



Ricerca di Sistema elettrico

Sviluppo di processi innovativi per la
produzione di biogas a più elevato contenuto
in metano e/o miscele di metano e idrogeno da
matrici non convenzionali

A. Poletti, R. Pomi, E. Massi

SVILUPPO DI PROCESSI INNOVATIVI PER LA PRODUZIONE DI BIOGAS A PIÙ ELEVATO CONTENUTO IN METANO E/O MISCELE DI METANO E IDROGENO DA MATRICI NON CONVENZIONALI

Alessandra Poletti, Raffaella Pomi, Erica Massi (Dipartimento di Ingegneria Civile, Edile e Ambientale, "Sapienza" Università di Roma)

Settembre 2013

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2012

Area: Produzione di energia elettrica e protezione dell'ambiente

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

Obiettivo: Sviluppo dei sistemi di produzione di biocombustibili

Responsabile del Progetto: Vito Pignatelli, ENEA

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione "*Energia elettrica da biomasse: sviluppo di sistemi per la produzione di energia elettrica e l'upgrading dei biocombustibili*"

Responsabile scientifico ENEA: Vito Pignatelli

Responsabile scientifico Università di Roma: Alessandra Poletti

Indice

| | |
|--|----|
| SOMMARIO..... | 4 |
| 1 INTRODUZIONE..... | 5 |
| 2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI | 6 |
| 2.1 MATERIALI E METODI | 6 |
| 2.2 DESCRIZIONE DELLE PROVE DI DIGESTIONE PER LA PRODUZIONE DI H ₂ E DI CH ₄ | 11 |
| 2.3 CARATTERIZZAZIONE DEI MATERIALI | 13 |
| 3 RISULTATI E DISCUSSIONI | 18 |
| 3.1 PROVE DI DIGESTIONE IN BATCH A SINGOLO STADIO PER LA PRODUZIONE DI H ₂ | 18 |
| 3.1.1 <i>Caratterizzazione dei materiali impiegati</i> | 18 |
| 3.1.2 <i>Analisi delle rese e delle cinetiche di produzione di H₂</i> | 19 |
| 3.2 PROVE DI DIGESTIONE IN BATCH A DOPPIO STADIO PER LA PRODUZIONE DI H ₂ E CH ₄ | 24 |
| 3.3 CRITERI DI DIMENSIONAMENTO DEL PROCESSO DI PRODUZIONE DEL BIO-H ₂ | 26 |
| 4 CONCLUSIONI..... | 28 |
| CURRICULUM GRUPPO DI LAVORO | 30 |

Sommario

L'attività di ricerca condotta presso il laboratorio di Ingegneria Sanitaria-Ambientale del Dipartimento di Ingegneria Civile, Edile e Ambientale ha avuto come oggetto lo studio della produzione combinata di idrogeno e metano da substrati organici biodegradabili attraverso un processo innovativo di digestione anaerobica a due stadi. Lo studio si è proposto di investigare l'influenza delle condizioni operative sulla stabilità del processo, di valutare l'effetto delle caratteristiche del substrato, eventualmente inoculato con biomassa, sulle rese di conversione in H_2 e CH_4 , nonché di individuare le condizioni per un eventuale trasferimento di scala del processo. Nell'ambito della sperimentazione sono state considerate diverse tipologie di substrati organici biodegradabili, e in particolare i residui organici dalla preparazione industriale di alimenti e piatti surgelati, assimilabili dal punto di vista qualitativo alla frazione organica dei rifiuti urbani (FORSU), e con tale sigla designata nel testo, nonché un campione di effluente (siero) proveniente dal settore lattiero-caseario. 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.

2 Introduzione

Il presente rapporto costituisce la relazione tecnico-scientifica delle attività sperimentali condotte, nel periodo settembre 2012 - settembre 2013 (V annualità), nell'ambito dell'Accordo di Collaborazione tra ENEA e Università degli Studi di Roma "La Sapienza", Dipartimento di Ingegneria Civile, Edile e Ambientale per una attività di ricerca dal titolo "Sviluppo di processi innovativi per la produzione di biogas a più elevato contenuto in metano e/o miscele di metano e idrogeno da matrici non convenzionali"; l'accordo si inserisce nell'insieme di attività oggetto dell'Accordo di Programma MSE-ENEA sulla Ricerca di Sistema Elettrico (Piano Annuale di Realizzazione 2012, Progetto "Energia elettrica da biomasse: sviluppo di sistemi per la produzione di energia elettrica e l'upgrading dei biocombustibili").

L'attività di ricerca condotta presso il laboratorio di Ingegneria Sanitaria-Ambientale del Dipartimento di Ingegneria Civile, Edile e Ambientale si è proposta di individuare le condizioni ottimali per la produzione combinata di H₂ e CH₄ mediante co-digestione anaerobica di substrati organici biodegradabili, ai fini di un successivo impiego del biogas in celle a combustibile.

L'attività di ricerca è stata articolata nelle seguenti fasi:

- a) esecuzione di prove di digestione anaerobica di biomasse residuali con processi a singolo e doppio stadio;
- b) valutazione preliminare circa lo scale-up del processo.

La prima delle due fasi ha previsto la sperimentazione del processo di digestione anaerobica a singolo e/o a doppio stadio su campioni di substrato costituiti dalla frazione organica dei rifiuti urbani (FORSU) ovvero da residui organici di aziende agroindustriali, singolarmente ovvero in miscela con matrici organiche di diversa provenienza (fanghi dalle unità di trattamento biologico delle acque reflue) aventi la funzione di apportare biomassa (idrogenogenica ovvero metanigena) al sistema di digestione.

Nel corso della sperimentazione, sono state valutate diverse condizioni di processo al fine di individuare la combinazione dei parametri operativi in grado di produrre elevate rese di di H₂ e di garantire, al contempo, un'adeguata stabilità del processo biologico, elemento indispensabile ai fini di un possibile trasferimento di scala del processo.

Per le condizioni operative in corrispondenza delle quali sono state ottenute le migliori rese di processo, si è altresì approfondito lo studio del processo a doppio stadio, avviando alla fase metanigena l'effluente dal primo stadio idrogenogenico, opportunamente reinoculato, così da valutare l'evoluzione complessiva del processo combinato di digestione anaerobica per i substrati in esame e la possibilità di un suo eventuale trasferimento in scala pilota.

Le prove di digestione hanno consentito inoltre di acquisire i dati sperimentali per la stima dei parametri cinetici del processo biologico, e dunque di individuare le condizioni per la trasferibilità del sistema in scala pilota (fase B).

La attività sperimentale di laboratorio è stata organizzata così da acquisire, relativamente a ciascuna prova di digestione, le seguenti informazioni:

- quantità e composizione del gas prodotto
- evoluzione dei solidi totali e volatili
- evoluzione del TOC solubile e particolato
- evoluzione degli acidi grassi volatili
- evoluzione degli alcoli
- evoluzione dei macro-costituenti

Nel seguito, preliminarmente alla discussione dei risultati sperimentali, viene fornita una descrizione di sintesi degli apparati sperimentali utilizzati e delle metodiche analitiche impiegate, già messi a punto nell'ambito di attività precedenti condotte presso il Laboratorio di Ingegneria Sanitaria-Ambientale, e dei test sperimentali oggetto della presente relazione. 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.

3 Descrizione delle attività svolte e risultati

3.1 Materiali e Metodi

Nella presente sezione viene fornita una descrizione del set-up di laboratorio e del protocollo sperimentale (metodiche analitiche impiegate per la caratterizzazione dei substrati, dell'inoculo, del digestato e del biogas; prove di digestione), adottati nel corso della campagna sperimentale per lo studio della produzione di H₂ e CH₄.

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

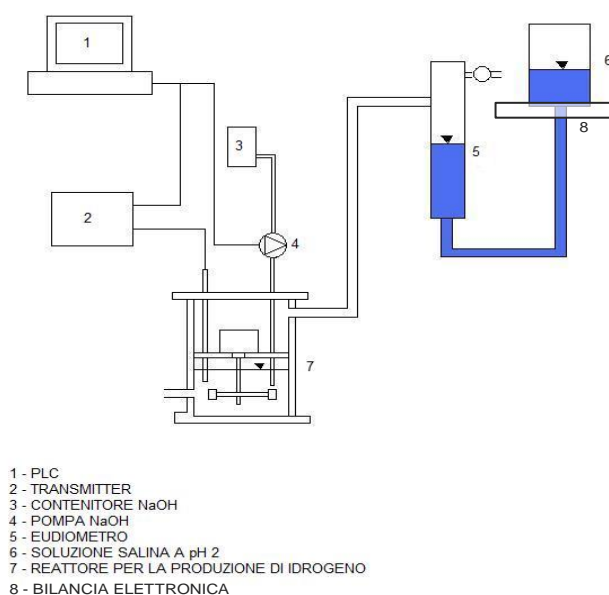


Figura 1. Schema del set-up sperimentale impiegato

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 $T = 39 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ (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

Nel corso della sperimentazione, inoltre, si è intervenuti al fine di migliorare il monitoraggio della evoluzione del processo di produzione di bio-H₂, integrando ai serbatoi di accumulo del liquido degli eudiometri, bilance elettroniche (una per serbatoio) collegate al sistema di acquisizione e registrazione dati, così da ottenere una informazione del volume di biogas prodotto “in continuo”.

Lo schema di un singolo reattore impiegato nelle prove di digestione anaerobica e dei relativi sistemi accessori di misura e controllo è riportato in Figura 1.

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.

Al fine di evitare il passaggio in soluzione del biogas prodotto, gli eudiometri sono stati riempiti con una soluzione salina acida, ottenuta come soluzione acquosa satura in cloruro di sodio (NaCl) acidificata a pH = 2 mediante aggiunta di acido cloridrico (HCl) al 35%v/v. La soluzione così preparata è stata successivamente colorata con blu di metilene ai fini di una più accurata misura visiva dello spostamento del livello del liquido all'interno di ciascun eudiometro.

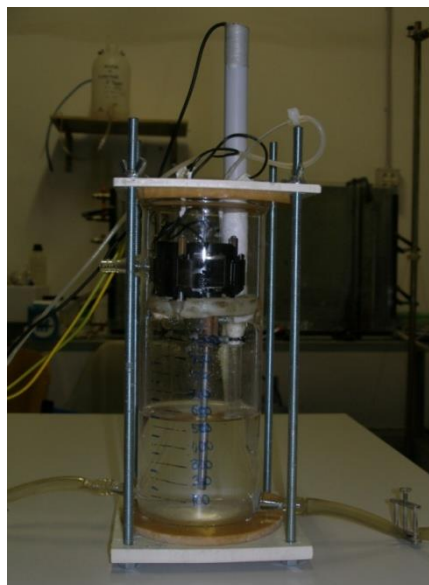


Figura 2. Reattore in vetro pirex

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 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.

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 processamento dei dati acquisiti è stato effettuato mediante software LabVIEW (Laboratory Virtual Instrumentation Engineering Workbench) 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).

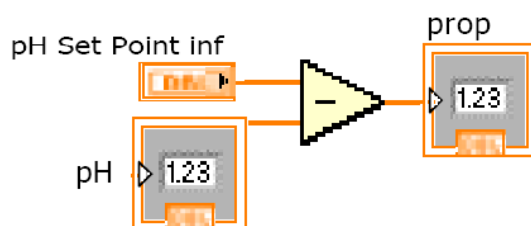


Figura 3. Modulo del sistema di regolazione relativo al controllo proporzionale

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).

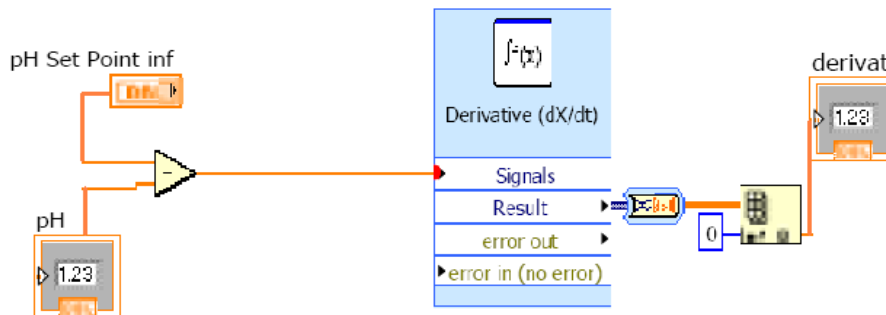


Figura 4. Modulo del sistema di regolazione relativo al controllo derivativo

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.

Il blocco integrale rappresenta infine il contributo al segnale in uscita proporzionale all'integrale dello scarto nel tempo (Figura 5).

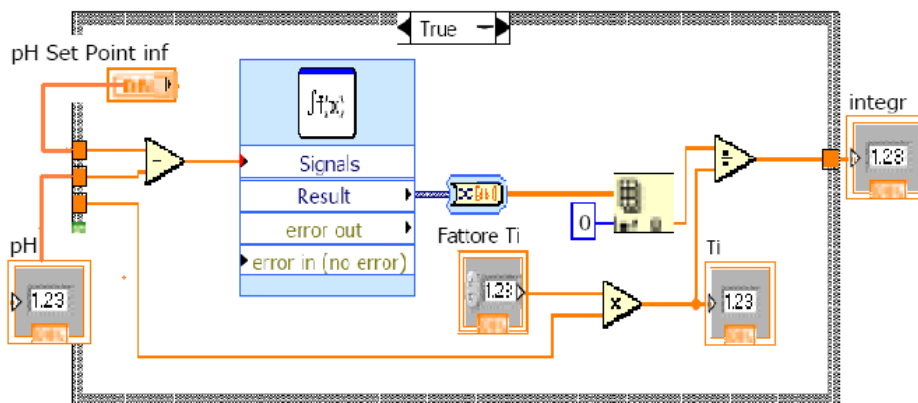


Figura 5. Modulo del sistema di regolazione relativo al controllo integrale

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 6).

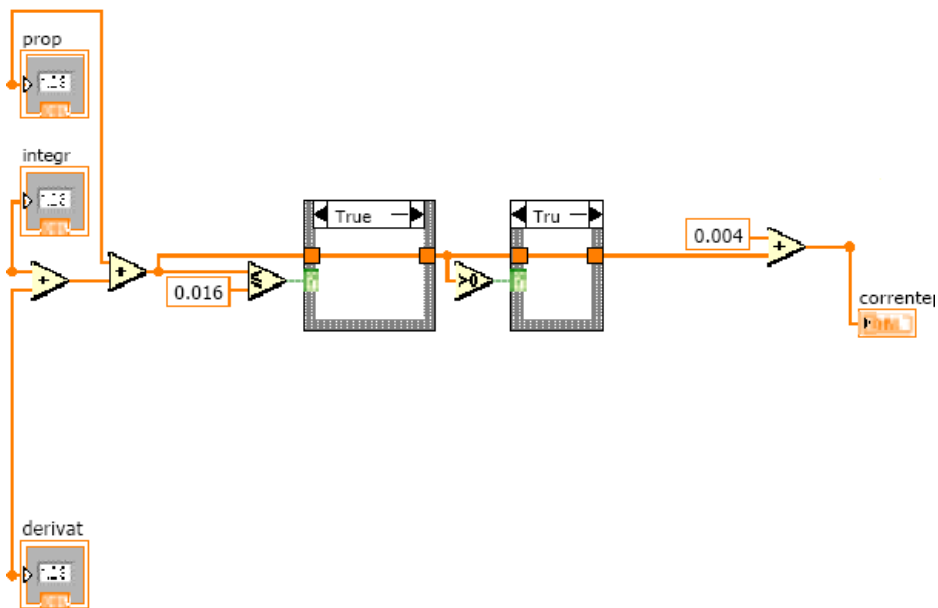


Figura 6. Modulo del sistema di regolazione relativo alla combinazione dei moduli proporzionale, derivativo e integrale

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.

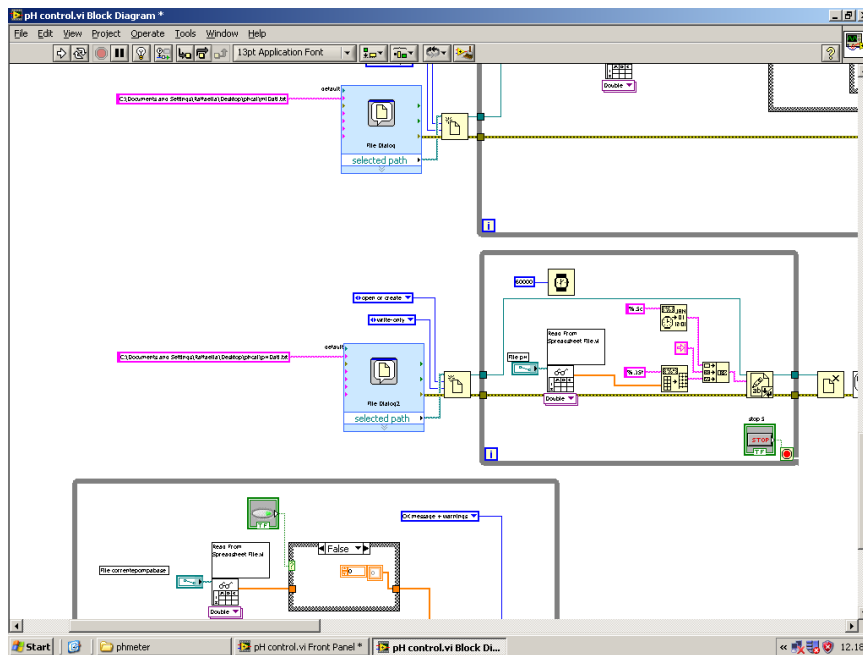


Figura 7. Front panel del sistema di controllo del pH implementato in LabVIEW

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 Errore. L'origine riferimento non è stata trovata.** è riportata una rappresentazione fotografica della postazione sperimentale impiegata nel corso delle attività.

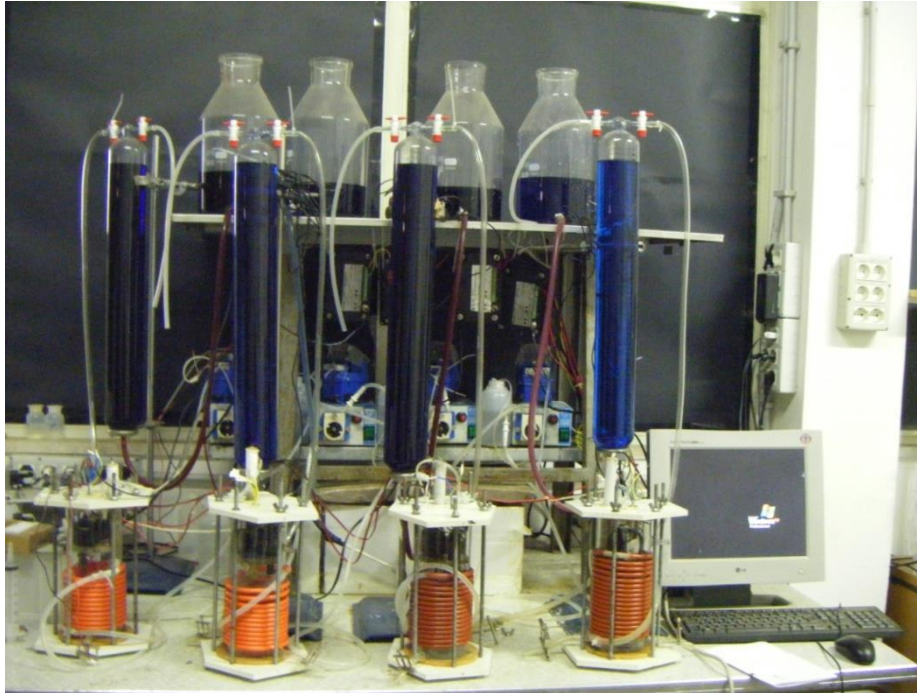


Figura 8. Visione d'insieme del set-up sperimentale

3.2 Descrizione delle prove di digestione per la produzione di H_2 e di CH_4

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 da substrato e inoculo in diversi rapporti in peso, definiti in modo tale da consentire un confronto tra i risultati ottenuti nel corso della presente sperimentazione e i risultati di campagne sperimentali già concluse (oggetto di precedenti relazioni tecniche), condotte su altre tipologie di substrati, quali la frazione organica dei rifiuti urbani, le acque di vegetazione e i reflui suinicoli.

Nella presente campagna sperimentale, in particolare, al fine di valutare l'effetto della composizione dell'influente sulle rese di conversione e sulla stabilità del processo, sono stati studiati i seguenti rapporti di miscela:

- 1) substrato/Inoculo: = 45/55 (w/w);
- 2) substrato/Inoculo: = 90/10 (w/w);
- 3) nessuna aggiunta di inoculo (100% in peso di substrato).

L'impiego di tali rapporti di miscela ha consentito il confronto con le prove condotte nel corso dei precedenti anni di sperimentazione, nel corso delle quali erano stati adottati, nel caso di FORSU ricostruita in laboratorio, rapporti in peso substrato:inoculo pari a 45:55.

Quali substrati sono stati utilizzati il residuo proveniente da una azienda per la preparazione di cibi e piatti surgelati, e siero da industria lattiero-casearia.

Al contrario di quanto osservato in precedenza per la FORSU, al fine di ottimizzare le condizioni di biodegradazione del substrato da parte dei microrganismi e di garantire un'efficace miscelazione del materiale all'interno del reattore ed una sua migliore manipolazione, non si è reso necessario procedere ad un'operazione di macinazione ed omogeneizzazione preliminare alla digestione, essendo il substrato già in forma di slurry.

Quale co-substrato e contestualmente inoculo del sistema, è stato utilizzato fango aerobico proveniente dalla linea di ricircolo di un impianto di trattamento delle acque reflue a servizio della città di Roma.

Il solo fango aerobico è stato sottoposto ad un pretrattamento termico alla temperatura di 105 °C per una durata di 30 minuti, in modo tale da 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 N₂ 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 N₂, 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 sigillata con parafilm, per assicurare la tenuta dei 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 H₂, CO₂ e CH₄.

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 porta-campioni 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.

Il digestato proveniente dallo stadio di idrogenogenesi del campione di siero lattiero-caseario è stato alimentato al digestore

3.3 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;

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°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:

$$ST(\%) = P^{105^\circ} / P^{\text{umido}} \times 100$$

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

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°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:

$$SV(\%) = (P^{105^\circ\text{C}} - P^{505^\circ}) / P^{105^\circ} \times 100$$

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

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

Carboidrati solubili

I carboidrati sono biomolecole complesse che durante la prima fase di digestione anaerobica (idrolisi) vengono trasformate dagli enzimi idrolitici secreti dai batteri in molecole più semplici che divengono a loro

volta substrato per le reazioni metaboliche dei microrganismi. 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 °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 mediante spettrofotometro modello PERKIN-ELMER Lambda 3 UV/VIS.

La determinazione si basa sulla misura diretta dell'intensità di colore in termini di assorbimento della luce da parte del campione in una regione specifica dello spettro utilizzando una lunghezza d'onda pari a 488 nm.

Dal valore di assorbanza così misurato è stata ricavata la concentrazione dei carboidrati presente nel campione iniziale e quindi in tutto il digestato in quell'istante di tempo in cui il campione è stato prelevato.

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 e TOC-V CSN per campioni liquidi (Figura 9).



Figura 9. Modulo SSM-5000 (sin) e Modulo TOC-V CSN (dx)

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 CO₂ liberata dal campione. La CO₂ 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):

$$\text{TOC} = \text{TC} - \text{IC} \quad [\%]$$

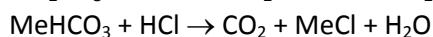
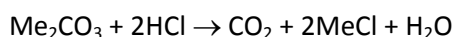
La lettura del TC, espressa in percentuale, si determina per combustione del campione nella prima fornace a 900 °C inviando la CO₂ prodotta al rilevatore NDIR. Il gas di trasporto utilizzato è l'ossigeno per favorire una rapida combustione-ossidazione dei campioni con elevato contenuto di carbonio. Per ottenere il valore dell'IC, il campione viene inserito nella seconda fornace a 200 °C. La misura, espressa in percentuale, viene

determinata liberando la CO₂ attraverso la reazione dei carbonati con l'aggiunta di 5 ml di acido fluoridrico. L'allontanamento della CO₂ 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 CO₂ 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 rilevatore NDIR dove la CO₂ 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 CO₂, viene favorito dal gorgogliamento del gas all'interno della soluzione acidificata.

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 (H₂SO₄) 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 (H₃BO₃) 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 H₃BO₃ 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 H₂SO₄ 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 H₂SO₄ utilizzato per titolare il campione.

N : Normalità dell'H₂SO₄.

Pe : Peso equivalente dell'NH₄⁺.

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-butyrico
- Acido butyrico
- 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 curva di calibrazione (sulla base delle aree dei picchi ad essi associati nel cromatogramma ottenuto).

Alcalinità

La determinazione dell'alcalinità totale è 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 è stato necessario diluire in rapporto 1:50 il campione

Composizione del biogas

Per la determinazione della composizione del biogas si è 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 sono state calcolate le concentrazioni dei singoli costituenti del biogas.

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, λ è il tempo di acclimatazione, P è il potenziale di produzione di biogas, Rm è il tasso massimo di produzione di biogas, t il tempo di digestione, ed e la base neperiana (= 2,718).

4 Risultati e discussioni

4.1 Prove di digestione in batch a singolo stadio per la produzione di H₂

4.1.1 Caratterizzazione dei materiali impiegati

In Tabella 1 vengono riportate le principali caratteristiche chimico-fisiche del substrato e del fango impiegati nelle diverse prove di digestione in batch.

Tabella 1. Risultati delle principali determinazioni analitiche eseguite sui materiali impiegati

| | MIX 1 (Substr:Inoc= 45:55 w/w) | | | | | |
|----------------------|--------------------------------|-------|-----------|-------|-----------|-------|
| | pH 6 | | pH 6,5 | | pH 7 | |
| | Substrato | Fango | Substrato | Fango | Substrato | Fango |
| TOC (%) | 2,53 | 0,42 | 2,53 | 0,42 | 3,17 | 0,48 |
| ST (% in peso) | 5,94 | 1,16 | 5,82 | 1,46 | 5,92 | 1,76 |
| SV (% in peso) | 5,19 | 1,13 | 5,21 | 1,05 | 5,26 | 1,26 |
| Carboidrati (ppm) | 15415,2 | | 15415,2 | | 15415,2 | |
| VFA ed etanolo (ppm) | 3458 | 48,15 | 3458 | | 3458 | |
| | MIX 2 (Substr:Inoc= 90:10 w/w) | | | | | |
| | pH 6 | | pH 6,5 | | pH 7 | |
| | Substrato | Fango | Substrato | Fango | Substrato | Fango |
| TOC (%) | 3,05 | 0,81 | 3,08 | 0,8 | 3,05 | 0,77 |
| ST (% in peso) | 5,69 | 1,61 | 5,79 | 2,44 | 5,58 | 2,89 |
| SV (% in peso) | 4,14 | 1,14 | 5,10 | 1,68 | 4,97 | 2,01 |
| Carboidrati (ppm) | 15413,5 | | 15415,2 | | 15415,2 | |
| VFA ed etanolo (ppm) | 3450 | 46,1 | 3458 | | 3458 | |
| | MIX 3 (100% in peso di Substr) | | | | | |
| | pH 6 | | pH 6,5 | | pH 7 | |
| | Substrato | Fango | Substrato | Fango | Substrato | Fango |
| TOC (%) | 3,05 | --- | 3,05 | --- | 3,05 | --- |
| ST (% in peso) | 6,11 | --- | 5,65 | --- | 5,97 | --- |
| SV (% in peso) | 5,48 | --- | 4,62 | --- | 4,97 | --- |
| Carboidrati (ppm) | 15310,4 | --- | 15310,4 | --- | 15310,4 | --- |
| VFA ed etanolo (ppm) | 3458 | --- | 3458 | --- | 3458 | --- |

Si può osservare come il substrato impiegato nella sperimentazione possiede di fatto caratteristiche piuttosto omogenee, il che ha consentito di ottenere campioni con proprietà iniziali simili nel corso delle successive prove sperimentali per la produzione di H₂ e di CH₄. Tale aspetto appare rilevante ai fini della applicabilità del processo in piena scala, in quanto una delle problematiche più rilevanti emerse nel corso di precedenti sperimentazioni condotte nell'ambito del presente progetto, era rappresentata dalla variabilità dei risultati in funzione della variabilità delle caratteristiche del substrato, in quel caso rappresentato da scarti di mensa. Gli scarti derivanti dalla preparazione dei cibi a livello industriale, pur se assimilabili alla FORSU generata in ambito domestico, risultano pertanto caratterizzati da una maggiore uniformità di caratteristiche chimiche e fisiche, che ne rende particolarmente interessante l'impiego come biomassa residuale per la produzione di H₂ e di bio-combustibili più convenzionali, quali il CH₄. La maggiore uniformità delle caratteristiche chimiche e fisiche, infatti, rende ipotizzabile una maggiore stabilità del processo nello scale-up industriale dello stesso, e l'ottenimento di valori costanti di rese di produzione del biogas e delle cinetiche di processo. A scala di laboratorio, nella campagna sperimentale condotta e i cui risultati sono descritti al punto successivo, l'omogeneità delle caratteristiche del substrato si è tradotta in una ottima ripetibilità delle condizioni e dei risultati tra i replicati (pari a tre) di ciascun test sperimentale.

4.1.2 Analisi delle rese e delle cinetiche di produzione di H₂

Nel seguito vengono presentati i risultati ottenuti nelle prove di laboratorio condotte al fine di valutare l'effetto, sulle rese e sulle cinetiche di produzione di H₂, esercitato dai seguenti parametri operativi:

- condizioni di pH all'interno del reattore;
- presenza di inoculo e rapporto tra questo e il substrato.

La sperimentazione condotta nelle precedenti annualità del presente progetto di Ricerca, hanno mostrato come anche per la frazione organica dei rifiuti urbani, oltre che per molti residui organici biodegradabili di varia provenienza, il processo di produzione dell'H₂ risulti largamente influenzato dal valore che il pH assume nel mezzo di reazione. In particolare, nel caso di substrati con buone caratteristiche di biodegradabilità, le reazioni di idrolisi ed acidificazione possono portare ad una rapida acidificazione del mezzo di reazione, con conseguente rallentamento delle cinetiche di processo.

Nella presente sperimentazione, si è deciso di controllare le condizioni di pH nel corso di tutto il processo, ciò al fine di contrastare eventuali evoluzioni del sistema e di una conseguente modificazione dei percorsi metabolici idrogenogenici, e di ottenere condizioni stabili di processo.

Considerando la buona biodegradabilità del substrato di partenza, dimostrata dall'elevato contenuto di carboidrati e di solidi volatili, e la presenza di microrganismi endogeni dovuta all'aggiunta, agli scarti della preparazione dei piatti pronti, anche di una quota parte di fanghi di depurazione delle acque reflue di origine civile prodotte nell'impianto industriale, si è ritenuto di interesse approfondire lo studio della produzione di H₂ nel caso di assenza di inoculo esterno.

Come mostrato in Figura 12, anche senza il contributo derivante dall'aggiunta di inoculo, i microrganismi endogeni risultano in grado di dare luogo alla produzione di bio-H₂, con valori massimi circa pari a circa 45 NI H₂/kgSV in corrispondenza di pH = 6 e di pH = 6,5.

In condizioni di pH prossime alla neutralità, si osserva invece una drammatica riduzione delle rese di produzione di H₂, con un valore asintotico circa pari a 10 NI H₂/kgSV. Tali condizioni di pH hanno pertanto sfavorito la degradazione del substrato e la conversione in H₂. L'assenza di CH₄ nel gas prodotto, indica che non solo si è avuta una scarsa conversione in H₂, ma che in generale sono state sfavorite proprio le reazioni biochimiche e l'avvio dei percorsi metabolici tipici della digestione anaerobica.

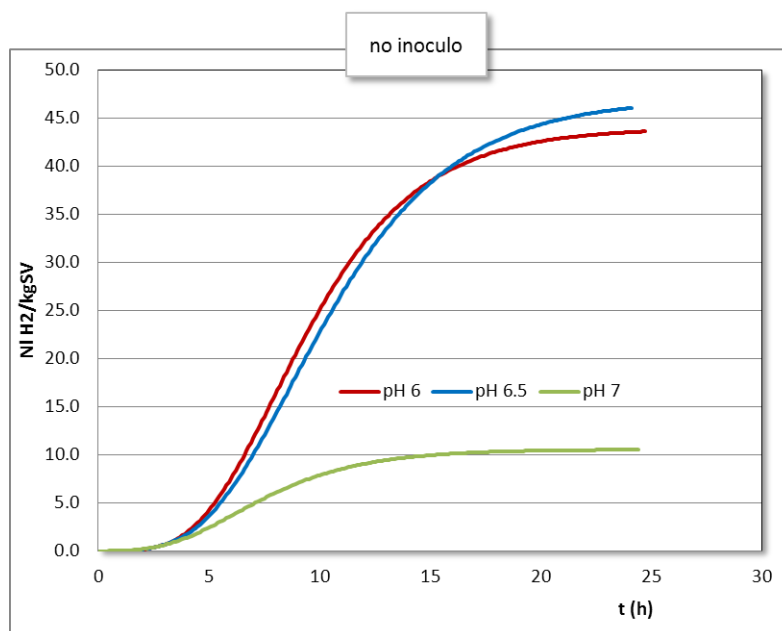


Figura 10. Produzione specifica di H₂ da residui alimentari

L'apporto di biomassa esterna, realizzato mediante aggiunta di fango biologico di supero da impianti di trattamento delle acque reflue civili, oltre a rappresentare un elemento positivo ai fini di un possibile co-smaltimento di flussi residuali di diversa origine, consente di migliorare le rese di conversione in H₂, in tutte le condizioni di pH investigate (cfr.

Figura 11 e Figura 12).

In particolare, adottando un rapporto in peso Substrato/Fango pari a 90/10, si osserva un miglioramento significativo delle rese di conversione in corrispondenza di pH = 7, ove si raggiunge un valore di produzione massima pari a circa 40 NI H₂/kgSV.

Ove mantenuto in condizioni blandamente acide (pH = 6 e pH = 6,5), il sistema è in grado di dare luogo ad una produzione massima di H₂ particolarmente elevata, circa pari a 70 NI H₂/kgSV. In presenza di inoculo, inoltre, si osserva una riduzione significativa del tempo di acclimatazione rispetto al caso di processo basato unicamente sull'attività della biomassa endogena.

L'apporto di quantità di biomassa più elevate (rapporto substrato/fango = 45:55) non produce miglioramenti significativi delle rese di processo rispetto a quanto ottenuto in corrispondenza del rapporto di sostituzione inferiore (90:10).

Il processo non riceve pertanto benefici da dosaggi più elevati di inoculo, ciò ad indicare che il rapporto Food to Microorganism (F/M) ottimale, risulta pari a quello che si realizza nel rapporto di miscela substrato/ fango = 90/10.

Per quanto attiene all'effetto sulle rese

L'assenza di effetti sul processo derivanti dall'adozione di elevati rapporti substrato/fango può rappresentare un elemento da approfondire in vista di possibili opzioni di co-smaltimento di residui organici di diversa provenienza. Il processo di co-digestione potrebbe infatti rappresentare una utile opzione per il trattamento dei fanghi di supero degli impianti di depurazione delle acque reflue civili, che ad oggi rappresenta un problema nella gestione degli impianti di depurazione per i limiti sempre più stringenti al contenuto di sostanza organica dei residui ai fini dello smaltimento in discarica controllata.

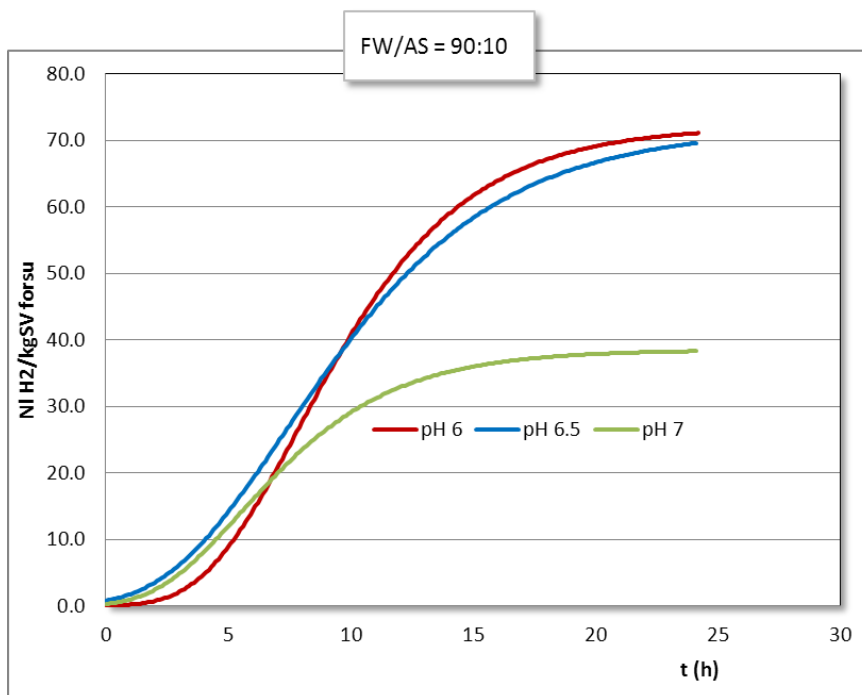


Figura 11. Produzione specifica di H₂ da residui alimentari

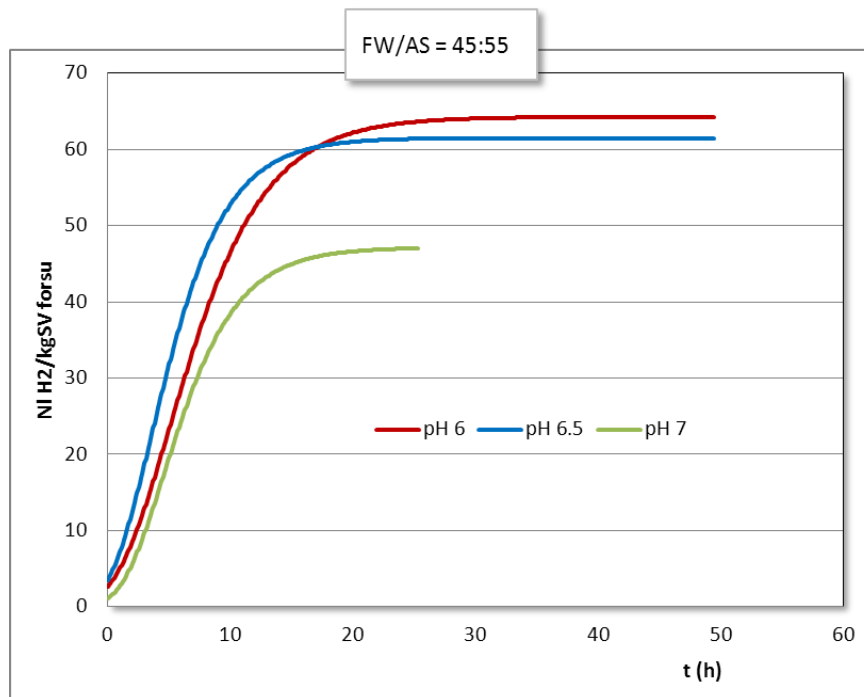


Figura 12. Produzione specifica di H₂ da residui alimentari

Appare interessante osservare come per il substrato considerato esista un intervallo di valori di pH che risulta ottimale ai fini delle rese e delle cinetiche di processo. L'incremento di sole 0.5 unità di pH (da 6.5 a 7.0) si traduce infatti in una drastica riduzione delle rese di conversione, e in alcuni casi della cinetica del processo.

In Tabella 2 viene riportato uno schema riassuntivo delle migliori rese in H₂ ottenute nel corso delle prove, per le diverse miscele e condizioni di pH considerate nello studio.

Tabella 2. Rese specifiche in bio-H₂ ottenute nel corso delle prove

| | MIX 1 (Substr:Inoc= 45:55 w/w) | | |
|---|--------------------------------|--------|-------|
| | pH 6 | pH 6,5 | pH 7 |
| NI H ₂ /kgSV ₀ (*) | 50,47 | 44,59 | 32,28 |
| NI H ₂ /kgSV _{forsu} (**) | 63,75 | 61,48 | 46,37 |
| NI H ₂ /kgTOC ₀ | 93,57 | 85,79 | 62,91 |
| | MIX 2 (Substr:Inoc= 90:10 w/w) | | |
| | pH 6 | pH 6,5 | pH 7 |
| NI H ₂ /kgSV ₀ (*) | 52,08 | 59,39 | 35,56 |
| NI H ₂ /kgSV _{forsu} (**) | 69,28 | 78,17 | 37,72 |
| NI H ₂ /kgTOC ₀ | 93,84 | 104,00 | 62,19 |
| | MIX 3 (100% in peso di Substr) | | |
| | pH 6 | pH 6,5 | pH 7 |
| NI H ₂ /kgSV ₀ (*) | --- | --- | --- |
| NI H ₂ /kgSV _{forsu} (**) | 43,8 | 46,34 | 10,58 |
| NI H ₂ /kgTOC ₀ | 81,1 | 81,67 | 20,27 |

(*) SV iniziali della miscela; (**) SV iniziali della sola FORSU;

Per quanto attiene alla evoluzione della composizione della miscela nel corso del processo di digestione anaerobica per la produzione di H₂, si può osservare (cfr. Figura 13, ove vengono riportati i risultati ottenuti

per i tre replicati in condizioni di pH pari a 6 unità) come si abbia un consumo pressoché completo dei carboidrati, il che conferma il ruolo fondamentale di tali composti nel processo di bioidrogenogenesi.

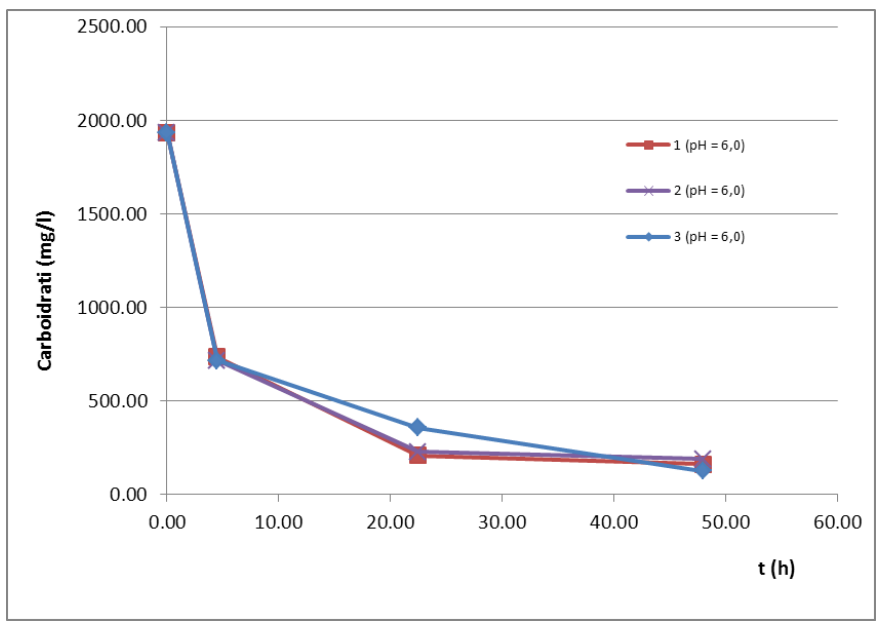


Figura 13. Evoluzione dei carboidrati nel digestato (mix FORSU/AS=45/55)

Per quanto attiene ai percorsi metabolici responsabili della produzione di bio-H₂, si può osservare (Figura 15 e seguenti) come risulti prevalente la fermentazione acetico/butirrica e la fermentazione propionico/butirrica, con presenza di quantità significative di acido valerico e modeste quantità di etanolo.

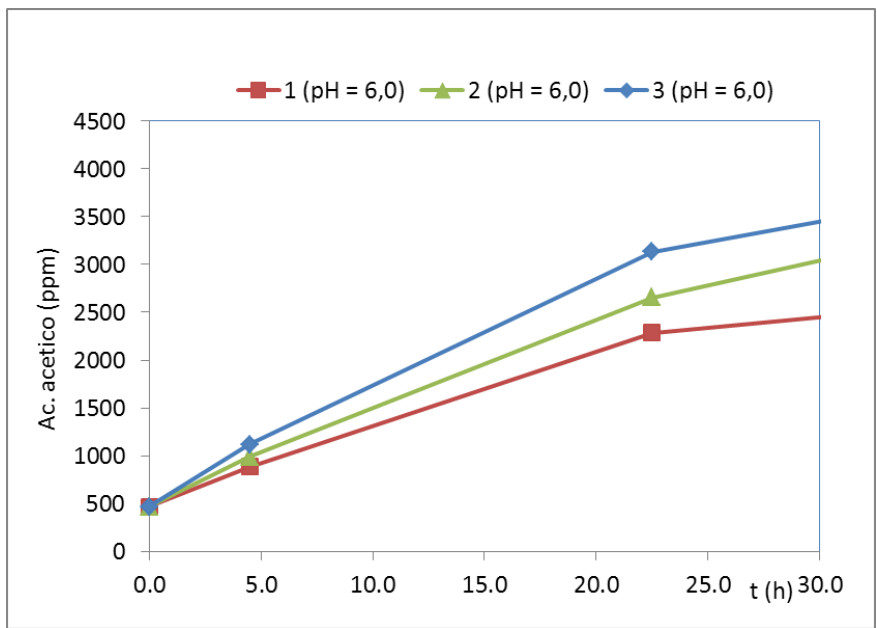


Figura 14. Evoluzione dei VFA nel digestato (mix FORSU/AS=45/55)

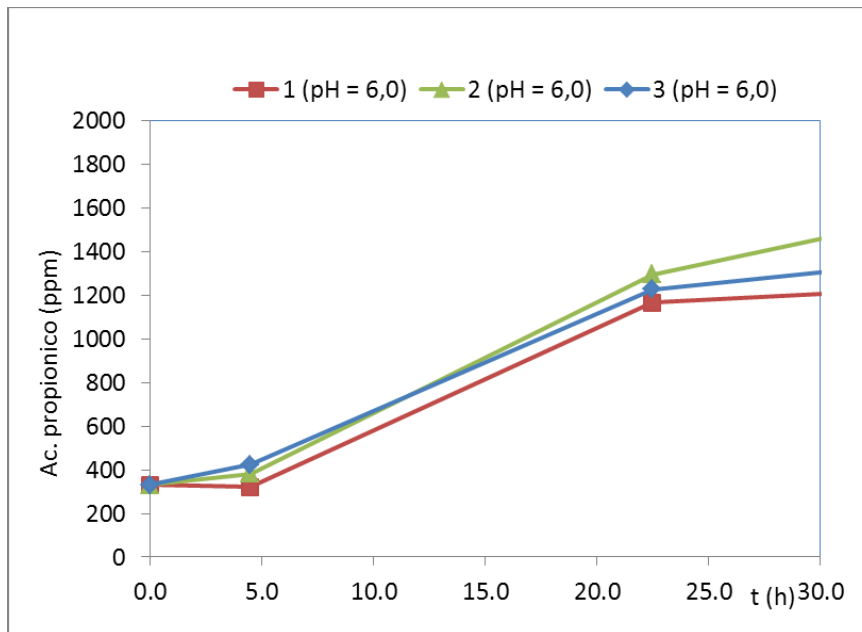


Figura 15. Evoluzione dei VFA nel digestato (mix FORSU/AS=45/55)

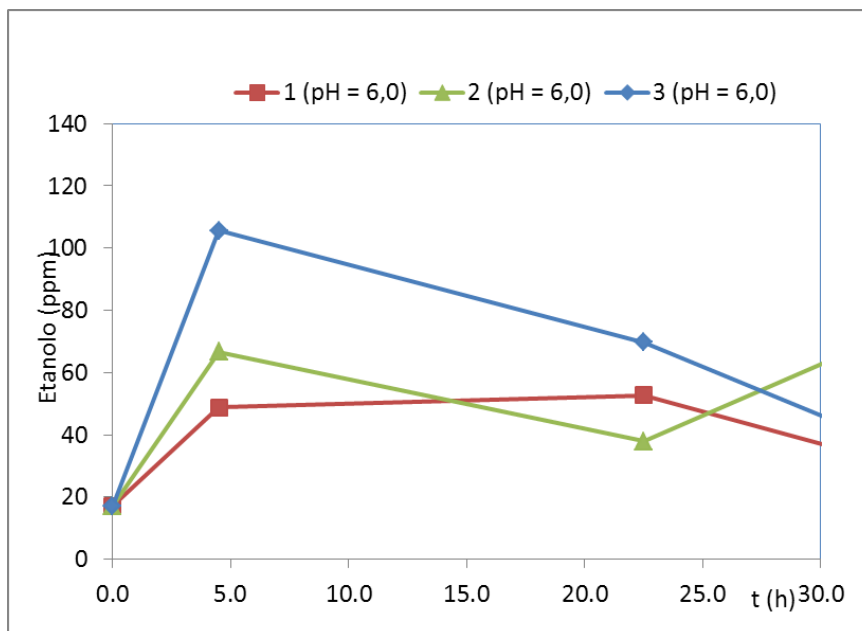


Figura 16. Evoluzione dei VFA nel digestato (mix FORSU/AS=45/55)

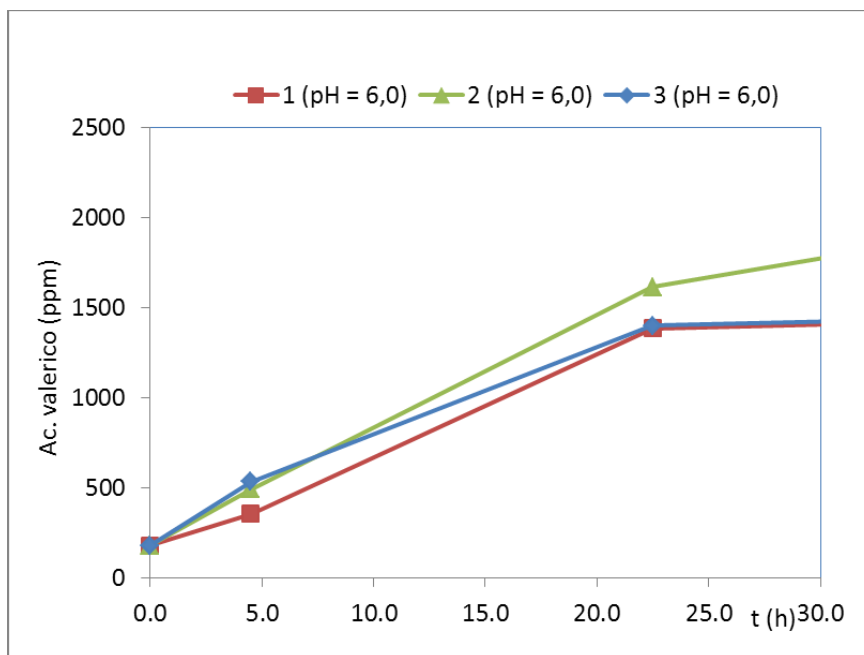


Figura 17. Evoluzione dei VFA nel digestato (mix FORSU/AS=45/55)

4.2 Prove di digestione in batch a doppio stadio per la produzione di H₂ e CH₄

Le prove di produzione combinata di H₂ e CH₄ sono state eseguite su campioni di siero provenienti dalla produzione di mozzarella e altri formaggi, indicato con la sigla CW dalla dizione anglosassone cheese whey, che rappresenta un effluente di difficile trattabilità ma con caratteristiche chimiche e fisiche che lo rendono particolarmente idoneo all'uso per la produzione di bio-H₂ e bio-CH₄.

Al fine di valutare la possibilità di produrre bio-H₂, si è avviata a digestione una miscela di siero ed inoculo, anche in questo caso costituito da fango pretrattato termicamente per 30 minuti a 105°C in modo tale da selezionare i microrganismi sporigeni idrogenogenici e, di contro, inattivare i microrganismi idrogenofili.

In Tabella 3 vengono riportate le caratteristiche chimiche del siero utilizzato nelle prove di digestione in doppio stadio.

Queste sono state condotte adottando nel primo stadio un rapporto siero/fango pari a 90/10, ed alimentando al secondo stadio metanigeno una miscela digestato/fango uguale a 2/1. Le prove di digestione sono state condotte controllando il pH a diversi valori set-point pari a 6.0, 6.5 e 7.0 unità.

Tabella 3. Caratteristiche del siero

| Parametro | Siero (CW) |
|--|---------------------|
| pH | 6,50±0,51 |
| Solidi sospesi totali (TSS), gTSS/l | 63,7±4,5 |
| Solidi sospesi volatili (VSS), gVSS/l | 58,8±4,4 |
| Carbonio organico totale (TOC), gTOC/l | 27,6±6,5 |
| TOC solubile (sTOC) | 20,6±7,3 |
| Azoto totale, gN/l | (Kjeldhal) 0,94±0,2 |

Anche in questo caso, le rese di processo sono risultate più elevate in corrispondenza dei due valori di pH 6.0 e 6,5, mentre a pH = 7 il processo è risultato sfavorito, con una resa in H₂ circa pari a 80 NI H₂/kgTOC di siero.

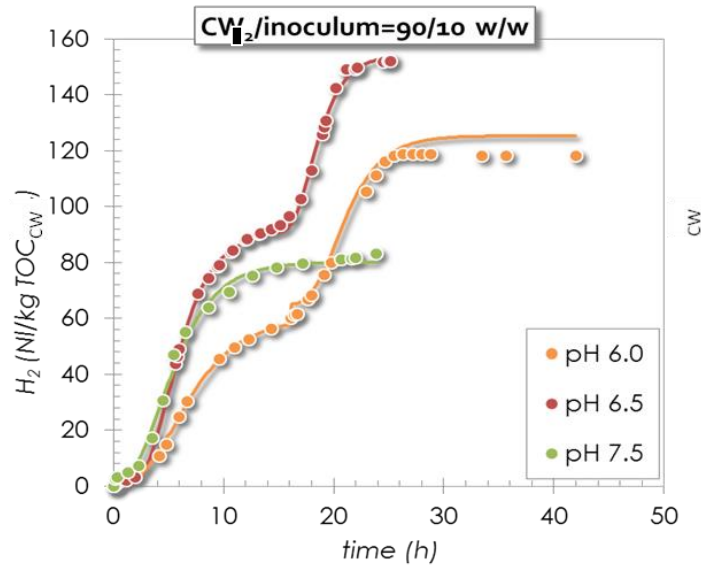


Figura 18. Produzione di bio-H₂ da miscela siero/fango, a diversi pH (i punti rappresentano i dati sperimentali mentre le linee continue rappresentano i risultati del modello di Gompertz)

Nel secondo stadio, le rese di produzione di CH₄ sono risultate pari a circa 1200 NI per kg di CW alimentato. Tale resa è risultata superiore di circa il 20% rispetto al caso di digestione convenzionale in singolo stadio, indicando un beneficio sulle rese complessive in gas combustibili derivante dalla introduzione di un primo stadio idrogenogenico (

Figura 19).

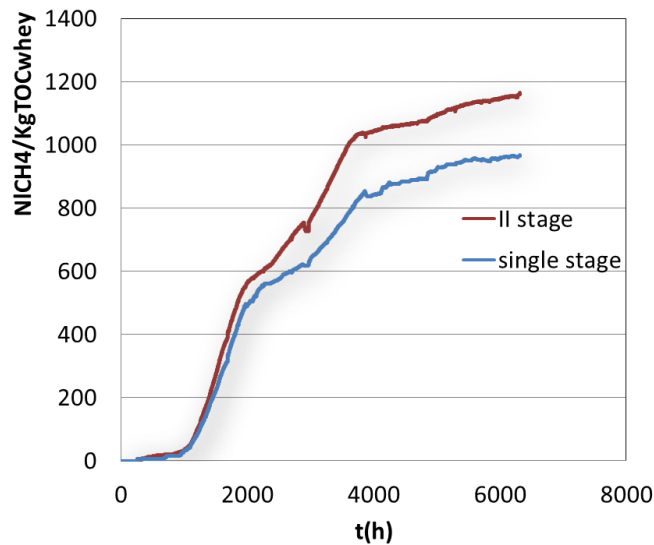


Figura 19. Confronto tra le rese di produzione di CH₄ del processo convenzionale (single stage) e del processo in doppio stadio (II stage)

4.3 Criteri di dimensionamento del processo di produzione del bio-H₂

Sulla base delle cinetiche osservate per il raggiungimento delle condizioni di stato stazionario nella produzione di bio-H₂, si può osservare che il tempo di residenza idraulica e il tempo di residenza cellulare del reattore dedicato al primo stadio di digestione è sempre inferiore alle 24 ore, e risulta pertanto al massimo pari ad 1/10 del volume necessario al secondo stadio metanigeno, nonché del volume necessario ad un processo di digestione convenzionale. La scelta di riferirsi ad un substrato effluente da un impianto industriale quale quello in oggetto, risiede negli elevati consumi energetici che caratterizzano il processo produttivo e nella ampia disponibilità di tale substrato sul territorio nazionale.

Ai fini del dimensionamento del processo, possono essere utilizzati i parametri cinetici derivati dal modello di Gompertz nel caso di processo a pH 6 per i diversi rapporti di miscela analizzati.

Si ritiene infatti che la scelta del rapporto di miscela ottimale dipenda più dalle condizioni di contesto (disponibilità di fanghi biologici di supero da avviare a trattamento in prossimità dell'impianto di digestione anaerobica, fattibilità della co-digestione) che da considerazioni relative alle rese di processo.

In Tabella 4 vengono riportati i valori dei parametri cinetici alla base del dimensionamento per il trasferimento di scala del processo.

Tabella 4. Parametri cinetici della equazione di Gompertz modificata

| | MIX 1 (Substr:Inoc= 45:55 w/w) | | |
|---|--------------------------------|--------|-------|
| | pH 6 | pH 6,5 | pH 7 |
| <i>Ps (NIH₂/kgSVforsu)</i> | 64,26 | 61,49 | 47,12 |
| <i>Rm (NIH₂/kgSVforsu/h)</i> | 5,42 | 6,64 | 8,42 |
| <i>λ (h)</i> | 0,7 | 0,17 | 1,14 |
| | MIX 2 (Substr:Inoc= 90:10 w/w) | | |
| | pH 6 | pH 6,5 | pH 7 |
| <i>Ps (NIH₂/kgSVforsu)</i> | 72,13 | 71,85 | 38,49 |
| <i>Rm (NIH₂/kgSVforsu/h)</i> | 6,89 | 5,34 | 4,04 |
| <i>λ (h)</i> | 3,99 | 2,50 | 2,05 |
| | MIX 3 (Substr, 100 w/w) | | |
| | pH 6 | pH 6,5 | pH 7 |
| <i>Ps (NIH₂/kgSVforsu)</i> | 44,02 | 47,01 | 10,57 |
| <i>Rm (NIH₂/kgSVforsu/h)</i> | 4,63 | 4,35 | 1,25 |
| <i>λ (h)</i> | 4,47 | 4,75 | 3,06 |

Per quanto attiene al bilancio energetico del processo a doppio stadio, sono state assunte le seguenti ipotesi alla base dei calcoli:

- tipo di substrato: siero da produzione della mozzarella e dei formaggi;
- inoculo: fango pre-trattato termicamente (105 °C per 30 minuti);
- fattore di scala (dovuto ad una resa inferiore in H₂ e CH₄ ottenuta a scala reale rispetto a quanto ottenuto a scala di laboratorio): 90%;
- dimensione dell'impianto di produzione lattiero-caseario: 116 t/anno di prodotto (con 4.5 /d di siero effluente), indicato con C1; 1275 t/anno di prodotto (con 66 l/d di siero effluente), indicato con C2. Le classi dimensionali medie rappresentative delle aziende medio-grandi in Italia sono state ricavate dai dati Istat del 2013, mentre le produzioni di siero sono state ricavate sulla base di elaborazioni teoriche, assumendo che per ogni kg di prodotto fossero prodotti 10 l di siero.
- rendimenti delle tecnologie cogenerative (fonte: Software AIDA, ENEA):

| | MCI | TAG | MCFC | |
|---------------------------------------|------|-----|------|----------|
| C1: 116 | 26.3 | 29 | - | η_e |
| Nm³CH₄/d | 60.3 | 33 | - | η_t |
| C2: 1725 | 34.1 | 33 | 47 | η_e |
| Nm³CH₄/d | 53.9 | 40 | 38.5 | η_t |

- valorizzazione dell'H₂ in celle a combustibile ovvero utilizzo diretto.

In Tabella 5 e in

Tabella 6 sono mostrate le caratteristiche dei reattori in termini di volumi richiesti per il processo di digestione anaerobica in singolo e in doppio stadio e le coperture dei fabbisogni elettrici e termici dell'impianto dell'azienda lattiero-casearia tipo, da cui si evince il beneficio potenzialmente conseguibile in termini di bilancio energetico globale e di emissioni evitate di CO₂, derivante dalla introduzione di uno stadio idrogenogenico nel processo di digestione anaerobica.

Tabella 5. Caratteristiche dei reattori, produzioni specifiche di biogas e copertura del fabbisogno energetico derivante dall'utilizzo del biogas.

| | C1 : 4,5 t/d siero | | | |
|--|---------------------------|------------|---------------|------------|
| | SINGOLO STADIO | | DOPPIO STADIO | |
| Nm³ H₂/d | - | | 19 | |
| m³ reattore H₂ | - | | 6 | |
| Nm³ CH₄/d | 95 | | 116 | |
| m³ reattore CH₄ | 160 | | 178 | |
| | MCI | TAG | MCI | TAG |
| kWe (CH₄) | 10 | 11 | 13 | 14 |
| % fabbisogno el | 30 | 33 | 37 | 40 |
| % fabbisogno ter | 30 | 16 | 36 | 20 |
| t CO₂/y evitate | 112 | 80 | 136 | 97 |

Tabella 6. Caratteristiche dei reattori, produzioni specifiche di biogas e copertura del fabbisogno energetico derivante dall'utilizzo del biogas (Impianti classe C2)

| | C2 : 66,5 t/d siero | | | | | |
|--|----------------------------|------------|-------------|---------------|------------|-------------|
| | SINGOLO STADIO | | | DOPPIO STADIO | | |
| Nm³ H₂/d | - | | | 282 | | |
| m³ reattore H₂ | - | | | 87 | | |
| Nm³ CH₄/d | 1424 | | | 1725 | | |
| m³ reattore CH₄ | 2381 | | | 2650 | | |
| | MCI | TAG | MCFC | MCI | TAG | MCFC |
| kWe (H₂) | - | | | | | 15 |
| kWe (CH₄) | 201 | 195 | 277 | 244 | 236 | 336 |
| % fabbisogno el | 39 | 38 | 54 | 48 | 46 | 66 |
| % fabbisogno ter | 27 | 20 | 19 | 32 | 24 | 23 |
| t CO₂/y evitate | 1703 | 1413 | 1655 | 2063 | 1712 | 2005 |

5 Conclusioni

I risultati ottenuti nel corso della presente indagine sperimentale, confermando ed approfondendo ulteriormente quanto già ottenuto nei precedenti anni, hanno consentito di individuare una serie di condizioni di massima per il trasferimento del processo investigato a piena scala, e di chiarire 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 vapore 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, in particolare attraverso l'analisi sperimentale di tecniche volte a migliorare ulteriormente la biodegradabilità dei residui, 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, e che queste si traducano in una potenziale possibile parziale sostituzione di combustibili tradizionali.

Ai fini della produzione biologica di idrogeno per via fermentativa, il presente studio ha evidenziato la fondamentale importanza, a parità di caratteristiche del substrato, dell'aggiunta di un inoculo, sebbene l'effetto di tale aggiunta risulti indipendente dalle quantità dosate. Per quanto concerne quest'ultimo aspetto, la produzione di idrogeno appare confrontabile in corrispondenza di rapporti substrato/inoculo pari rispettivamente a 90/10 e 45/55. Ciò suggerisce che nei contesti territoriali nei quali la domanda di trattamento dei fanghi di supero da impianti di depurazione delle acque reflue non risulti soddisfatta, possano essere utilmente conseguite opzioni di co-smaltimento di residui organici di diversa provenienza, con evidenti ricadute positive sull'efficienza e l'efficacia dei sistemi di gestione dei rifiuti.

È opportuno sottolineare come il pH risulti un parametro di rilevanza fondamentale, che a parità di condizioni operative, e in particolare della composizione della miscela, risulta in grado di condizionare in modo significativo le rese del processo di digestione.

Altro aspetto rilevante è rappresentato dalla correlazione tra produzione di idrogeno e metaboliti prodotti, in quanto questi risultano un indice dei percorsi metabolici prevalenti, a loro volta influenzati da parametri operativi, quali la pressione parziale di idrogeno ed il potenziale redox, oltre che il pH, 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 esplorare ulteriori possibili miglioramenti del processo, e valutare eventuali benefici derivanti dal pretrattamento del substrato.

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 siero vaccino risultano incrementati di circa il 20% nel caso di utilizzo del doppio stadio se confrontati ai valori ottenuti nella digestione convenzionale, e dai bilanci energetici di massima eseguiti si evince l'opportunità di introdurre il primo stadio idrogenogenico per incrementare la produzione energetica netta del processo.

Come già solo in parte evidenziato nel corso delle precedenti annualità, i risultati ottenuti suggeriscono l'approfondimento dello studio della co-digestione di diverse tipologie di residui, alcuni anche con funzione di apporto di biomassa, poiché essa, 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.

Infine, visti gli incoraggianti risultati ottenuti, appare rilevante studiare l'effetto di pretrattamenti del substrato che, favorendo l'idrolisi delle molecole più complesse, incrementino le rese di produzione di H_2 e CH_4 .

Curriculum Gruppo di Lavoro

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

- Alessandra Poletti, professore associato in Ingegneria Sanitaria-Ambientale presso il Dipartimento di Idraulica, Trasporti e Strade dell'Università degli Studi di Roma "La Sapienza"
- Raffaella Pomi, ricercatore in Ingegneria Sanitaria-Ambientale presso il Dipartimento di Idraulica, Trasporti e Strade dell'Università degli Studi di Roma "La Sapienza"
- Gianluca Giordano, contrattista di ricerca presso il Dipartimento di Ingegneria Civile, Edile e Ambientale dell'Università degli Studi di Roma "La Sapienza"
- 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"