene inserito nella seconda fornace a 200 °C. La misura, espressa in percentuale, viene determinata liberando la CO<sub>2</sub> attraverso la reazione dei carbonati con l'aggiunta di 5 ml di acido fluoridrico.

L'allontanamento della CO<sub>2</sub> prodotta è favorita dall'elevata temperatura presente nella fornace. L'immissione dei campioni all'interno dello strumento avviene mediante navicelle di porcellana nelle quali viene inserito un quantitativo pari a 0,2 g di materiale secco per la lettura del TC e a 0,15 g per la lettura dell'IC.

La lettura dei campioni liquidi prevede, come nel modulo per solidi, il calcolo del TOC, espresso in mg/l, per differenza tra i valori di TC e IC misurati.

Il TC si determina inserendo nello strumento, tramite un iniettore automatico, 5 microlitri di campione che vengono ossidati in una fornace a 680 °C. Il gas di trasporto fluisce prima nel tubo di combustione e allontana la CO<sub>2</sub> e gli altri gas prodotti durante la combustione, passa poi al deumidificatore elettronico dove viene raffreddato e disidratato, subito dopo attraversa una trappola per alogeni e, infine, raggiunge la cella del rivelatore NDIR dove la CO<sub>2</sub> viene letta.

Il valore di IC si ricava acidificando il campione con una piccola quantità di acido cloridrico in modo da ottenere un pH inferiore a 3 e variare l'equilibrio chimico dei carbonati e dei bicarbonati secondo le seguenti reazioni:



Dove Me rappresenta il generico catione (metallo alcalino-terroso quale Ca o Mg) presente nella forma di carbonato o bicarbonato. L'allontanamento della CO<sub>2</sub>, viene favorito dal gorgogliamento del gas all'interno della soluzione acidificata.

Di seguito sono riportate le curve di calibrazione del modulo per i campioni solidi (Figura 14) e del modulo per i liquidi (Figura 15).

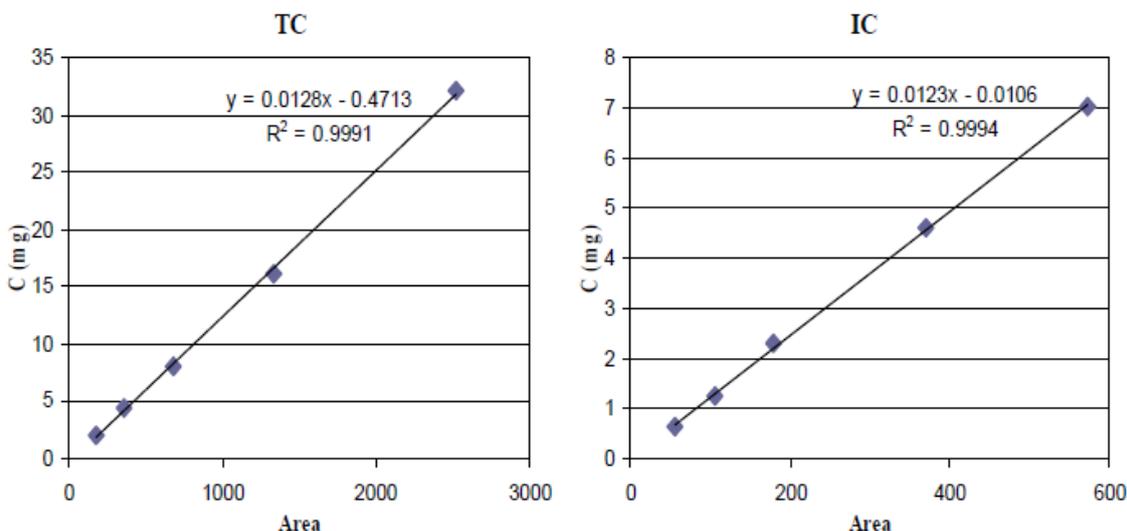


Figura 14. Curve di calibrazione del TC e dell'IC per il modulo per i campioni solidi

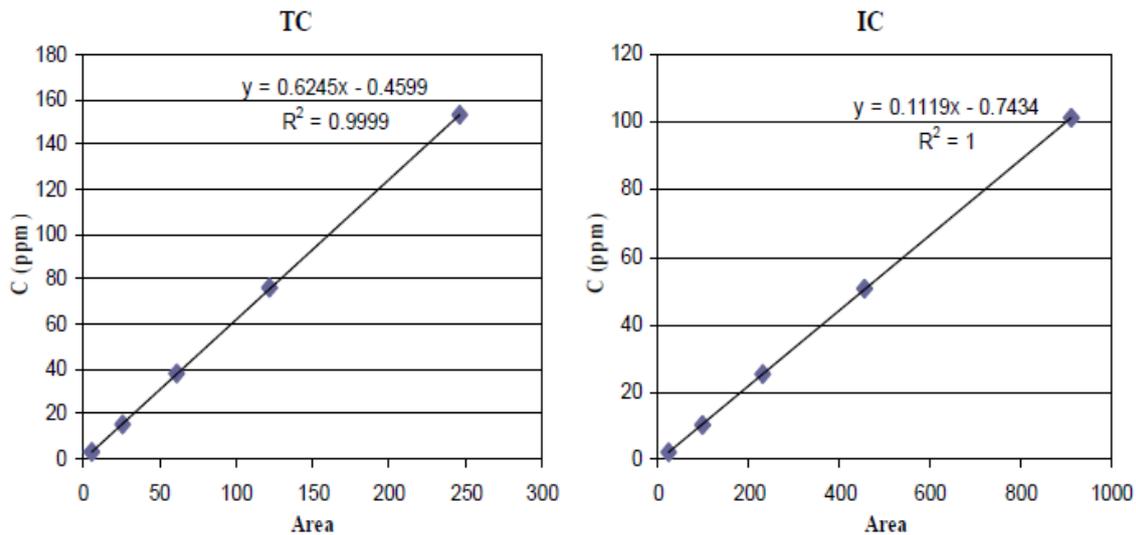


Figura 15. Curve di calibrazione del TC e dell'IC per il modulo per i campioni liquidi

#### Azoto totale Kjeldhal

Il metodo si basa sulla decomposizione della sostanza organica con acido solforico, attraverso un processo di mineralizzazione, che consente la trasformazione di tutte le forme di azoto ridotto in azoto ammoniacale. Tramite una successiva distillazione, si raccoglie l'ammoniaca in acido borico 0,5% e si legge allo spettrofotometro alla lunghezza d'onda di 410 nm.

Fase di mineralizzazione: in un tubo da distillazione sono stati introdotti circa 2,00 g di campione umido, 25 ml di acido solforico concentrato ( $H_2SO_4$ ) e 0,5 g di catalizzatore al selenio. I campioni sono stati quindi trasferiti in un digestore della serie DK6 della Velp Scientifica e sottoposti ad una fase di digestione della durata complessiva di due ore e mezzo, suddivisa in due fasi: la prima, della durata di 90 minuti a 220 °C e la seconda della durata di 90 minuti a 370 °C, seguite da un raffreddamento finale.

Fase di distillazione: per questa operazione è stato utilizzato il distillatore UDK 126A della Velp Scientifica. Il tubo da distillazione è stato collegato al distillatore abbinato al digestore, sono stati aggiunti 90 ml di NaOH al 40%, e successivamente è stata effettuata la fase di distillazione. Il distillato è stato raccolto in un matraccio da 200 ml, contenente già 50 ml di acido borico ( $H_3BO_3$ ) e successivamente portato a volume con acqua deionizzata.

A questo punto sono stati prelevati 5 ml di campione, che sono stato quindi inseriti in un matraccio da 25 ml, portando a volume e aggiungendo i reagenti per la lettura (una goccia di sale di Seignette e 0,5 ml di reattivo di Nessler). Successivamente la soluzione è stata sottoposta ad agitazione e lasciata dunque riposare per 15 minuti.

Contemporaneamente è stato preparato il bianco con acqua deionizzata e le stesse quantità di reagenti e lo standard, con glutammato monosodico, utilizzato per la costruzione della curva di calibrazione.

Infine è stata letta l'assorbanza allo spettrofotometro ad assorbimento molecolare (Perkin Elmer modello Lambda3 UV/VIS Spectrophotometer) alla lunghezza d'onda di 410 nm.

#### Azoto ammoniacale

Il metodo consiste nell'estrazione dell'azoto ammoniacale dal solido posto a contatto con NaOH. L'estratto viene poi distillato in acido borico 0,5% e la concentrazione viene determinata mediante lettura allo spettrofotometro alla lunghezza d'onda di 410 nm.

Estrazione dell'azoto ammoniacale: sono stati pesati 4.00 g circa di campione umido in un beaker, sono stati trasferiti in tubo da distillazione, in cui sono stati aggiunti circa 50 ml di acqua, 0.1 ml di NaOH al 40% e 5 gocce di indicatore alla fenolftaleina.

Si è proceduto successivamente alla distillazione con distillatore UDK 126A della Velp Scientifica per circa 10 minuti. Il distillato è stato raccolto in matraccio da 200 ml contenente 50 ml di  $H_3BO_3$  allo 0.5%, portando successivamente a volume.

Il contenuto del matraccio è stato poi trasferito in una beuta e dopo l'aggiunta di un indicatore misto si è proceduto alla titolazione con  $H_2SO_4$  0.0333 N.

La concentrazione di azoto ammoniacale è stata determinata a mezzo della seguente relazione:

$$\frac{mg}{Kg} NH_4^+ = V_{tit} * N * Pe_{NH_4^+} * \frac{100}{P}$$

Dove:

$V_{tit}$  : Volume di  $H_2SO_4$  utilizzato per titolare il campione.

$N$  : Normalità dell' $H_2SO_4$ .

$Pe$  : Peso equivalente dell' $NH_4^+$ .

$P$  : Peso del campione.

### Acidi grassi volatili (VFA) e alcoli

Le analisi per la determinazione dei VFA sono state eseguite tramite l'utilizzo di un gascromatografo Varian 3600 CX dotato dei seguenti componenti principali:

- una colonna micro-impaccata Restek di lunghezza 2 m e diametro interno di 1 mm;
- una colonna capillare Teknokroma di 30 m di lunghezza e 0,53 mm di diametro interno;
- un detector a termoconduttività elettrica (TCD, Thermal Conductivity Detector);
- un detector a termo-ionizzazione di fiamma (FID, Flame Ionization Detector).

Per l'analisi dei VFA sono stati utilizzati la colonna capillare Teknokroma ed il detector a termo-ionizzazione di fiamma, entrambi settati prima ad una temperatura di 80°C e successivamente ad una di 220°C.

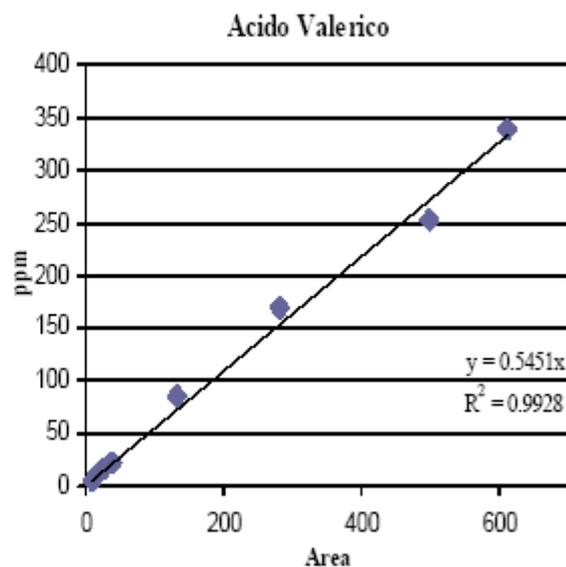
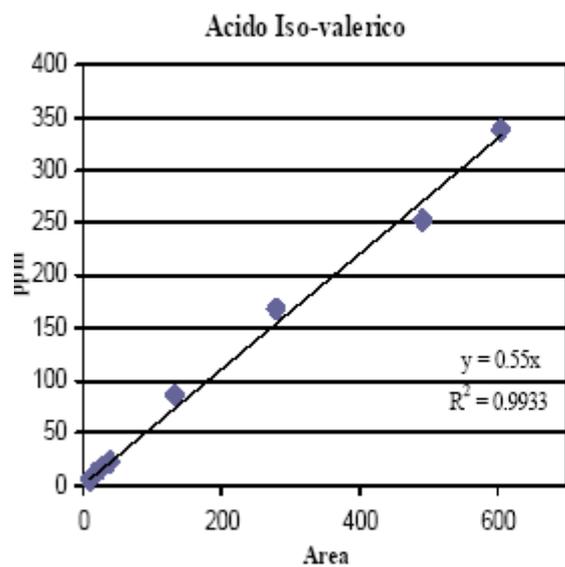
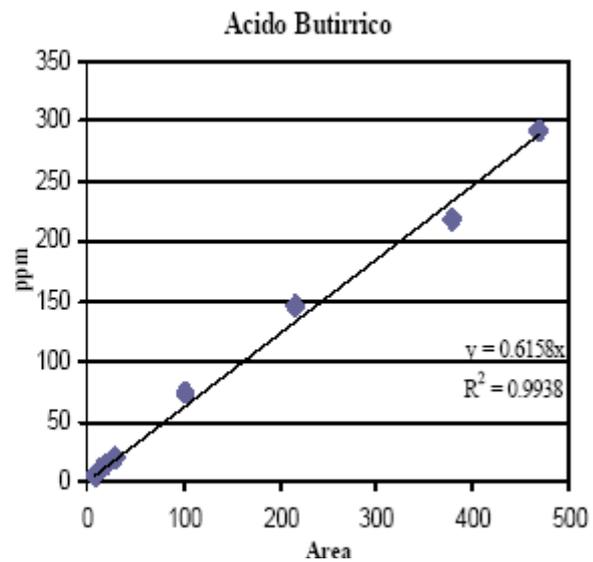
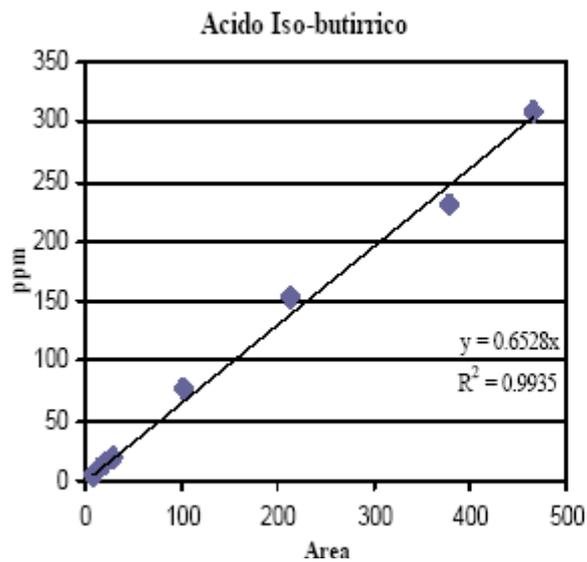
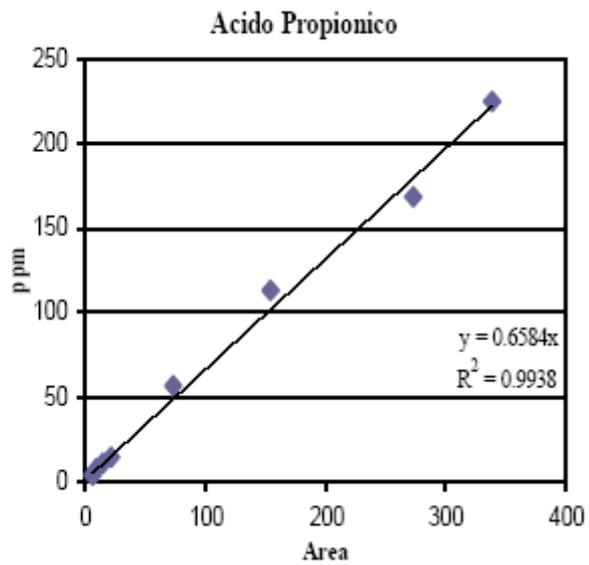
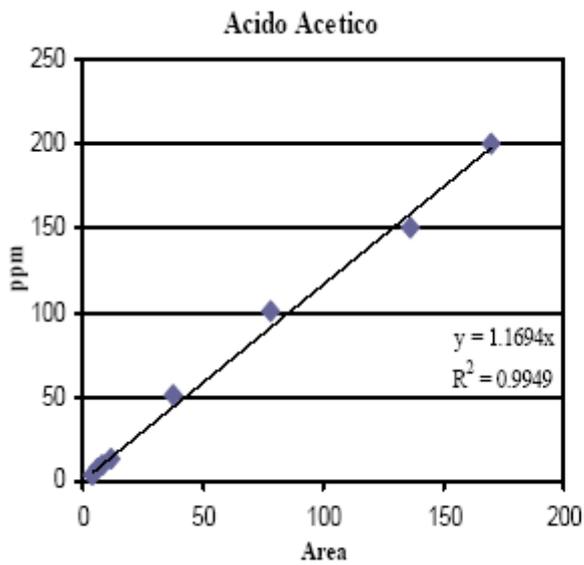
L'analisi è stata eseguita sulla fase liquida del campione ottenuta per centrifugazione dei campioni di digestato per 30 minuti e successiva filtrazione. Del filtrato sono stati prelevati 0,1 g, pesati con precisione di 1/10000 g, che sono stati successivamente diluiti con acqua ultrapura e HCl.

Dopo la diluizione si è provveduto all'iniezione nel gascromatografo di 1 ml di campione.

I composti individuati dai picchi cromatografici sono in successione:

- Etanolo
- Acido acetico
- Acido propionico
- Acido iso-butirrico
- Acido butirrico
- Acido iso-valerico (o iso-pentanoico)
- Acido valerico (o -pentanoico)
- Acido iso-caproico (o iso-esanoico)
- Acido caproico (o esanoico)
- Acido enantico (o eptanoico)

Le concentrazioni di tali specie all'interno dei campioni analizzati sono state ricavate dalle rispettive curve di calibrazione (sulla base delle aree dei picchi ad essi associati nel cromatogramma ottenuto).



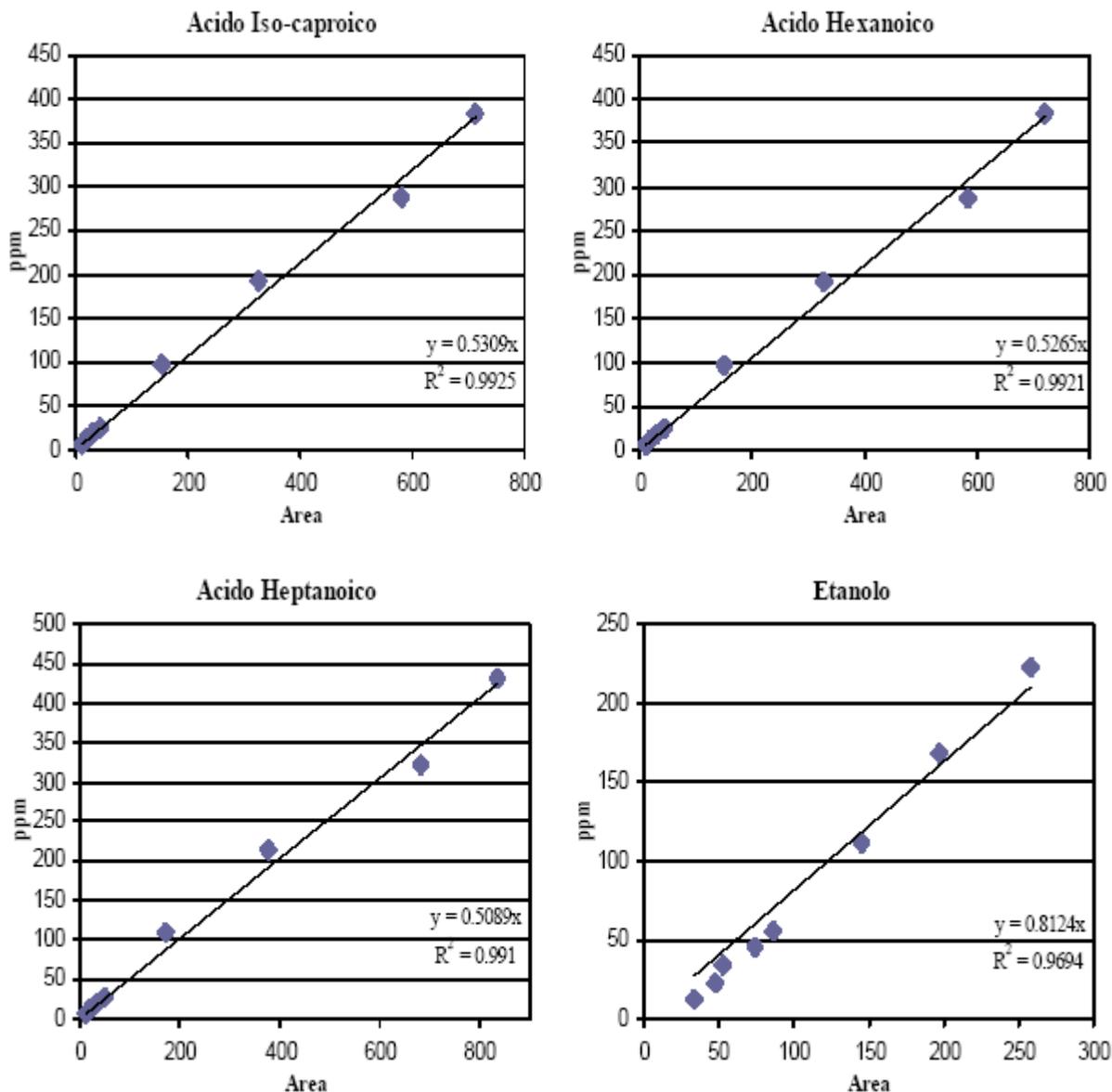


Figura 16. Curve di calibrazione di VFA ed etanolo

### Alcalinit 

La determinazione dell'alcalinit  totale   stata effettuata tramite il kit in fiale dell'AcquaLytic con analisi al fotometro AquaLytic MultiDirect. Tale analisi si basa sul metodo acido/indicatore, come descritto in Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. Per poter effettuare l'analisi   stato necessario diluire in rapporto 1:50 il campione

### Composizione del biogas

Per la determinazione della composizione del biogas si   proceduto ad analisi gascromatografiche effettuate con colonna micro-impaccata Restek ed detector TCD.

Il metodo analitico prevede una temperatura iniziale di 80  C per una durata di 2 minuti fino al raggiungimento di una temperatura di 100  C con un gradiente di 2.5  C/min.

I componenti del biogas individuati mediante l'analisi gascromatografica sono i seguenti:

- Idrogeno;
- Ossigeno;
- Azoto;
- Monossido di carbonio;

- Metano;
- Anidride carbonica.

Anche in questo caso, dalla lettura delle aree dei picchi del cromatogramma tramite le curve di calibrazione (cfr. Figura 17) sono state calcolate le concentrazioni dei singoli costituenti del biogas.

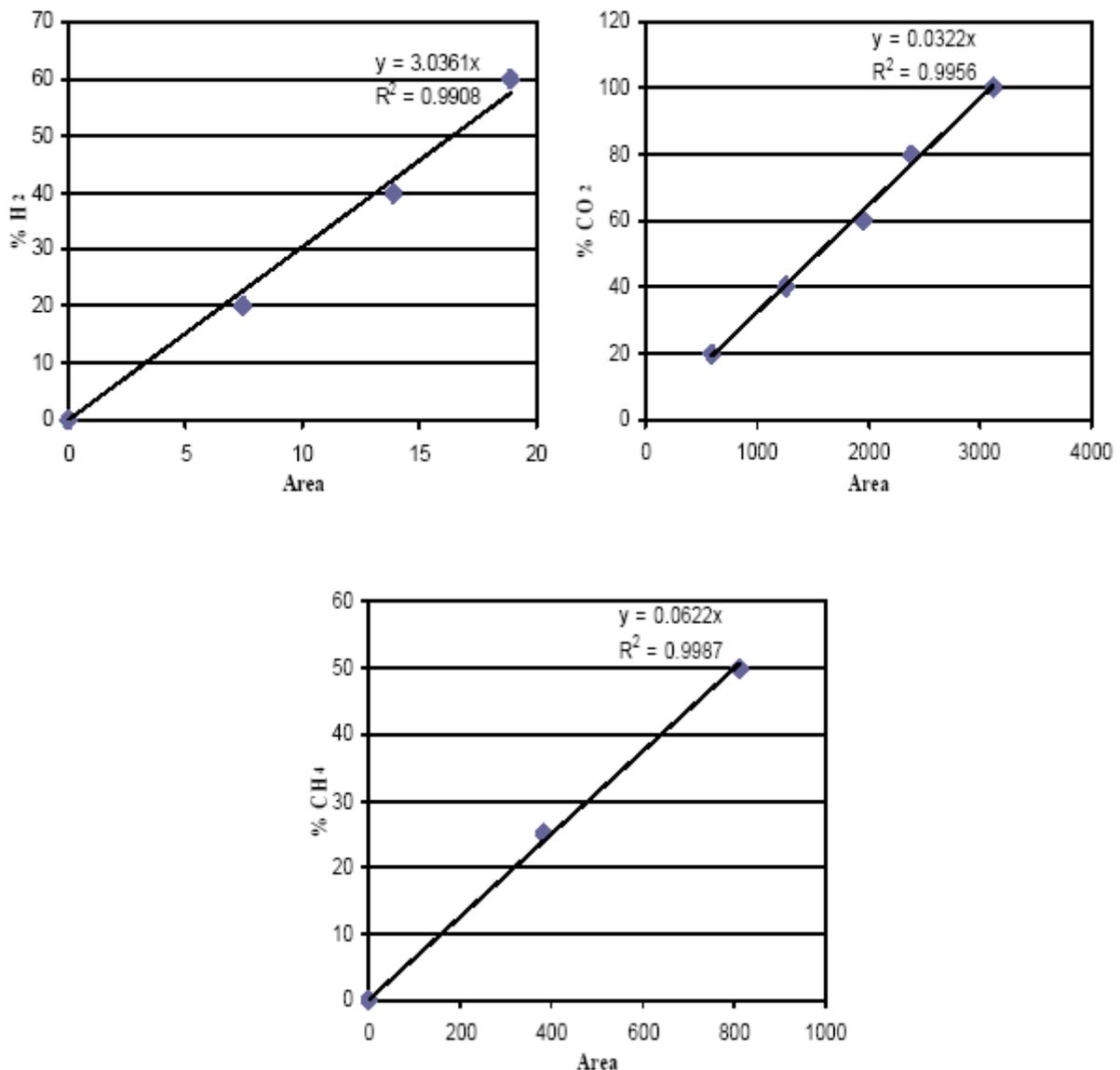


Figura 17. Curve di calibrazione di H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>

### Elaborazione dei dati di produzione di biogas

I dati sperimentali relativi ai volumi cumulati di biogas prodotto misurato durante il corso delle prove sperimentali in batch sono stati elaborati utilizzando l'equazione di Gompertz modificata, la quale ha consentito di descrivere la cinetica del processo di digestione anaerobica valutando le rese di produzione del biogas:

$$H = P \exp \left\{ - \exp \left[ \frac{Rm * e}{P} * (\lambda - t) + 1 \right] \right\}$$

dove  $H$  è la produzione cumulata di biogas,  $\lambda$  è il tempo di acclimatazione,  $P$  è il potenziale di produzione di

biogas,  $R_m$  è il tasso massimo di produzione di biogas,  $t$  il tempo di digestione, ed  $e$  la base neperiana (= 2.718).

## Risultati e discussione

### Prove di digestione in batch a singolo stadio per la produzione di $H_2$

#### Caratterizzazione dei materiali impiegati

In Tabella 3 vengono riportate le principali caratteristiche chimico-fisiche del substrato e del fango impiegati nelle diverse prove di digestione in batch.

Tabella 3. Risultati delle principali determinazioni analitiche eseguite sui materiali impiegati

	pH 6		pH 6.5		pH 7	
	FORSU	Fango	FORSU	Fango	FORSU	Fango
TOC (%)	8,27	0,07	8,27	0,07	8,79	0,01
ST(% in peso)	16,29	0,76	16,29	0,76	16,05	0,44
SV (% in peso)	15,68	0,56	15,68	0,56	15,47	0,32
Carboidrati (ppm)	48666,4	432,09	48666,4	432,09	38336,09	402,19
VFA ed etanolo (ppm)	552,08	79,72	552,08	79,72	1091,51	15,4

#### Analisi delle rese di produzione di biogas

Di seguito vengono riportati l'andamento della produzione specifica media del biogas totale (Figura 18), ottenuto elaborando mediante l'equazione cinetica di Gompertz i dati derivanti dalle diverse prove, e gli andamenti del biogas prodotto ottenuti dalle registrazioni del sistema di pesatura in continuo per ciascuna delle prove a pH 6.0, 6.5 e 7.0 (Figura 19 - Figura 21). Le produzioni di biogas totale sono risultate rispettivamente pari a 287.1, 265.4 e 117.2 NI/kg TOC a pH pari rispettivamente a 6.0, 6.5 e 7.0.

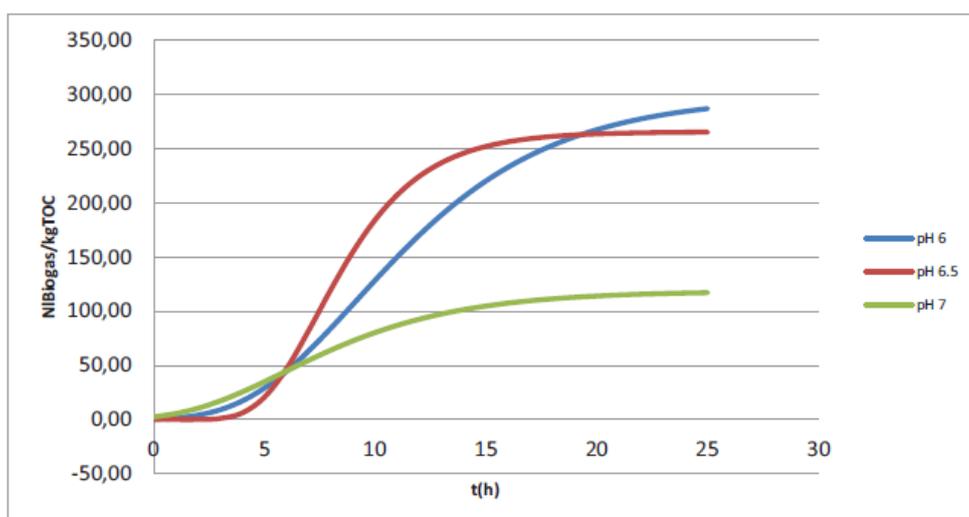


Figura 18. Andamento medio della produzione specifica cumulata di biogas totale per i tre pH di set point

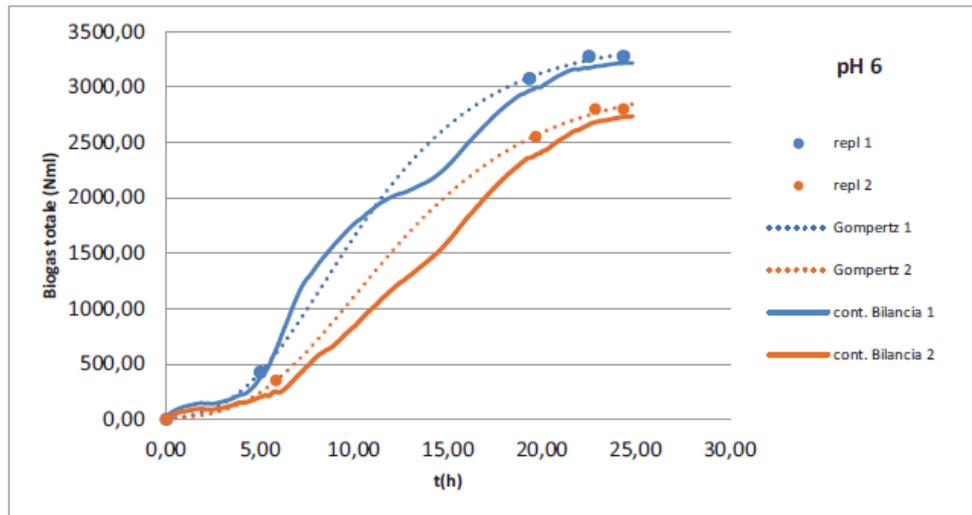


Figura 19. Confronto tra produzione di biogas misurata (sistema automatico di pesatura) e teorica (equazione di Gompertz) - prova a pH = 6.0

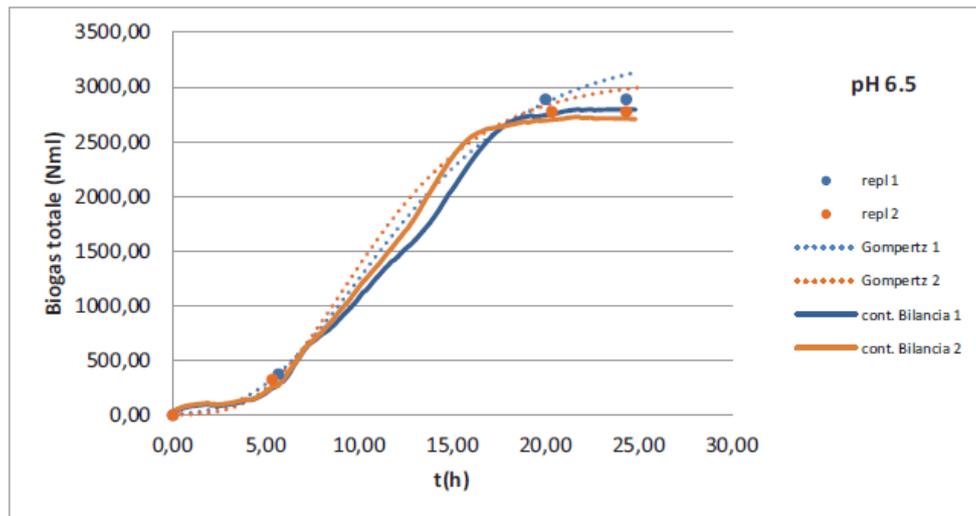


Figura 20. Confronto tra produzione di biogas misurata (sistema automatico di pesatura) e teorica (equazione di Gompertz) - prova a pH = 6.5

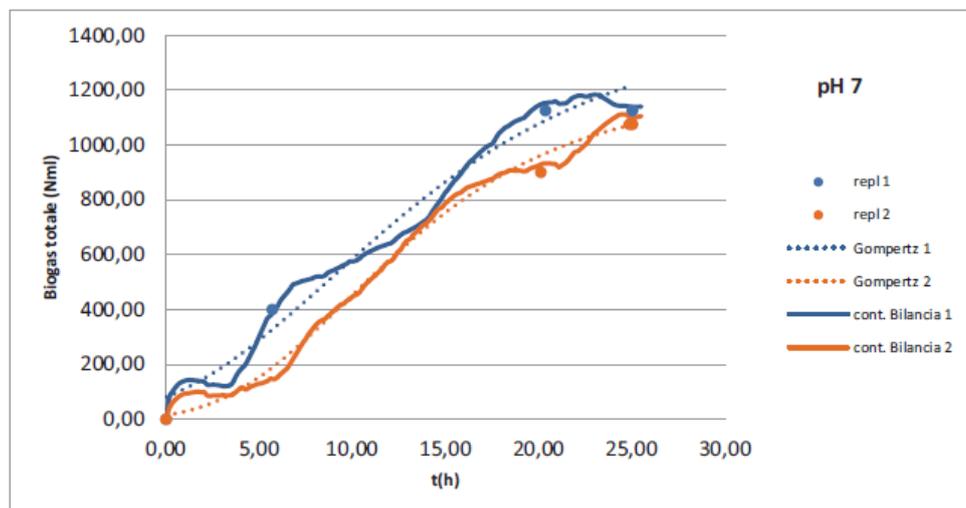


Figura 21. Confronto tra produzione di biogas misurata (sistema automatico di pesatura) e teorica

(equazione di Gompertz) - prova a pH = 7.0

L'andamento della produzione di biogas ottenuto mediante il sistema di misurazione in continuo evidenzia per tutti i valori di pH esaminati l'esistenza di una fase di acclimatazione della durata di circa 5 ore, nonché la presenza di un intervallo di tempo, compreso tra 5 e 10 ore, in cui la rapida degradazione dei carboidrati porta alla produzione di biogas con cinetiche piuttosto rapide. Sembra essere presente, nella prova a pH = 6.0, una fase successiva, caratterizzata da un ulteriore periodo di latenza della durata di circa 4-5 ore, oltre il quale la produzione di biogas riprende nuovamente.

Le variazioni di pendenza delle curve di produzione cumulata di biogas osservate per tale fase potrebbero essere associate alle diverse caratteristiche del substrato (presenza di frazioni con diverse cinetiche di biodegradazione), ovvero al possibile effetto di oscillazioni di temperatura (particolarmente nelle ore notturne) sulle cinetiche delle reazioni di degradazione.

Di seguito sono riportati gli andamenti della produzione specifica media di H<sub>2</sub> (cfr. Figura 22) al variare del pH di set point, ottenuti elaborando i dati delle diverse prove con l'equazione cinetica di Gompertz.

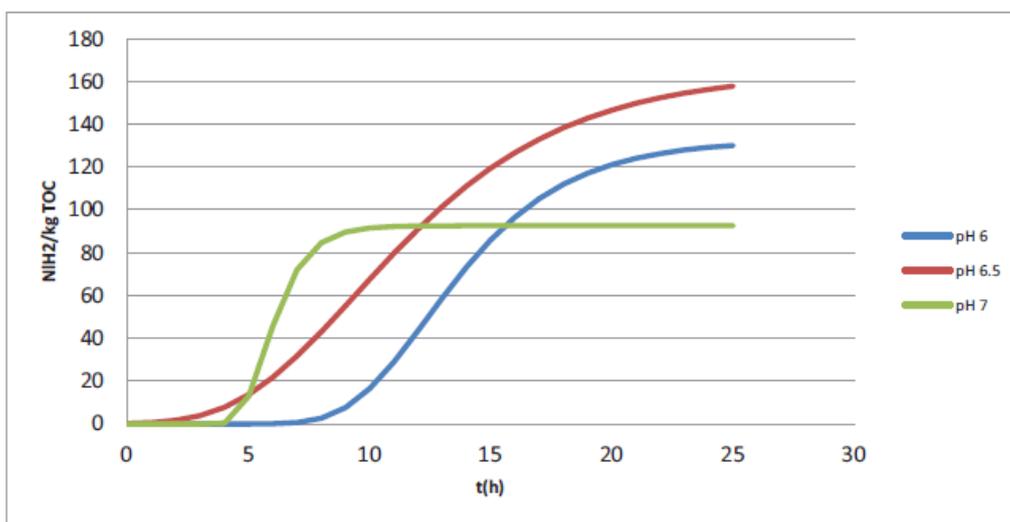


Figura 22. Andamento medio della produzione specifica cumulata di H<sub>2</sub> per i tre pH di set point

Le produzioni specifiche medie di H<sub>2</sub> sono risultate pari a 73.4, 72.8 e 41.1 NI H<sub>2</sub>/kg TOC.

I valori dei parametri delle curve di Gompertz relativi al processo di produzione di H<sub>2</sub> sono riportati in Tabella 4. È possibile osservare come il valore ottimale di pH in termini di potenziale di produzione di idrogeno risulti essere 6.5, il che conferma i risultati delle prove condotte nel corso delle precedenti indagini sperimentali.

Tabella 4. Parametri dell'equazione di Gompertz relativi alla produzione media di H<sub>2</sub> per le diverse prove

Parametro	pH 6	pH 6.5	pH 7
Ps (NI/kg TOC)	132,6	164,4	92,6
Rm (NI/kg TOC/h)	15,3	12,42	35,1
λ (h)	9,2	4,56	4,7

Facendo riferimento ai risultati delle precedenti prove sperimentali, caratterizzate da condizioni analoghe a quelle in oggetto eccezion fatta per il rapporto FORSU/fango (pari a 45:55 in peso), e confrontando le rese ottenute nei due casi (cfr. Tabella 5), si può osservare come la riduzione del contenuto di FORSU della miscela dal 45 al 25% in peso porti a rese specifiche inferiori a tutti i valori di pH. Se tuttavia si considera che, del carbonio organico totale della miscela, quello degradabile nei tempi ristretti (< 24 ore) del processo di idrogenogenesi è ascrivibile essenzialmente alla FORSU, appare lecito, ai fini di un confronto attendibile,

esprimere le rese specifiche di produzione di H<sub>2</sub> non rispetto al TOC (o ai SV) della miscela ma rispetto al TOC (o ai SV) della sola FORSU presente. Se i dati di produzione riportati in Tabella 5 vengono ricalcolati con tale assunzione (ultima colonna di ciascun blocco), ne risultano valori confrontabili delle rese di produzione di H<sub>2</sub> al variare del rapporto FORSU/fango per pH = 6.0 e 6.5; per pH = 7.0, la miscela corrispondente ad un rapporto FORSU/fango pari a 25:75 è invece caratterizzata da una produzione specifica sensibilmente inferiore. Allo stato attuale, non è possibile affermare in maniera definitiva se ciò sia dovuto ad eventuali malfunzionamenti del sistema sperimentale in tale gruppo di prove, o ad un reale effetto del rapporto FORSU/fango a pH alcalini.

Tabella 5. Confronto tra rese medie di produzione di H<sub>2</sub> in funzione del pH al variare del rapporto FORSU/fango

	Confronto rese H <sub>2</sub>					
	miscela 25 -75			miscela 45 -55		
	NI/kg SV	NI/kg TOC	NI/ kg SV FORSU	NI/kg SV	NI/kg TOC	NI/ kg SV FORSU
pH 6	73,38	152	75,65	59,75	153,15	72,87
pH 6.5	72,82	151	75	117,83	276,98	86,53
pH 7	41,08	96	42	90,62	248,99	75,59

#### Analisi dei prodotti del metabolismo

Di seguito sono riportati gli andamenti delle concentrazioni dei prodotti del metabolismo (VFA ed etanolo) osservati nel corso delle diverse prove di digestione effettuate (cfr. Figura 23 - Figura 25).

È possibile osservare che la fase di intensa produzione di H<sub>2</sub> sia associata ad una fermentazione di tipo acido-mista, caratterizzata da un aumento di concentrazione di acido acetico ed etanolo. Le fasi finali del processo, caratterizzate da un basso tasso di produzione di H<sub>2</sub>, corrispondono in tutti i casi ad un incremento significativo della produzione di acido propionico. L'esame dell'andamento nel tempo dei rapporti molari tra acido butirrico e acido acetico (HBu/HAc) e tra acido propionico e acido acetico (HPr/HAc) per le diverse prove effettuate (cfr. Figura 26 - Figura 28) consente di evidenziare ulteriormente tale correlazione negativa.

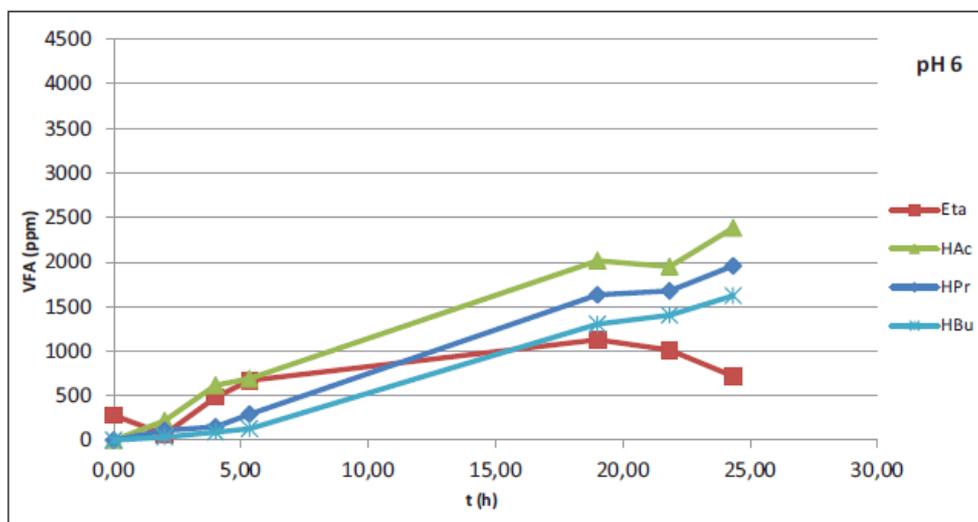


Figura 23. Andamento della concentrazione media di VFA ed etanolo - prova a pH 6.0

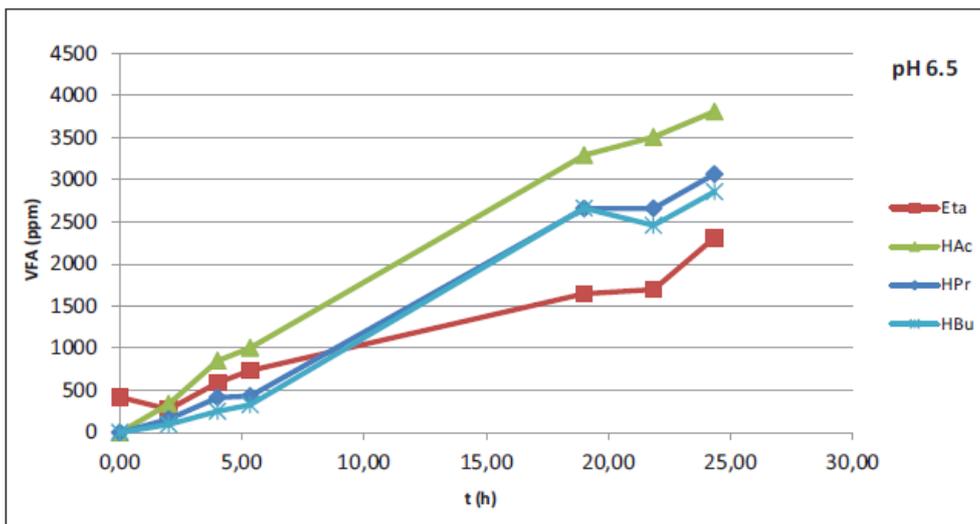


Figura 24. Andamento della concentrazione media di VFA ed etanolo - prova a pH 6.5

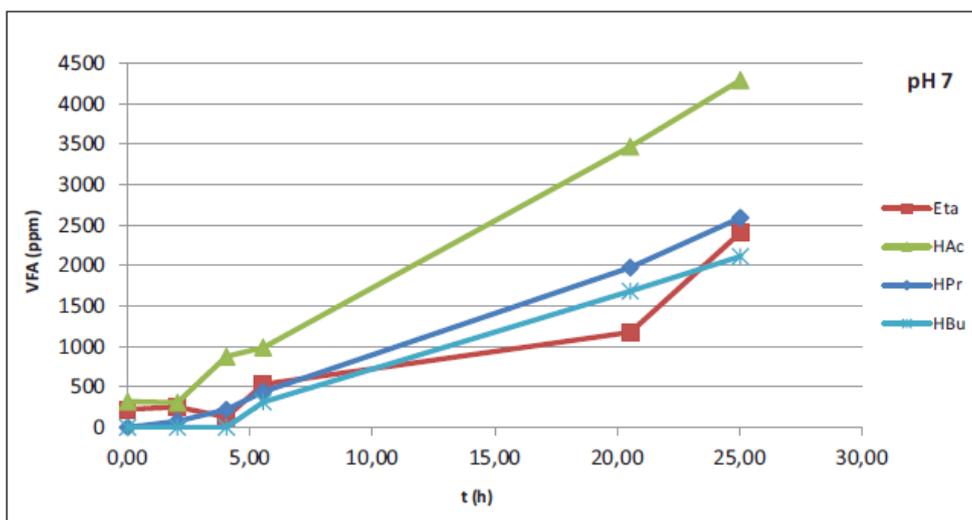


Figura 25. Andamento della concentrazione media di VFA ed etanolo - prova a pH 7.0

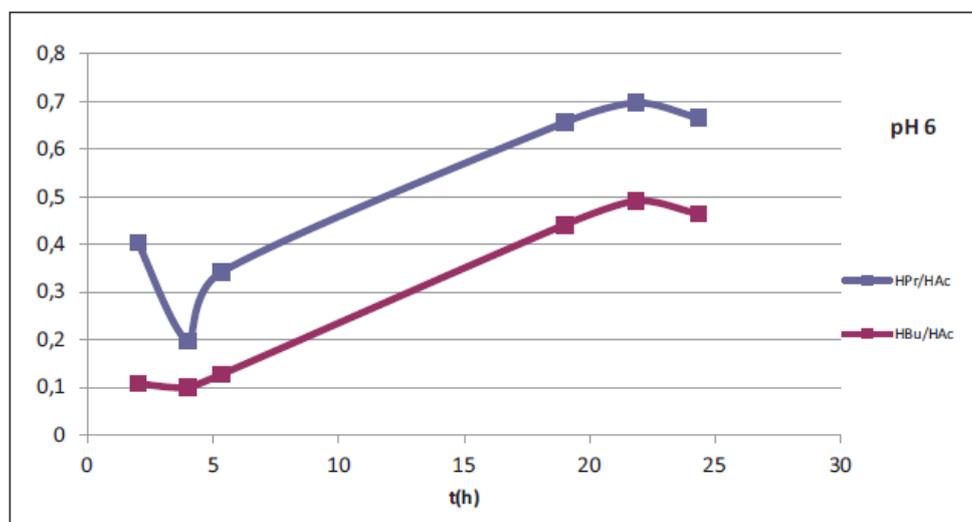


Figura 26. Andamento del rapporto molare HPr/HAc e HPr/HAc - prova a pH 6.0

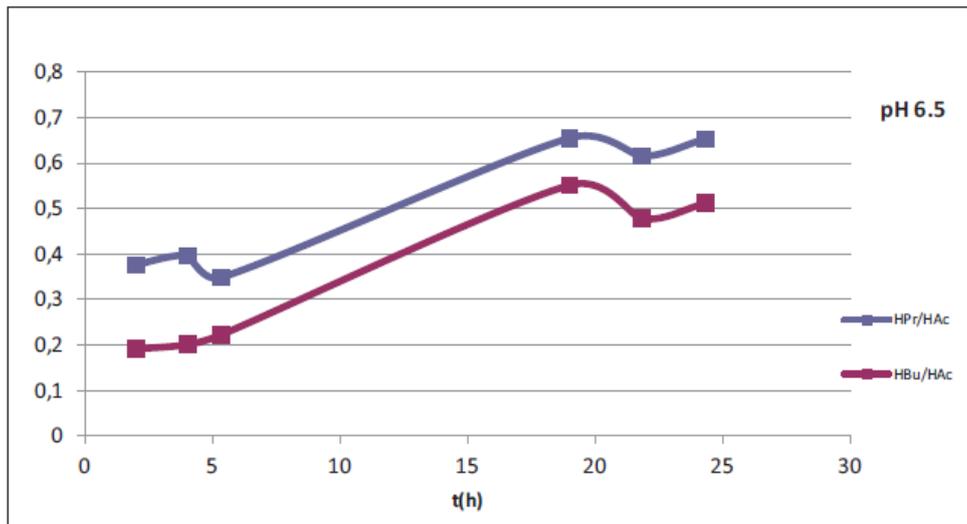


Figura 27. Andamento del rapporto molare HBU/HAc e HPr/HAc - prova a pH 6.5

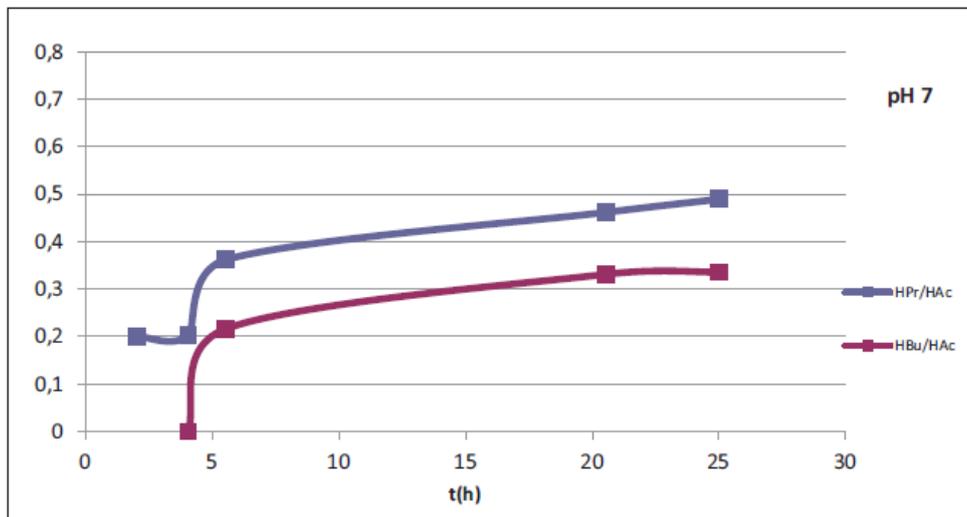


Figura 28. Andamento del rapporto molare HBU/HAc e HPr/HAc - prova a pH 7.0

Il confronto tra gli andamenti delle concentrazioni di VFA ed etanolo e gli analoghi andamenti relativi alle prove caratterizzate da un rapporto FORSU/fango pari a 45:55 in peso è riportato nei grafici successivi (cfr. Figura 29 - Figura 31). È possibile osservare che gli andamenti risultano simili nei due set di prove, ad eccezione del fatto che la produzione di H<sub>2</sub> sembra arrestarsi, per più bassi valori del rapporto FORSU/fango, a concentrazioni inferiori di metaboliti.

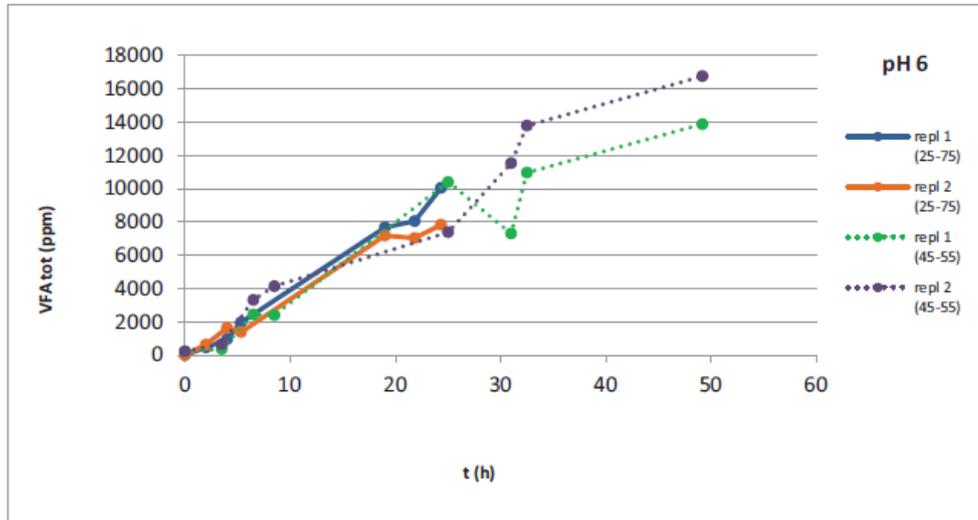


Figura 29. Confronto tra gli andamenti di VFA ed etanolo al variare del rapporto FORSU/fango – prova a pH 6.0

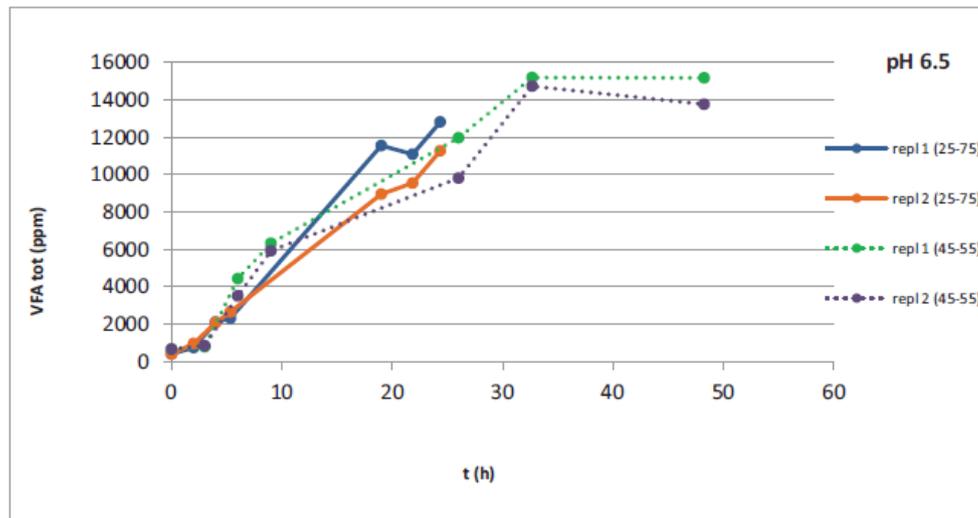


Figura 30. Confronto tra gli andamenti di VFA ed etanolo al variare del rapporto FORSU/fango – prova a pH 6.5

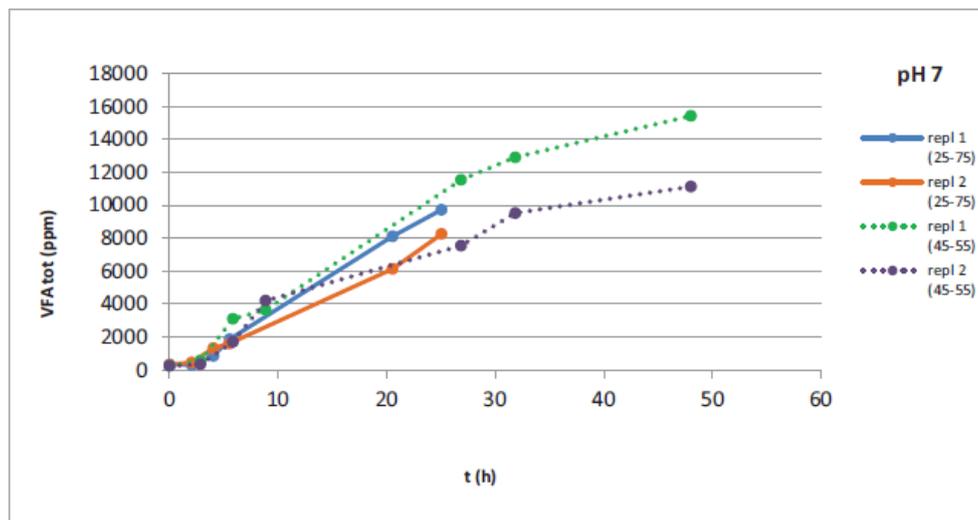


Figura 31. Confronto tra gli andamenti di VFA ed etanolo al variare del rapporto FORSU/fango – prova a pH 7.0

### Analisi del processo di degradazione del substrato organico

Poiché la produzione di metaboliti è evidentemente conseguenza diretta del processo di degradazione, accanto agli andamenti di VFA ed alcoli illustrati al paragrafo precedente appare interessante mostrare le curve corrispondenti alla concentrazione del substrato solubile in funzione del tempo. Nei grafici da Figura 32 a Figura 34 sono riportati gli andamenti della concentrazione di carboidrati solubili nel corso delle prove di digestione. Sebbene non sia stato possibile monitorare l'andamento della concentrazione di carboidrati solubili durante le ore notturne, nelle quali si è osservata un'intensa rimozione del substrato prontamente biodegradabile, l'interpolazione dei dati misurati (curve a tratteggio negli stessi grafici) mostra una cinetica di degradazione estremamente rapida, con reazioni biologiche descrivibili a mezzo di cinetiche di ordine 1. L'andamento del processo di degradazione dei carboidrati rappresentato dalle curve teoriche interpolanti mostra come entro le prime 10 ore del processo abbia luogo una rimozione di circa il 70% dei carboidrati solubili, mentre le fasi successive del processo siano caratterizzate da efficienze di rimozione di entità più ridotta.

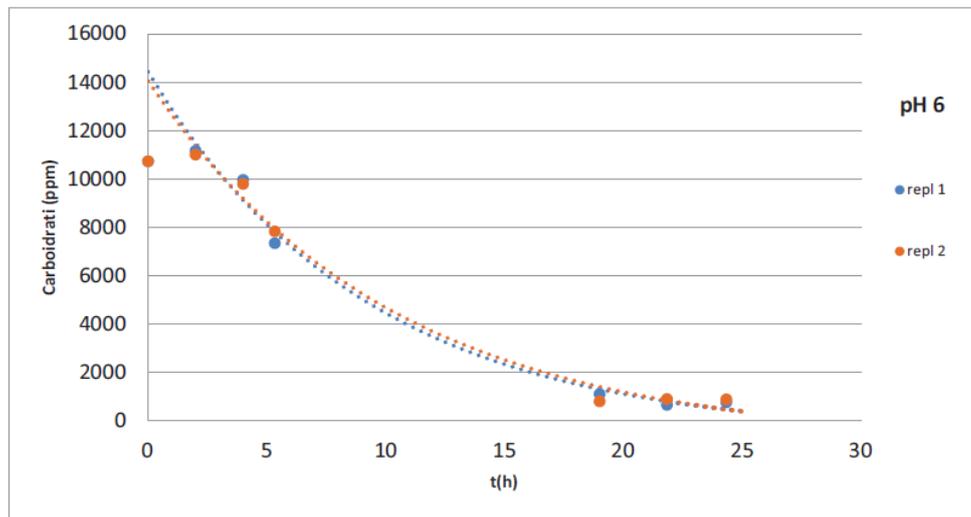


Figura 32. Andamento della concentrazione di carboidrati solubili e curve teoriche interpolanti (cinetica di ordine 1) – prova a pH 6.0

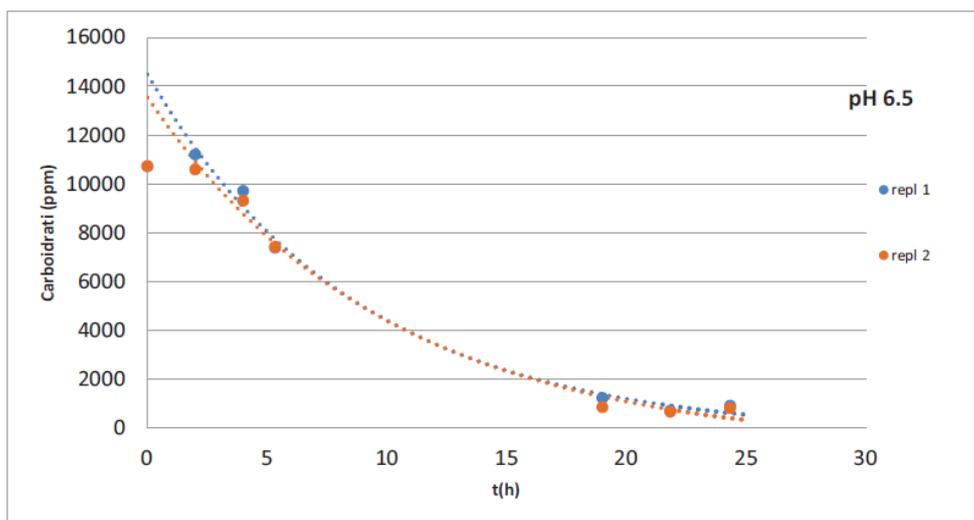


Figura 33. Andamento della concentrazione di carboidrati solubili e curve teoriche interpolanti (cinetica di ordine 1) – prova a pH 6.5

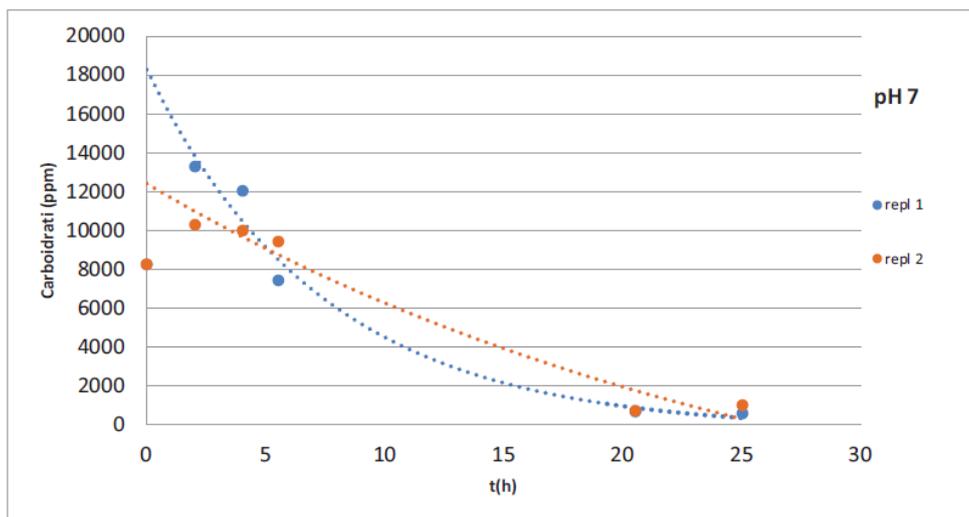


Figura 34. Andamento della concentrazione di carboidrati solubili e curve teoriche interpolanti (cinetica di ordine 1) – prova a pH 7.0

In Figura 35 è invece rappresentato l’andamento della concentrazione di TOC totale all’interno del sistema di digestione nel corso delle diverse prove effettuate, mentre in Figura 36 è mostrato il corrispondente andamento del TOC solubile. Dai dati sperimentali è possibile concludere che circa il 40% del TOC totale associato alla miscela iniziale viene degradato nel corso del processo, mentre la restante parte rimane associata al digestato al termine del processo di fermentazione (sia come materia organica non degradata che come metaboliti del processo stesso). Se poi si esamina l’andamento del rapporto tra carbonio associato ai prodotti solubili del metabolismo ed il TOC solubile (cfr. grafici da Figura 37 a Figura 39), è possibile osservare come tale rapporto risulti variabile in funzione del pH della prova; nella condizione ottimale dal punto di vista della produzione cumulata di H<sub>2</sub> (pH = 6.5) i valori osservati sono risultati compresi tra il 65 e l’87%, indicando un significativo grado di conversione del carbonio organico solubile nei prodotti del metabolismo (acidi organici ed alcool a basso peso molecolare) e fornendo dunque utili indicazioni sulle motivazioni delle maggiori rese osservate.

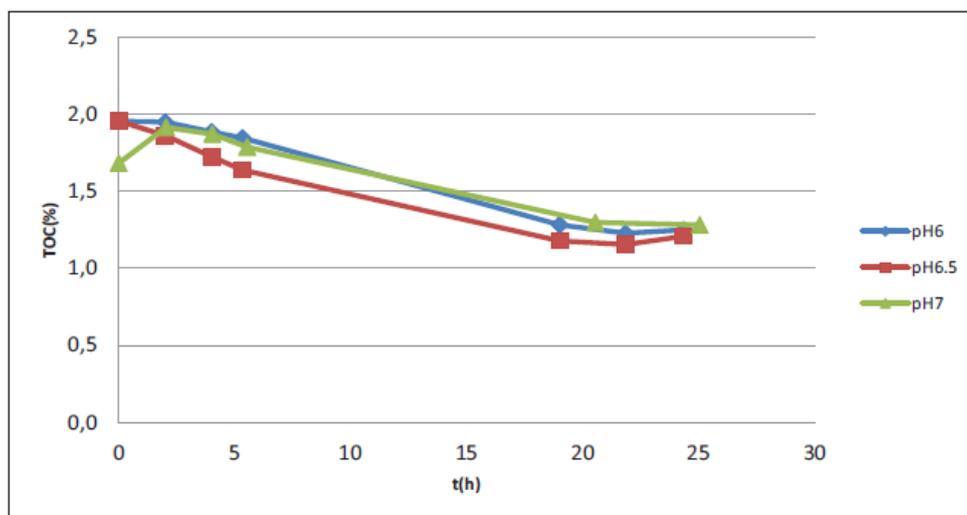


Figura 35. Andamento delle concentrazioni medie di TOC totale

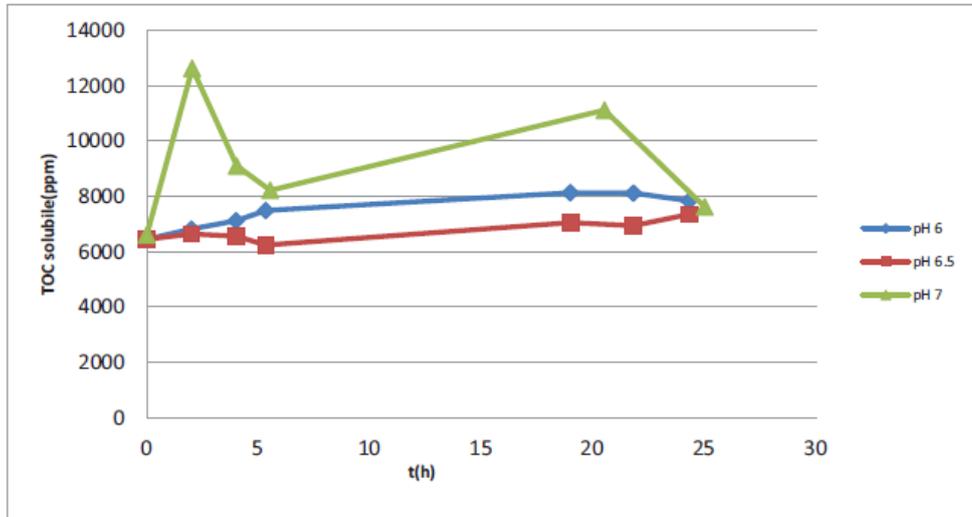


Figura 36. Andamento delle concentrazioni medie di TOC solubile

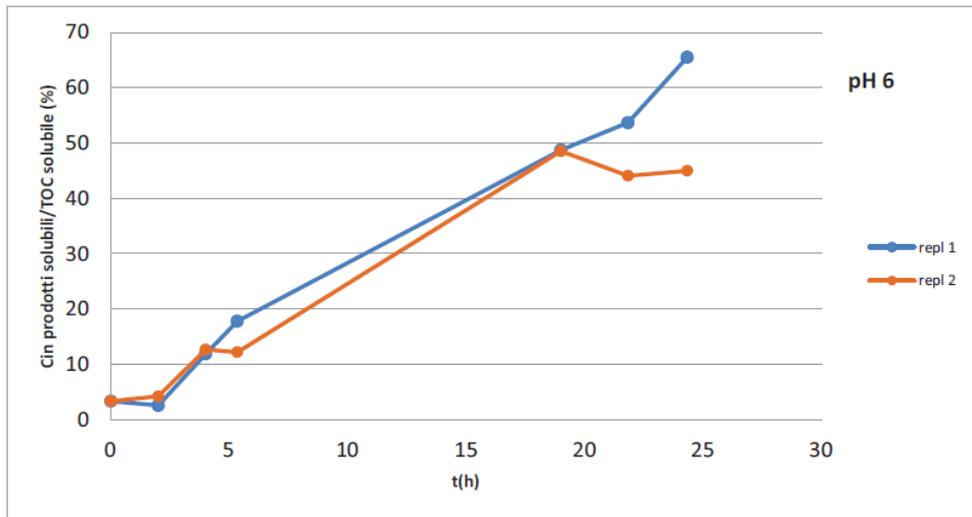


Figura 37. Andamento del rapporto tra carbonio associato ai prodotti solubili del metabolismo e TOC solubile – prova a pH 6.0

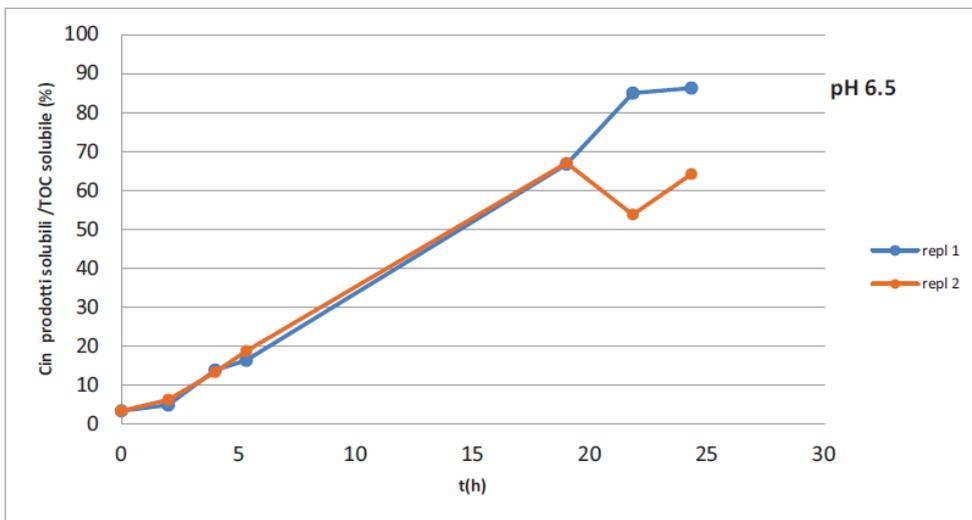


Figura 38. Andamento del rapporto tra carbonio associato ai prodotti solubili del metabolismo e TOC solubile – prova a pH 6.5

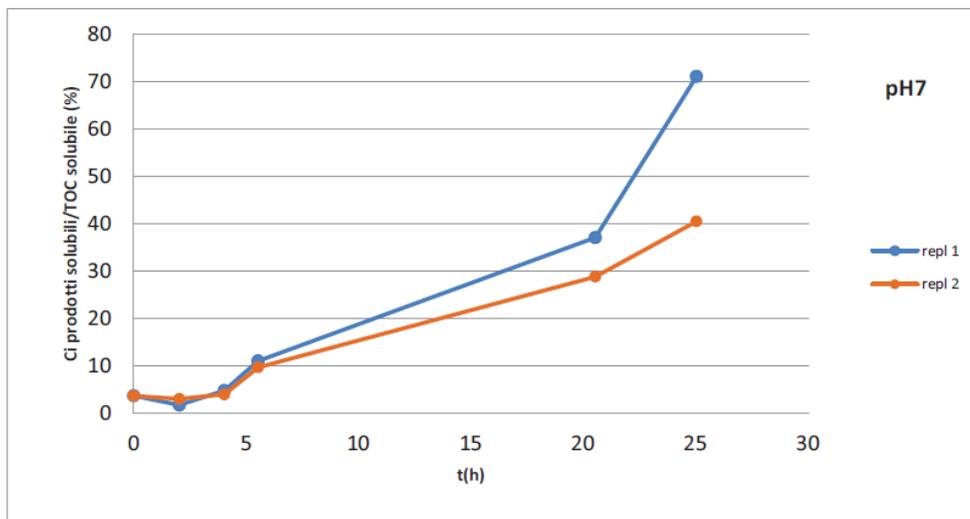


Figura 39. Andamento del rapporto tra carbonio associato ai prodotti solubili del metabolismo e TOC solubile – prova a pH 7.0

Ulteriori considerazioni sull'evoluzione temporale del processo di degradazione possono essere ottenute per via indiretta osservando la quantità di soluzione titolante aggiunta ai fini del controllo del pH ai valori di set point desiderati. Dagli andamenti ottenuti (Figura 40) è possibile osservare come i maggiori tassi di dosaggio della soluzione titolante siano stati riscontrati entro le prime 10 ore dall'inizio del processo di fermentazione, periodo nel corso del quale è stato al contempo registrato il maggior tasso di produzione di acidi organici per effetto dei fenomeni di degradazione del substrato.

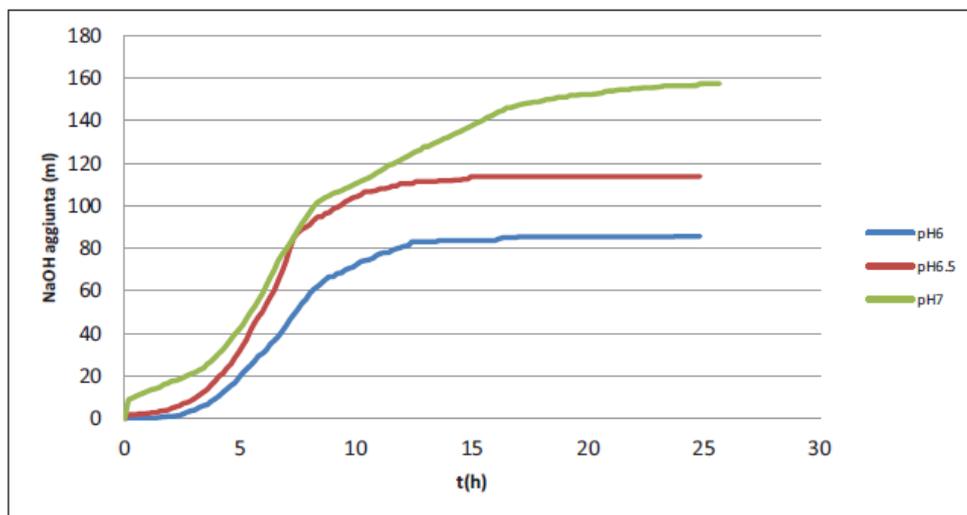


Figura 40. Andamento del quantitativo di soluzione titolante aggiunta ai fini del controllo del pH

### Bilanci di materia

Di seguito (cfr. Tabella 6) viene riportato il bilancio di massa del carbonio eseguito per ciascuna prova sperimentale. Sono stati considerati, ai fini del bilancio di materia, il carbonio organico totale in ingresso e quello residuo in uscita, nonché quello rimosso (quest'ultimo calcolato indirettamente sulla base del quantitativo misurato di CO<sub>2</sub> prodotta). È possibile osservare che esiste una porzione del carbonio organico degradato (mediamente pari al 10% del quantitativo in alimentazione) del quale non è stato possibile comprendere il destino durante il processo di fermentazione. Si ipotizza che gli scarti osservati rispetto alla chiusura del bilancio di materia possano essere dovuti all'incertezza delle determinazioni analitiche

effettuate per la misura della composizione del biogas prodotto e della concentrazione di TOC.

Tabella 6. Bilancio di massa del carbonio

	C ingresso (g)	CO <sub>2</sub> (g)	C residuo (g)	C rimosso (g)	Δ in-out (%)
pH 6 (repl. 1)	9,77	0,72	6,86	1,99	13,01
pH 6 (repl. 2)	9,77	0,57	7,22	1,64	10,91
pH 6.5 (repl. 1)	9,77	0,64	6,97	1,93	13,21
pH 6.5 (repl. 2)	9,77	0,56	6,65	2,27	17,57
pH 7 (repl. 1)	8,41	0,12	7,18	0,34	2,65
pH 7 (repl. 2)	8,41	0,10	8,85	-1,3	-16,64

### Prove di digestione in semi-continuo a doppio stadio per la produzione combinata di H<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>

#### Stadio di idrogenogenesi

I risultati ottenuti nello stadio di idrogenogenesi delle prove in semi-continuo a doppio stadio sono riportati di seguito. I grafici di Figura 41 e Figura 42 riportano gli andamenti della produzione specifica di H<sub>2</sub> per le prove condotte a temperature rispettivamente di 41 e 35 °C, mentre la Figura 43 mostra i corrispondenti andamenti della concentrazione di H<sub>2</sub> nel biogas in ciascuna delle prove. È possibile osservare come temperature di digestione inferiori richiedano tempi più prolungati per il raggiungimento delle condizioni stazionarie, ma portino a risultati confrontabili in termini di rese di produzione di H<sub>2</sub>.

Per quanto attiene invece all'influenza del carico organico applicato sull'evoluzione del processo di fermentazione, questa non è risultata evidente in termini di composizione del biogas prodotto (nel quale il contenuto di H<sub>2</sub> si è attestato sempre intorno al 45% in volume), mentre è risultata significativa in termini di rese specifiche di produzione. L'incremento del carico organico da 21 a 32 kg SV/m<sub>3</sub>·d ha dato infatti luogo ad una riduzione della produzione specifica di H<sub>2</sub> da 41 Nml H<sub>2</sub>/g SV a 26 Nml H<sub>2</sub>/g SV.

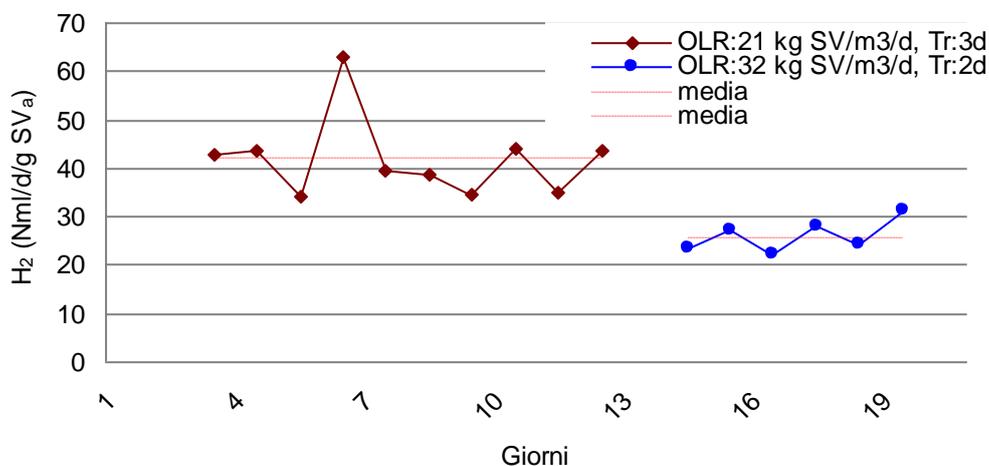


Figura 41. Andamento della produzione specifica di H<sub>2</sub> durante lo stadio di idrogenogenesi (prova a = 41 °C)

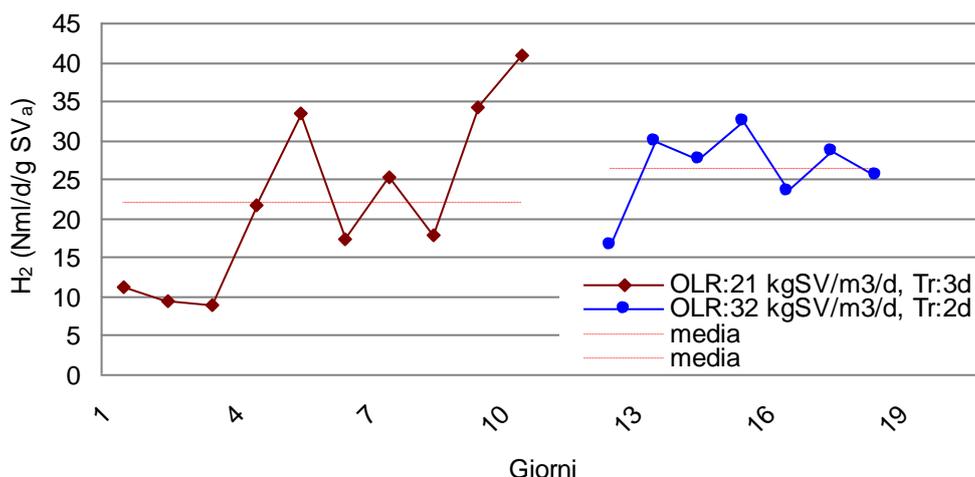


Figura 42. Andamento della produzione specifica di H<sub>2</sub> durante lo stadio di idrogenogenesi (prova a = 35 °C)

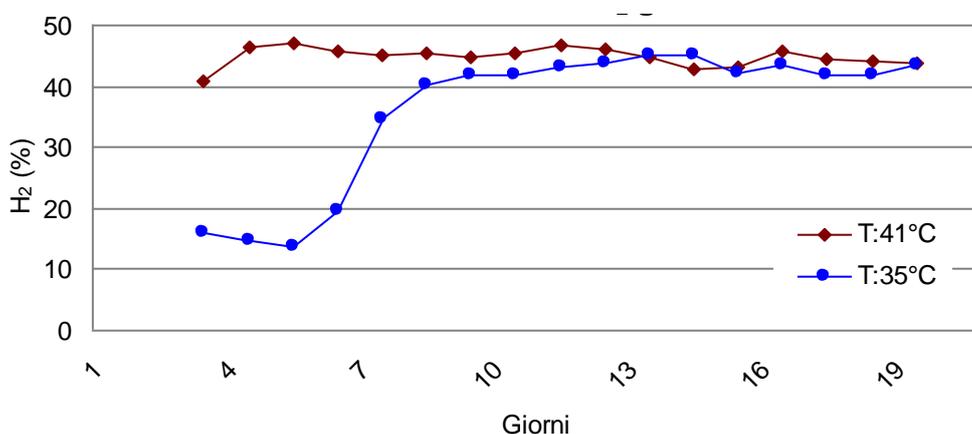


Figura 43. Andamento della concentrazione di H<sub>2</sub> nel biogas durante lo stadio di idrogenogenesi

### Stadio di metanogenesi

In Figura 44 sono riportati gli andamenti della temperatura all'interno dei reattori di digestione per le prove effettuate. Si nota come due reattori (B7 e B8) sono stati eserciti in campo mesofilo (35 °C), mentre gli altri due (B9 e B10) sono stati eserciti in campo termofilo (55 °C). È possibile osservare come il digestore B7, operante ad una temperatura di 35 °C, abbia subito forti oscillazioni di temperatura nel corso della prova sperimentale, che hanno determinato una forte instabilità del processo. Per tale ragione i risultati ottenuti da tale prova non verranno riportati del seguito in quanto ritenuti non rappresentativi.

Anche per il reattore B9, operante ad una temperatura di 55 °C, nell'ultimo periodo si è verificato un brusco salto termico che ha temporaneamente inibito il processo; in tal caso, tuttavia, il sistema biologico è stato in grado di ripristinare entro un periodo di alcuni giorni le condizioni di stazionarietà.

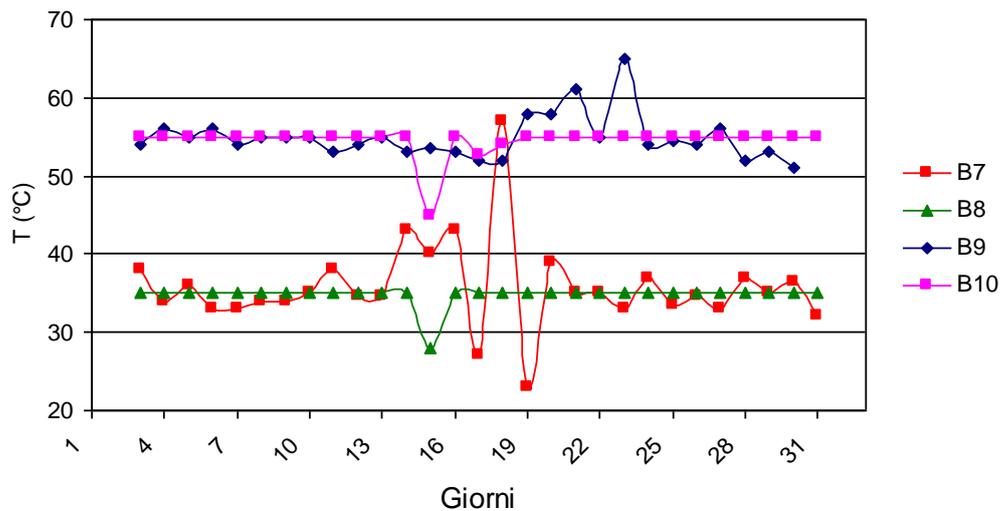


Figura 44. Andamento della temperatura all'interno dei reattori di digestione durante lo stadio di metanogenesi (B7, B8: reattori operanti in mesofilia [35 °C]; B9, B10: reattori operanti in termofilia [55 °C])

In Figura 45 è riportato l'andamento del pH della miscela all'interno dei reattori di digestione nel corso delle prove, messo a confronto con i valori del pH del materiale in alimentazione. È possibile osservare come, indipendentemente da quest'ultimo, il pH nella fase di metanogenesi si sia mantenuto sempre in campo neutro o lievemente alcalino, con valori attorno a 7.9 per le prove condotte in campo termofilo e attorno a 7.4 per le prove condotte in campo mesofilo.

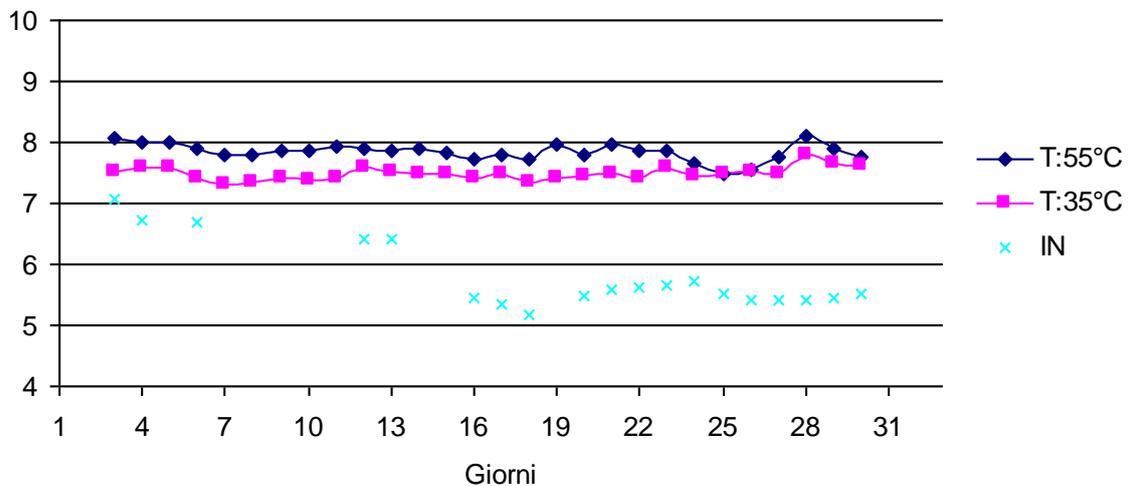


Figura 45. Andamento del pH della miscela durante lo stadio di metanogenesi e confronto con i valori in ingresso

Nei grafici seguenti (Figura 46 e Figura 47) sono riportati gli andamenti della produzione specifica di CH<sub>4</sub> per le prove condotte rispettivamente in campo mesofilo e in campo termofilo. È possibile osservare come le differenti condizioni di temperatura adottate nel corso delle prove di metanogenesi non abbiano prodotto variazioni particolarmente rilevanti in termini di rese di conversione in metano, suggerendo pertanto, per ovvie ragioni di natura energetica, l'opportunità di adottare condizioni mesofile ai fini di un successivo trasferimento in piena scala del processo.

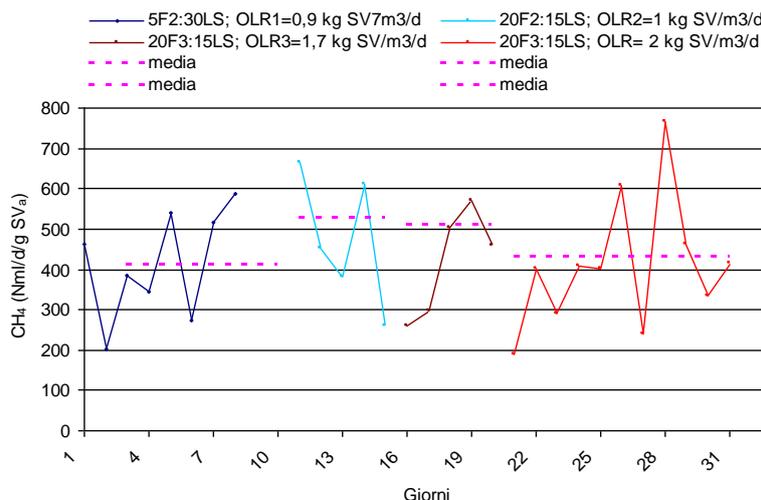


Figura 46. Andamento della produzione specifica di CH<sub>4</sub> durante lo stadio di metanogenesi (reattore B8, condizioni mesofile)

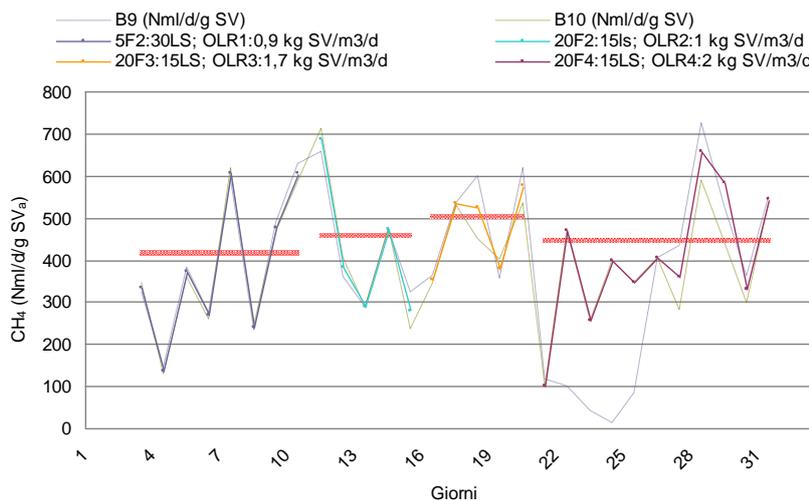


Figura 47. Andamento della produzione specifica di CH<sub>4</sub> durante lo stadio di metanogenesi (reattori B9 e B10, condizioni termofile)

**Bilanci di energia**

Ai fini dei bilanci di energia è stato preso ad esempio il caso di una realtà agroindustriale scelta come riferimento per la valutazione dei quantitativi di liquame da suincoltura generati. Nell'allevamento in questione vengono acquistati suini del peso di 20 kg che vengono allevati portandoli ad un accrescimento fino a circa 150 kg; il peso medio dei capi si aggira intorno agli 80 kg, mentre la consistenza dell'allevamento è di 7500 capi.

Sono state effettuate valutazioni di tipo energetico confrontando un sistema di digestione anaerobica convenzionale per la produzione di CH<sub>4</sub> e un sistema di digestione anaerobica a doppio stadio per la produzione combinata di H<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>.

Per quanto riguarda le rese in CH<sub>4</sub>, si è fatto riferimento alle migliori condizioni ottenute durante le prove di digestione (T:40°C, assenza di acque di lavaggio nel liquame da suincoltura, tempo di residenza pari a 35 giorni). Per i consumi energetici del digestore, è stato considerato un consumo pari al 10% dell'energia prodotta nel caso di processo monostadio e pari al 20% nel caso di processo a doppio stadio.

Per quanto riguarda il sistema a doppio stadio si è scelto di applicare i parametri operativi relativi alle migliori condizioni ottenute nel corso della presente sperimentazione, corrispondenti al caso in cui si è alimentato il primo stadio (idrogenogenesi) con una miscela FORSU:acqua di diluizione in rapporto 1:3, imponendo un tempo di residenza idraulica pari a 3 giorni ed una temperatura operativa di 41 °C. Per quanto attiene al secondo stadio, si è assunta a riferimento la condizione nella quale il digestato effluente dal primo stadio del processo è stato miscelato, prima dell'alimentazione allo stadio successivo, a refluo da suinicoltura (diluito con acque di lavaggio) in rapporto in peso 4:3. Il tempo di residenza idraulica che è stato assunto è pari a 20 giorni, mentre si è ipotizzata una temperatura di processo pari a 35 °C. In Tabella 7 sono riportati contenuti di ST e SV delle miscele in alimentazione al processo di digestione anaerobica a doppio stadio, mentre in Tabella 8 vengono sinteticamente mostrati i valori della produzione volumetrica di biogas e la sua composizione.

Tabella 7. Caratteristiche principali delle miscele in alimentazione al processo di digestione a doppio stadio

		ST (%)	SV (%ST)
Alimentazione processo monostadio	LIQUAME SUINO	6,7	78,3
Alimentazione 1° stadio	FORSU:ACQUA=1:3	7,3	88,0
Alimentazione 2° stadio	FORSU:LIQUAME=4:3	4,2	83,2

Tabella 8. Caratteristiche principali delle miscele in alimentazione al processo di digestione a doppio stadio

	Liquame suino	FORSU + Acqua (1:3)	FORSU + Liquame suino (4:3)
Nm <sup>3</sup> biogas/t SV	580	93	763
CH <sub>4</sub> %	66	-	67
H <sub>2</sub> %	-	45	-

Per quanto riguarda il caso del processo di digestione convenzionale (monostadio), si è assunto che l'alimentazione sia caratterizzata da refluo da suinicoltura tal quale (senza diluizione con acque di lavaggio). In Tabella 9 vengono riportati i principali dati operativi dei sistemi di digestione a singolo e a doppio stadio, mentre in Tabella 10 sono mostrati i dati relativi alle portate di biogas generate in ciascuno dei due casi analizzati.

Tabella 9. Principali caratteristiche operative del processo di digestione a singolo e a doppio stadio (HRT = tempo di residenza idraulica; OLR = carico organico applicato; V<sub>d</sub> = volume del digestore)

	Processo a singolo stadio	Processo a doppio stadio	
		Primo stadio	Secondo stadio
Q <sub>sub</sub> (t/d)	45	167	292
HRT (d)	35	3	20
OLR (kg SV/m <sup>3</sup> ·d)	1.5	21.4	1.7
V <sub>d</sub> (m)	1969	625	7292

Tabella 10. Produzioni di biogas generate dal processo di digestione a singolo e a doppio stadio

	Processo a singolo stadio	Processo a doppio stadio	
		Primo stadio	Secondo stadio
Q <sub>biogas</sub> (Nm <sup>3</sup> /d)	1369	995	7757
Q <sub>CH<sub>4</sub></sub> (Nm <sup>3</sup> /d)	904	---	5197
Q <sub>H<sub>2</sub></sub> (Nm <sup>3</sup> /d)	---	452	---

In Tabella 11 vengono infine rappresentati i consumi energetici dei digestori nei due casi, le potenze elettriche delle celle a combustibile a carbonati fusi che si è ipotizzato di installare ai fini dell'impiego energetico del biogas, e le conseguenti produzioni nette di energia termica ed elettrica.

Tabella 11. Dati relativi al bilancio energetico per il sistema di digestione (a singolo o a doppio stadio) accoppiato ad un sistema di generazione di energia mediante celle a combustibile

Processo	Monostadio	Doppio stadio
Consumo energia elettrica [kWh <sub>e</sub> /y]	113.210	1.302.091
Consumo energia termica [kWh <sub>th</sub> /y]	560.503	5.065.288
Pe [KW <sub>e</sub> ]	144	826
prod netta energia elettrica [KWh <sub>e</sub> /y]	1.018.886	5.208.365
prod netta di calore [KWh <sub>th</sub> /y]	445.804	721.784

Sono state altresì effettuate ulteriori considerazioni di carattere energetico assumendo in alternativa che per l'impiego energetico del biogas prodotto venga utilizzato, in luogo del sistema con celle a combustibile a carbonati fusi, un sistema tradizionale con motore endotermico in assetto cogenerativo. In riferimento a tale ulteriore configurazione impiantistica è stata considerata una perdita durante il clean-up del biogas pari all'1%, l'assenza del reformer, e valori di rendimento del motore pari al 35% (rendimento elettrico) e al 40% (rendimento termico). I risultati del bilancio energetico per questo ulteriore caso sono riportati in Tabella 12.

Tabella 12. Dati relativi al bilancio energetico per il sistema di digestione (a singolo o a doppio stadio) accoppiato ad un sistema di generazione di energia mediante motore endotermico in assetto cogenerativo

Processo	Monostadio	Doppio stadio
Consumo energia elettrica [kWh <sub>e</sub> /y]	102.555	1.179.541
Consumo energia termica [kWh <sub>th</sub> /y]	560.503	5.065.288
Pe [KW <sub>e</sub> ]	128	737
prod netta energia elettrica [KWh <sub>e</sub> /y]	922.991	4.718.166
prod netta di calore [KWh <sub>th</sub> /y]	611.548	1.674.949

Confrontando i risultati delle simulazioni effettuate è possibile osservare come, nonostante la presenza di maggiori perdite energetiche dovute al reformer, l'installazione della cella a combustibile permetta di raggiungere risultati migliori in termini di energia elettrica netta prodotta. L'utilizzo di sistemi tradizionali di impiego energetico del biogas potrebbe essere preferibile dei casi di maggiori richieste di calore nei pressi dell'impianto, non considerando, tuttavia, le più elevate emissioni di gas inquinanti rispetto alle celle a combustibile.

Infine, si vuole ancora sottolineare l'importanza della co-digestione nel miglioramento delle rese energetiche del processo, rendendo l'impianto più economico anche per le piccole aziende (zootecniche), e per promuovere la cogenerazione distribuita o la multifunzionalità degli impianti.

## Conclusioni

I risultati ottenuti nel corso della presente indagine sperimentale consentono di trarre una serie di interessanti conclusioni circa l'applicabilità del processo investigato e l'importanza di numerosi fattori ai fini dell'ottimizzazione delle rese del processo di fermentazione.

L'idrogeno è un combustibile pulito, la cui combustione genera solo vapor acqueo; risulta pertanto evidente l'importanza di sviluppare un'economia basata su questo gas carrier per ridurre le emissioni di gas serra e l'utilizzo di combustibili fossili.

Le attuali tecnologie di produzione di idrogeno non sono indipendenti dall'uso di fonti fossili, sicché la produzione di idrogeno da fonti rinnovabili mediante processi quali la dark-fermentation (indagata nel presente studio) appare particolarmente promettente dal punto di vista ingegneristico dell'applicabilità in piena scala. Nonostante il fatto che il processo sia ad oggi ancora ad uno stadio sperimentale e richieda ulteriori approfondimenti ai fini del miglioramento delle rese di produzione del biogas, appare tuttavia evidente che la separazione degli stadi della digestione anaerobica è in grado di dar luogo ad un netto aumento delle rese di conversione del substrato.

Ai fini della produzione biologica di idrogeno per via fermentativa, il presente studio ha evidenziato la fondamentale importanza dell'aggiunta di un inoculo e del suo eventuale pretrattamento, nonché delle caratteristiche specifiche del substrato indagato. Per quanto concerne quest'ultimo aspetto, la produzione di idrogeno avviene prevalentemente quando si utilizzano substrati freschi ricchi in carboidrati, ragione per cui un materiale parzialmente già digerito come il refluo da suinicoltura risulta meno idoneo ai fini del processo.

È opportuno sottolineare come la scelta dell'inoculo e del tipo di pretrattamento più idoneo per la selezione dei microrganismi idrogenogenici rappresentano due aspetti correlati, in quanto il fine ultimo, ovvero l'ottenimento di un'adeguata selezione della biomassa idrogenoproduttrice, può variare da caso a caso a seconda delle specie presenti nei diversi componenti della miscela avviata a digestione. Esistono infatti più tipi di specie di batteri idrogenogenici che raggiungono elevate rese energetiche anche su biomasse complesse quali la FORSU, ed ognuna di esse può essere selezionata dalla comunità microbica iniziale con pretrattamenti diversi.

Essendo la ricerca della produzione di idrogeno da biomasse mediante dark fermentation relativamente recente, è fondamentale acquisire un numero sufficientemente elevato di osservazioni sperimentali così da poter individuare i valori ottimali dei parametri indicatori della stabilità del processo, quali il rapporto tra acidità e alcalinità, e di parametri operativi come il carico organico applicabile, la temperatura, il pH, la modalità e l'intensità di miscelazione, i tempi di residenza idraulica e cellulare.

Durante la produzione di idrogeno è opportuno tenere sotto controllo i metaboliti prodotti, che variano al variare dei suddetti parametri operativi, la pressione parziale di idrogeno ed il potenziale redox, in quanto essi risultano un indice dei percorsi metabolici prevalenti, la regolazione dei quali rappresenta il fattore chiave ai fini della massimizzazione delle rese di produzione.

Mediante la digestione della FORSU e di rifiuti agro-industriali è possibile ottenere buone rese di produzione di idrogeno. È tuttavia a tale fine necessario esplorare ulteriormente le condizioni per garantire l'ottimizzazione dei parametri descritti e per incrementare la stabilità del processo.

Per quanto riguarda la produzione di metano, le rese energetiche ottenute negli esperimenti di digestione anaerobica condotti nel corso del presente studio sono risultate sempre confrontabili con quelle documentate in altri studi disponibili nella letteratura scientifica, dimostrando la validità del sistema sperimentale ed il buon controllo dei parametri operativi effettuato.

I rendimenti di produzione di metano ottenuti dalle prove di digestione effettuate su liquame da suinicoltura suggeriscono l'opportunità di mantenere le condizioni di temperatura ai valori inferiori del campo mesofilo.

La co-digestione di substrati poveri dal punto di vista energetico ma con un discreto potere tampone e contenuto di azoto, quali gli effluenti zootecnici, con substrati con elevata frazione prontamente biodegradabile quali la FORSU, sembra avere molteplici effetti benefici. I risultati ottenuti nel corso della

presente sperimentazione, se da un lato sottolineano l'importanza di sviluppare impianti dedicati alla co-digestione di diversi substrati, dall'altro evidenziano la necessità di approfondire la conoscenza dei complessi equilibri chimici e microbiologici che si instaurano durante il processo anaerobico e degli effetti su di essi provocati dalla variazione della miscela in alimentazione e delle condizioni operative. Questi aspetti possono essere affrontati elaborando alcuni parametri operativi, come il rapporto tra acidità ed alcalinità, il carico organico, il contenuto in carboidrati, proteine e grassi, il rapporto C/N o loro correlazioni in modo da ricavare indici di stabilità del processo e valori standard per la composizione ottimale del substrato alimentato; tuttavia, allo stato attuale delle conoscenze, non si può prescindere da prove sperimentali di co-digestione.

La co-digestione, sebbene richieda una maggior capacità di gestione ed un'approfondita conoscenza del processo anaerobico, favorisce il miglioramento delle rese energetiche specifiche del processo soprattutto in presenza di substrati velocemente fermentescibili, ottimizza le caratteristiche fisico-chimiche della miscela di alimentazione, permette di raggiungere più facilmente la stabilità del processo rispetto alla digestione semplice di un substrato complesso, permette di diluire carichi organici eccessivi e picchi di concentrazione di sostanze inibenti, consente la stabilizzazione di residui di attività agro-industriali prodotte stagionalmente, favorisce la realizzazione di impianti decentralizzati per la produzione di energia, consentendo un buon ritorno economico dell'investimento anche per piccole realtà agro-industriali.