



Agenzia Nazionale per le Nuove Tecnologie,
l'Energia e lo Sviluppo Economico Sostenibile



Ministero dello Sviluppo Economico

RICERCA DI SISTEMA ELETTRICO

Digestione anaerobica a singolo e doppio stadio di scarti e residui agricoli e zootecnici

Alessandra Poletтини, Raffaella Poma, Erica Massi

DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA
CIVILE EDILE E AMBIENTALE



SAPIENZA
UNIVERSITÀ DI ROMA

Report RdS/2011/264

DIGESTIONE ANAEROBICA A SINGOLO E DOPPIO STADIO DI SCARTI E RESIDUI AGRICOLI E ZOOTECNICI

Alessandra Poletti, Raffaella Poma, Erica Massi (Università La Sapienza di Roma)

Settembre 2011

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 e scarti

Responsabile Progetto: Angelo Moreno, ENEA

DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA
CIVILE EDILE E AMBIENTALE



SAPIENZA
UNIVERSITÀ DI ROMA

Accordo di Collaborazione tra
ENEA e Dipartimento di Ingegneria Civile, Edile e Ambientale

“Sviluppo di tecnologie innovative per le applicazioni stazionarie cogenerative
delle celle a combustibile”

Attività dell'unità di ricerca:

**Digestione anaerobica a singolo e doppio stadio di scarti e residui
agricoli e zootecnici**

SOMMARIO

1	Introduzione.....	6
2	Materiali e Metodi	7
2.1	Descrizione del Set-up Sperimentale.....	7
2.2	Descrizione delle prove di digestione anaerobica in batch	12
2.2.1	Digestione in batch a singolo stadio	12
2.2.2	Digestione in batch a doppio stadio	13
2.2.3	Digestione in batch a singolo stadio con sistema accoppiato di bio-elettro-idrogenogenesi.....	14
2.3	Descrizione delle prove di digestione anaerobica in semi-continuo	15
2.3.1	Prove in semi-continuo a singolo stadio (con processo biologico semplice e con sistema di B-E-I).....	15
2.3.2	Prove in semi-continuo a doppio stadio.....	16
2.4	Sistema di controllo del pH.....	16
2.5	Caratterizzazione dei materiali	21
2.5.1	pH.....	21
2.5.2	Solidi totali e umidità.....	21
2.5.3	Solidi volatili e ceneri.....	22
2.5.4	Carbonio organico totale (TOC).....	22
2.5.5	Azoto totale Kjeldhal	25
2.5.6	Azoto ammoniacale	26
2.5.7	Carboidrati.....	26
2.5.8	Acidi grassi volatili (VFA) e alcoli	27
2.5.9	Composizione del biogas	29
2.5.10	Elaborazione dei dati di produzione di biogas.....	30
3	Risultati e Discussione.....	32
3.1	Digestione in batch a singolo stadio (miscele FORSU + fango aerobico).....	32
3.1.1	Caratterizzazione dei substrati	32
3.1.2	Analisi delle rese di produzione di biogas e dei prodotti del metabolismo	32
3.1.3	Bilanci di materia	41
3.2	Digestione in batch a doppio stadio (miscele FORSU + fango aerobico).....	42
3.2.1	Caratterizzazione dei substrati	42
3.2.2	Analisi delle rese di produzione di biogas e dei prodotti del metabolismo	43

3.2.3	Considerazioni energetiche	52
3.3	Digestione in batch a singolo stadio con sistema accoppiato di bio-elettro-idrogenogenesi (miscele FORSU + fango aerobico).....	52
3.3.1	Confronto tra sistema biologico semplice e sistema B-E-I	58
3.3.2	Considerazioni energetiche	59
3.4	Digestione in batch a singolo stadio con sistema accoppiato di bio-elettro-idrogenogenesi (miscele FORSU + acque di vegetazione).....	61
3.4.1	Analisi delle rese di produzione di biogas	61
3.4.2	Considerazioni energetiche	65
3.5	Digestione in semi-continuo a singolo stadio (miscele FORSU + fango aerobico)	66
3.5.1	Analisi delle rese di produzione di biogas	66
3.5.2	Considerazioni energetiche	67
3.6	Digestione in semi-continuo a doppio stadio (miscele FORSU + fango aerobico).....	68
3.6.1	Analisi delle rese di produzione di biogas	68

1 INTRODUZIONE

Il presente rapporto costituisce la relazione dettagliata delle attività condotte nel terzo 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 "Sviluppo di tecnologie innovative per le applicazioni stazionarie cogenerative delle celle a combustibile", all'interno dell'Accordo di Programma MSE-ENEA (Tema di ricerca 5.2.5.11 "Celle a combustibile per applicazioni stazionarie cogenerative").

Oggetto dell'attività di ricerca condotta presso il laboratorio di Ingegneria Sanitaria-Ambientale del Dipartimento di Ingegneria Civile, Edile e Ambientale è stato l'individuazione delle condizioni ottimali per la produzione combinata di H₂ e CH₄ mediante co-digestione anaerobica di substrati organici biodegradabili (frazione organica dei rifiuti urbani e fanghi dal trattamento delle acque reflue), ai fini di un successivo impiego del biogas in celle a combustibile.

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 in batch di idrogenogenesi per l'ottimizzazione del set-up sperimentale e dei parametri operativi al fine di massimizzare le rese di produzione del biogas

prove in semi-continuo a singolo e a doppio stadio per valutare la stabilità del processo biologico nel tempo nonché i vantaggi derivanti dalla separazione sequenziale delle fasi di gestione anaerobica

valutazioni tecnico-economiche basate sull'esecuzione di bilanci di materia e di energia nelle condizioni analizzate

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, tecnico presso il laboratorio di Ingegneria Sanitaria-Ambientale del Dipartimento di Ingegneria Civile, Edile e Ambientale dell'Università degli Studi di Roma "La Sapienza"

2 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.

2.1 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;
- 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.

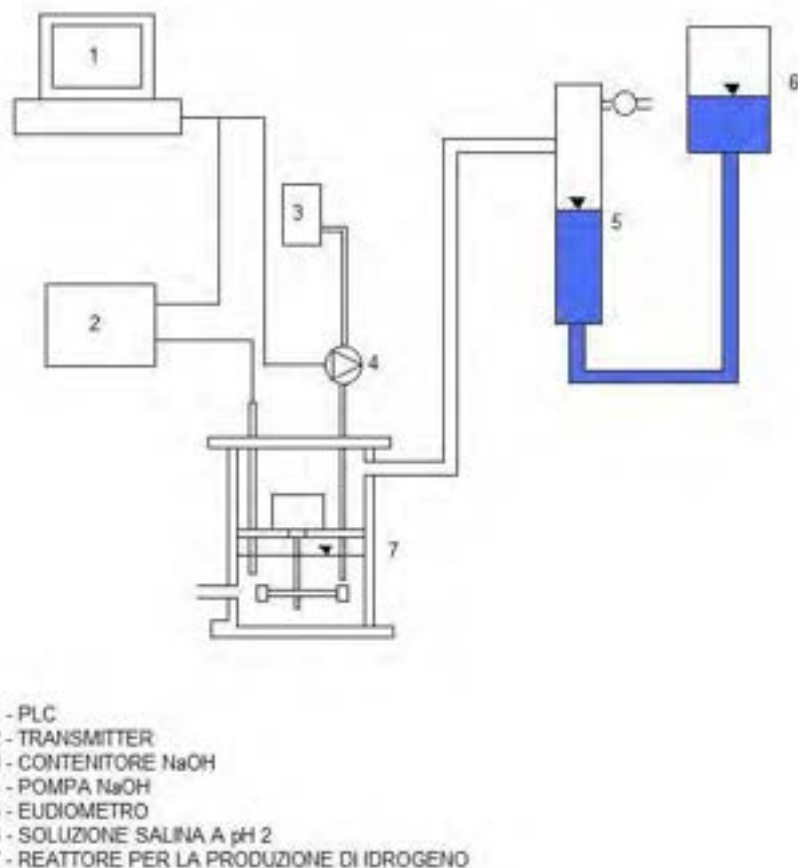


Figura 1 – Schema della postazione sperimentale impiegata

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.

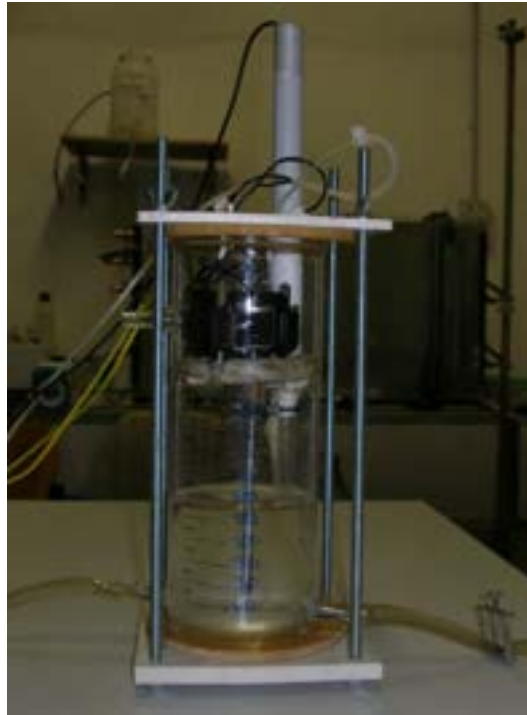


Figura 2 – Reattore in vetro pirex

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.

Nel corso di alcune prove successive il sistema di misurazione del volume di biogas prodotto è stato raffinato mediante introduzione di una cella di carico elettronica posta al di sotto del serbatoio di stoccaggio della soluzione liquida summenzionata e collegata al sistema automatico di acquisizione dati. Lo spostamento del battente liquido all'interno degli eudiometri è stato in tal caso misurato indirettamente in maniera automatica mediante misura della variazione del peso della soluzione contenuta all'interno del serbatoio di stoccaggio della soluzione collegato a ciascun eudiometro. 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. Come si evidenzierà più oltre nella discussione dei risultati, l'analisi dei dati relativi alle misurazioni in continuo dei volumi di biogas prodotto ha permesso di evidenziare l'esistenza di fasi del processo di idrolisi della componente biodegradabile, caratterizzate da cinetiche sensibilmente differenti.



Figura 3 – Eudiometri per la misura volumetrica del biogas prodotto

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 4 è riportata una rappresentazione fotografica della postazione sperimentale impiegata nel corso delle attività.

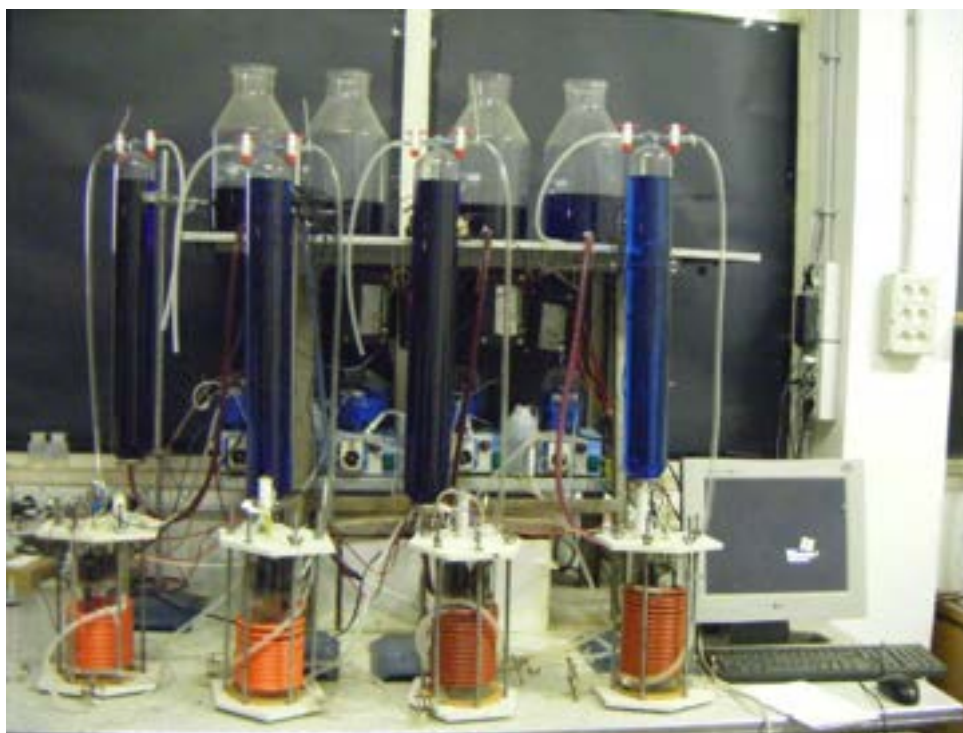


Figura 4 – Postazione sperimentale

Ciascun reattore è stato riempito con circa 500 g di miscela costituita da 45% in peso di substrato e 55% in peso di inoculo; tale composizione è stata assunta sulla base di risultati ottenuti nelle precedenti sperimentazioni condotte presso il laboratorio di Ingegneria Sanitaria-Ambientale nell'ambito del presente progetto e di altre attività sullo stesso tema.

Il substrato utilizzato nella sperimentazione, analogamente a quanto effettuato nelle precedenti fasi, è rappresentato dalla frazione organica dei rifiuti urbani (FORSU). 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. In alcune prove, quale co-substrato e fonte di biomassa sono state utilizzate acque di vegetazione da processo di molitura delle olive in luogo del fango aerobico. 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.

2.2 Descrizione delle prove di digestione anaerobica in batch

2.2.1 Digestione in batch a singolo stadio

Al fini dell'esecuzione delle prove sperimentali, ciascun reattore è stato alimentato con un quantitativo pari a circa 500 g di miscela preparata come sopra descritto. Successivamente 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. Il funzionamento dell'intero sistema di controllo sarà descritto dettagliatamente nel paragrafo 2.4.

I campionamenti di biogas sono stati eseguiti 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 H₂, CO₂ e CH₄.

I campionamenti di liquido sono stati realizzati 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.

Obiettivo delle prove in batch è stato quello di studiare in maggior dettaglio il processo di produzione biologica di idrogeno dal punto di vista delle rese di produzione di biogas, della cinetica delle reazioni coinvolte, dell'evoluzione dei percorsi metabolici delle comunità microbiche operanti, nonché delle caratteristiche del digestato prodotto.

L'esperienza è stata articolata in diverse fasi. La prima fase, preliminare all'esecuzione delle prove sperimentali di digestione anaerobica, ha avuto quale obiettivo il miglioramento del grado di automazione del sistema di controllo e di misurazione di alcuni parametri operativi utili al mantenimento delle condizioni ottimali dell'intero processo. Si è inoltre provveduto a migliorare l'affidabilità dell'apparato sperimentale rimuovendo il sistema di agitazione con ancorotta magnetica precedentemente utilizzato (che in alcuni casi non era in grado di assicurare l'omogeneità delle condizioni di agitazione della miscela) e realizzando in suo luogo un sistema di agitazione meccanica comandato da un motore alloggiato direttamente all'interno del reattori di digestione.

Successivamente sono state effettuate prove di digestione anaerobica in batch a singolo stadio a diversi valori di pH (6.0, 6.5 e 7.0), scelti sulla base dei risultati delle attività degli anni precedenti.

Nello specifico, sono stati investigati per ogni prova sperimentale la produzione di biogas, l'andamento dei VFA, il consumo dei carboidrati presenti nella miscela e la variazione del TOC totale e solubile al fine di individuare i parametri necessari per comprendere le cinetiche del processo di degradazione della frazione organica.

2.2.2 Digestione in batch a doppio stadio

Il processo di digestione in batch a doppio stadio è stato condotto, sulla scorta dei risultati sperimentali che saranno descritti nei successivi paragrafi, considerando quale condizione ottimale per la fase di idrogenogenesi quella corrispondente ad un pH di set-point pari a 6.5, con i medesimi valori degli altri parametri operativi.

Il digestato ottenuto dalla fase di produzione di H_2 , ripetuta ad hoc per consentirne l'accoppiamento con un secondo stadio sequenziale volto alla produzione di CH_4 , è stato alimentato ad un reattore di digestione in serie al primo, all'interno del quale sono state adottate condizioni operative opportune per l'instaurarsi del processo di metanogenesi.

Onde consentire l'avvio della fase metanigena nel secondo stadio del processo, si è provveduto ad utilizzare un opportuno inoculo del digestato impiegando fango acclimatato da digestione anaerobica ottenuto da prove di fermentazione anaerobica convenzionale in corso presso il laboratorio di Ingegneria Sanitaria-Ambientale. Sono stati allo scopo considerati tre diversi valori del rapporto in peso inoculo/substrato, così

da valutare l'influenza di tale parametro sulle rese di produzione di CH₄. Le condizioni sperimentali adottate per lo stadio di metanogenesi sono riportate in Tabella 1.

Tabella 1 – Condizioni sperimentali adottate nello stadio di metanogenesi delle prove di digestione in batch

Rapporto substrato/fango		Digestato	Fango anaerobico ispessito
1:1	% in peso	50	50
	Peso (g)	250	250
	Volume di lavoro (ml)	500	
1:5	% in peso	16.67	83.33
	Peso (g)	83.33	416.7
	Volume di lavoro (ml)	500	
1:10	% in peso	9.09	90.91
	Peso (g)	45.5	454.5
	Volume di lavoro (ml)	500	

2.2.3 Digestione in batch a singolo stadio con sistema accoppiato di bio-elettro-idrogenogenesi

Sono state effettuate ulteriori prove in batch accoppiando al reattore di digestione anaerobica per l'idrogenogenesi un sistema di generazione elettrochimica di H₂. Il sistema combinato di bio-elettro-idrogenogenesi (B-E-I) è formato da un reattore di volume 1000 ml all'interno del quale è presente la miscela di fango aerobico e FORSU e un elettrodo positivo di grafite; il reattore biologico è accoppiato a una bottiglia di volume 500 ml all'interno della quale è presente una soluzione di NaOH e un elettrodo negativo di zinco. I due contenitori sono collegati tramite un ponte salino di agar-agar.

L'obiettivo di questo studio è stato quello di incrementare la produzione di H₂ sfruttando, oltre che il processo biologico, anche un processo elettrochimico che utilizzi gli acidi organici prodotti dalle reazioni di fermentazione, generando contemporaneamente energia elettrica.

Il passaggio di elettroni, che costituisce il flusso di corrente, avviene dall'elettrodo di zinco a quello di grafite. Le reazioni di ossido-riduzione responsabili della produzione avviene tra gli ioni idrogeno rilasciati dagli acidi grassi volatili presenti nella miscela e l'elettrodo di Zn, secondo quanto di seguito schematizzato:



I componenti del sistema B-E-I sono quelli esaminati in precedenza ma con una diversa configurazione, in quanto in tal caso il reattore è collegato al contenitore di stoccaggio della soluzione titolante di NaOH attraverso un ponte salino costituito da un tubo in tygon di circa 10 cm di lunghezza e di 1 cm di spessore. Il

ponte salino è inserito nei due portagomma presenti alla base del reattore e della bottiglia. Il suo interno è stato riempito con una soluzione salina, satura di NaCl, di agar-agar sotto forma di gel.

All'interno della bottiglia contenente la soluzione di NaOH è stato introdotto un elettrodo costituito da una lamina di zinco di area pari a 20 cm^2 (elettrodo negativo). L'elettrodo è stato collegato all'hardware di acquisizione tramite un filo di materiale conduttore fatto passare nel tappo di butile ed opportunamente avvolto con del teflon nella zona corrispondente al punto interessante il tappo per evitare fuoriuscite di gas. La soluzione anodica è stata sottoposta a miscelazione tramite un'ancoretta ed una piastra magnetica, al fine di evitare la polarizzazione dell'elettrodo. La scelta di utilizzare NaOH per la soluzione anodica è stata presa sulla base di consentire una maggiore conducibilità elettrica.

Il reattore è stato riempito e coibentato con le stesse modalità descritte nei paragrafi precedenti. Al suo interno però, è stato introdotto una bacchetta di grafite costituente l'elettrodo positivo, di superficie pari a $18,46 \text{ cm}^2$. Anche questo elettrodo è stato collegato allo stesso modo dell'elettrodo negativo all'hardware di acquisizione.

Il collegamento dei due semielementi così costituiti ha portato all'ottenimento di un passaggio di corrente dall'elettrodo di Zn a quello di grafite, o più precisamente alla miscela posta all'interno del reattore. Infatti il ruolo della grafite, materiale inerte, è stato quello di garantire un alto sviluppo superficiale per permettere la crescita di un biofilm ad elevato scambio di elettroni assicurando biocompatibilità e stabilità chimica.

Le prove sul sistema di B-E-I sono state eseguite impiegando 500 ml di miscela, costituita da FORSU (45%) e inoculo (55%) pretrattato termicamente come precedentemente descritto.

Al fine di valutare l'effetto della composizione della soluzione anodica sulle rese del processo, le prove sono state condotte impiegando soluzioni a concentrazioni di NaOH pari a 0.01, 0.02, 0.03 e 0.04 M.

Le altre condizioni sperimentali e il monitoraggio del processo sono stati condotti come già descritto in precedenza.

2.3 Descrizione delle prove di digestione anaerobica in semi-continuo

2.3.1 Prove in semi-continuo a singolo stadio (con processo biologico semplice e con sistema di B-E-I)

Le prove sperimentali di digestione anaerobica in semi-continuo sono state condotte sia nella configurazione del processo biologico tradizionale, sia nella configurazione con sistema di B-E-I.

Ciascuna prova è stata condotta alimentando giornalmente la miscela costituita da FORSU e fango aerobico pretrattato termicamente come precedentemente specificato.

Si è provveduto ad effettuare giornalmente l'alimentazione di un quantitativo di miscela pari alla

metà del volume di lavoro, estraendo contestualmente un analogo volume di digestato. In tal modo si è mantenuto un tempo di residenza cellulare pari a 48 h nel corso di ciascuna prova.

Complessivamente, ciascuna prova in semi-continuo è stata prolungata per un tempo pari a 7 giorni. Il pH è stato controllato al valore di set-point pari a 7.0.

Le strategie di campionamento e i parametri di caratterizzazione del digestato e del biogas sono stati i medesimi delle prove già descritte.

2.3.2 Prove in semi-continuo a doppio stadio

Le prove sperimentali in semi-continuo a doppio stadio, analogamente a quanto effettuato nel caso delle prove in batch, sono consistite nell'affiancamento di un secondo stadio metanigeno allo stadio di idrogenogenesi. Come già effettuato nelle prove batch, anche in questo caso si è provveduto a realizzare un sistema costituito da due reattori in serie tra loro, il primo adibito alla fase di idrogenogenesi e il secondo a quello di metanogenesi.

È stato effettuato un confronto tra le rese di produzione di metano ottenibili alimentando il secondo stadio del processo con il digestato proveniente dal sistema biologico tradizionale o da quello in configurazione B-E-I.

Le prove sperimentali sono state condotte utilizzando reattori in vetro pirex di volume 400 ml, all'interno dei quali è stato inserito un volume pari a 300 ml di inoculo metanigeno. L'alimentazione del sistema è stata effettuata ogni 48 ore, provvedendo ad alimentare un volume di digestato proveniente dal primo stadio pari a 1/10 del volume di lavoro. In questo modo è stato mantenuto un tempo di residenza cellulare per il secondo stadio pari a 20 giorni.

Ogni prova è stata mantenuta alla temperatura di circa 40°C.

Le strategie di campionamento e i parametri di caratterizzazione del digestato e del biogas sono stati i medesimi delle prove già descritte.

2.4 Sistema di controllo del pH

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 5).

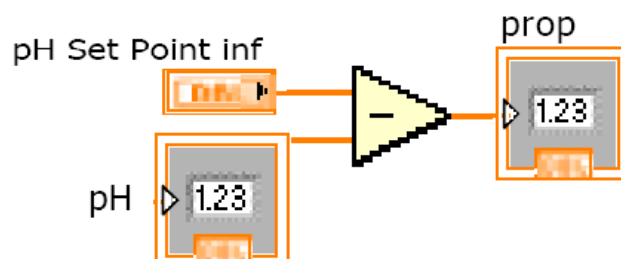


Figura 5 – Modulo del sistema di regolazione relativo al controllo proporzionale

Il blocco derivativo rappresenta il contributo del segnale proporzionale alla variazione istantanea dello scarto nel tempo (Figura 6). 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.

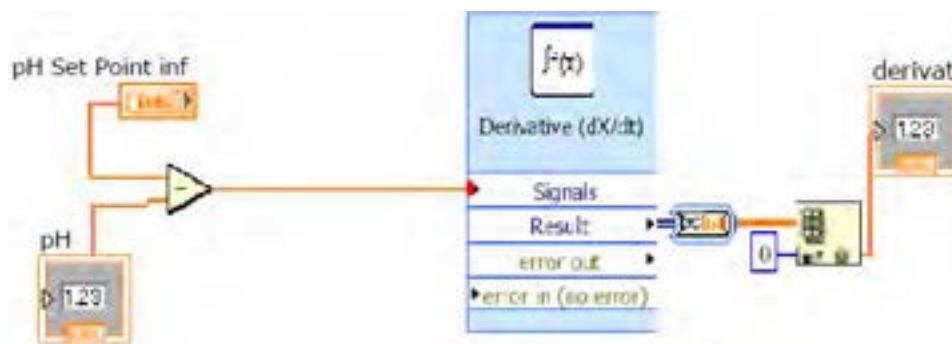


Figura 6 – Modulo del sistema di regolazione relativo al controllo derivativo

Il blocco integrale rappresenta infine il contributo al segnale in uscita proporzionale all'integrale dello scarto nel tempo (Figura 7).

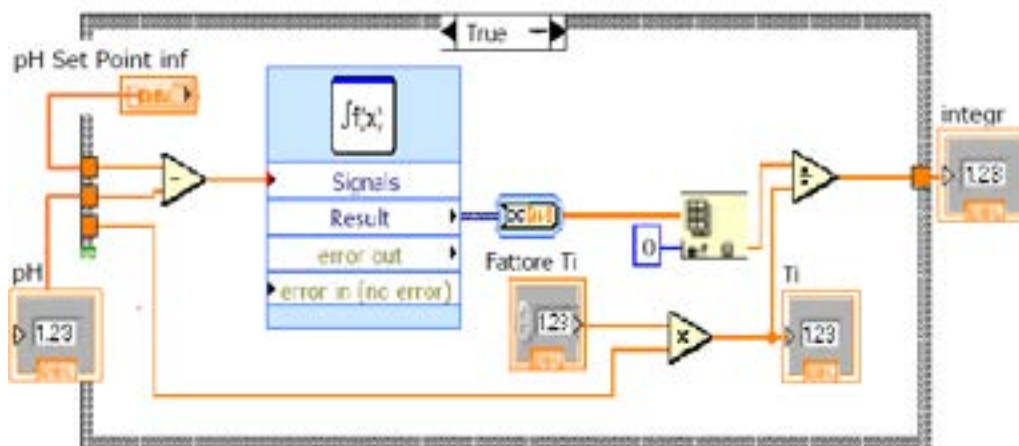


Figura 7 – Modulo del sistema di regolazione relativo al controllo integrale

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 8).

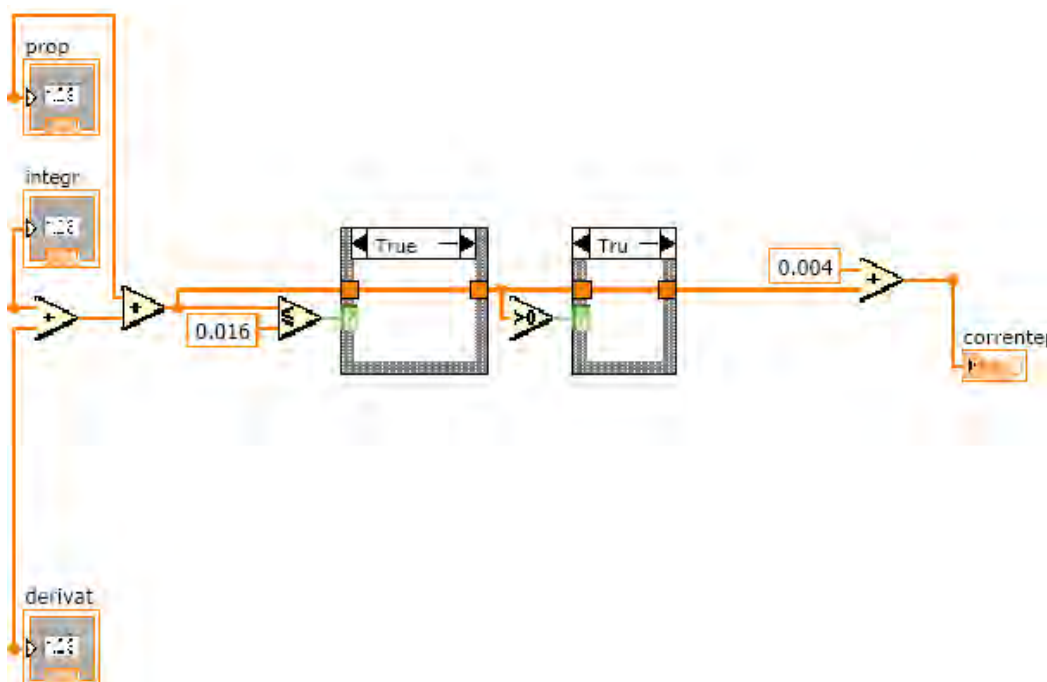


Figura 8 – Modulo del sistema di regolazione relativo alla combinazione dei moduli proporzionale, derivativo e integrale

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 block diagram (Figura 9) 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 10).

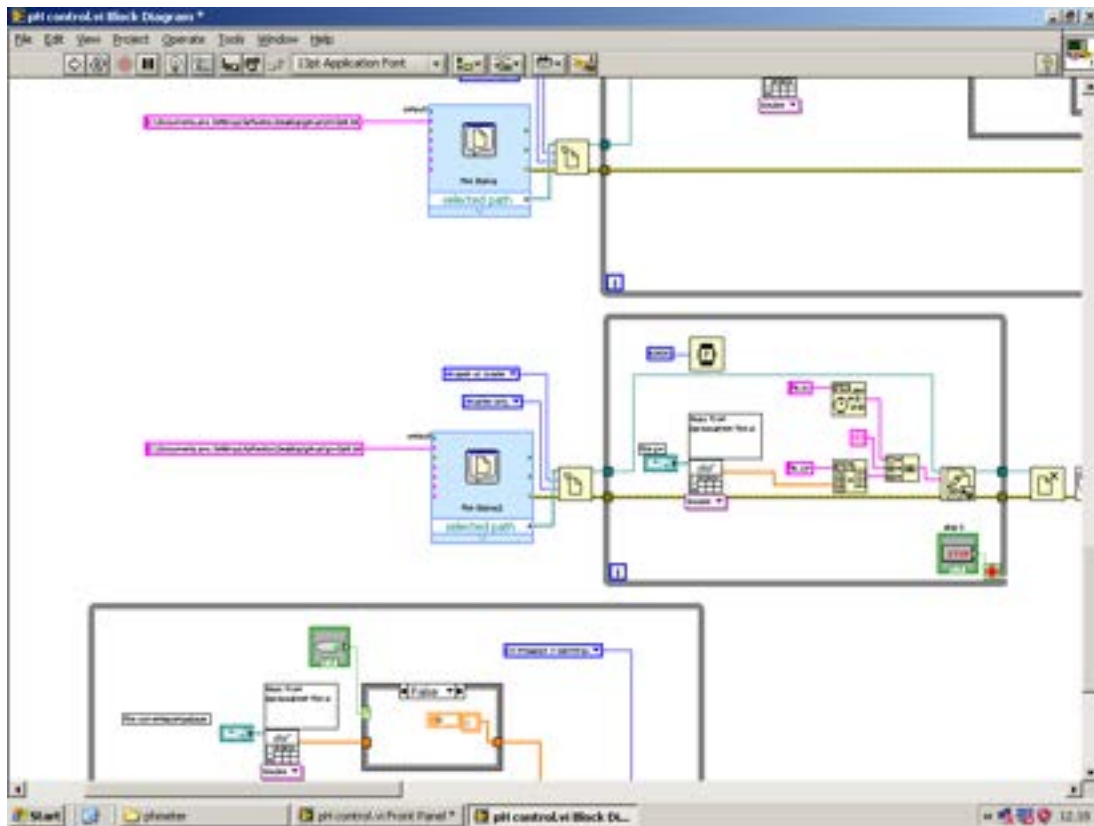


Figura 9 – Block diagram del sistema di controllo del pH implementato in LabVIEW

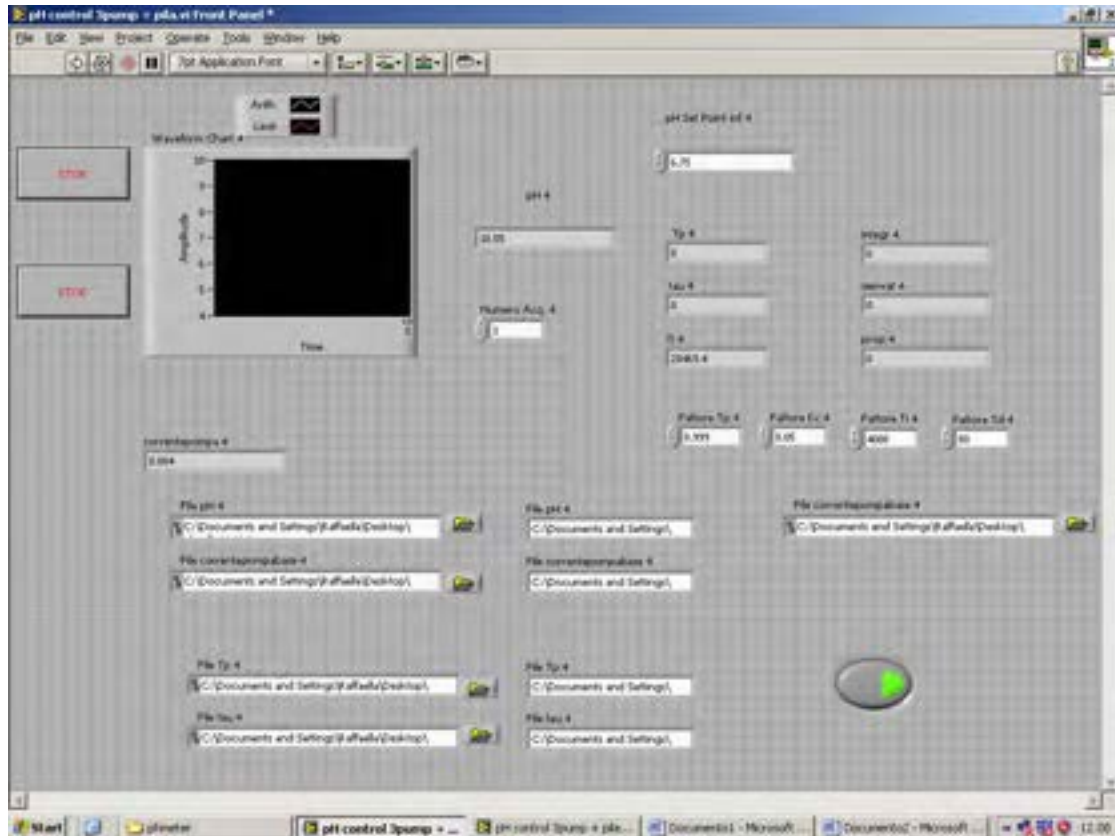


Figura 10 – Front panel del sistema di controllo del pH implementato in LabVIEW

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 block diagram 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.

2.5 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.

2.5.1 pH

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

2.5.2 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:

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

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

2.5.3 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:

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

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

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

2.5.4 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 Shimadzu TOC, dotato di due moduli: SSM-5000 per campioni solidi (Figura 11) e TOC-V CSN per campioni liquidi (Figura 12).



Figura 11 – Modulo SSM-5000 per la determinazione del TOC su campioni solidi



Figura 12 – 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 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):

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

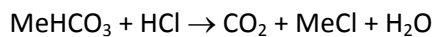
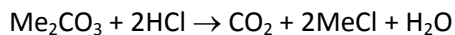
La lettura del TC, espressa in percentuale, si determina per combustione del campione nella prima fornace a 900 °C inviando la CO₂ prodotta al rilevatore NDIR. Il gas di trasporto utilizzato è l'ossigeno per favorire una rapida combustione-ossidazione dei campioni con elevato contenuto di carbonio. Per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

Di seguito sono riportate le curve di calibrazione del modulo per i campioni solidi (Figura 13) e del modulo per i liquidi (Figura 14).

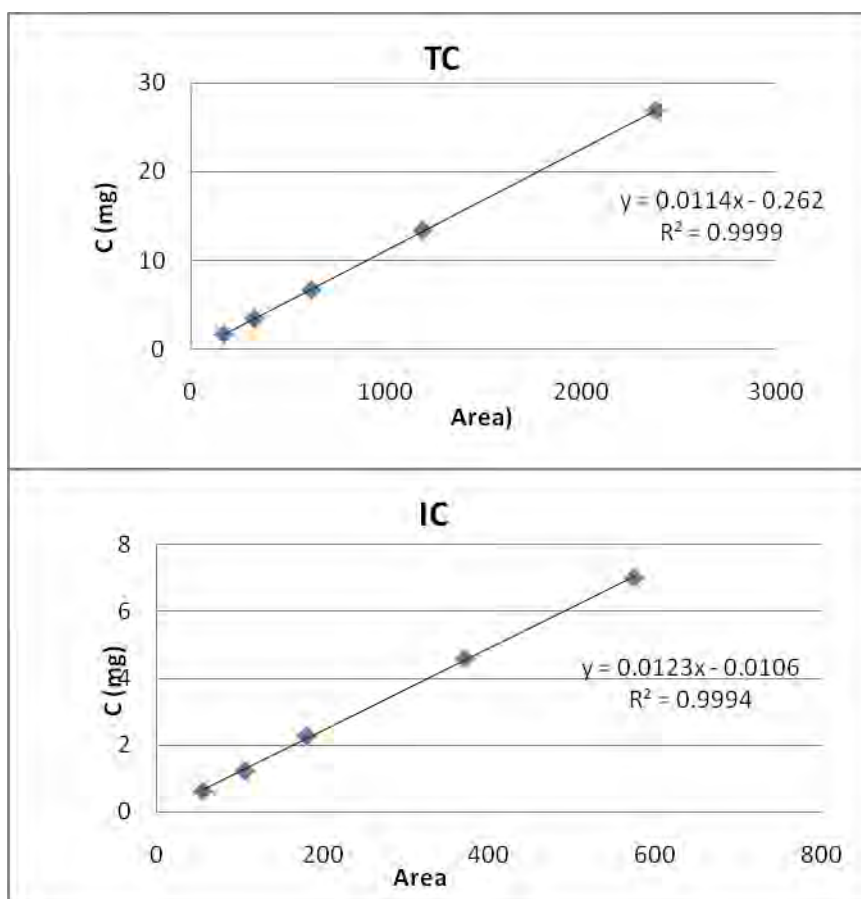


Figura 13 – Curve di calibrazione del TC e dell'IC per il modulo per i campioni solidi

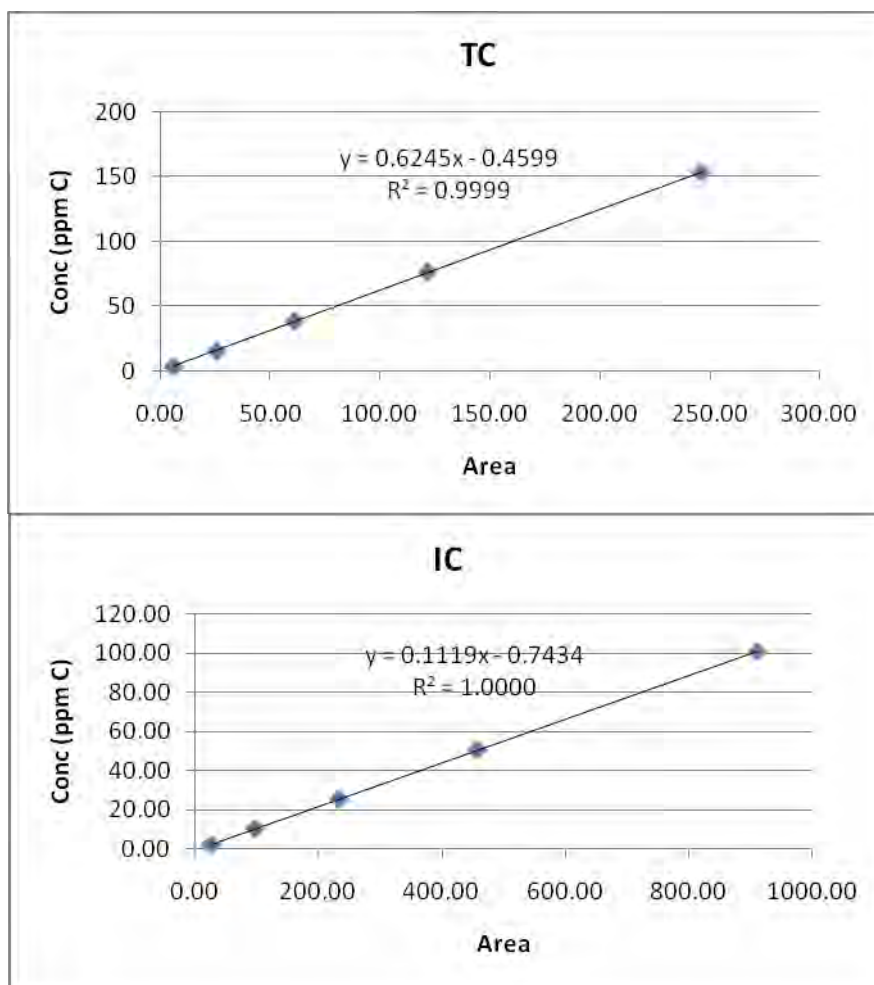


Figura 14 – Curve di calibrazione del TC e dell'IC per il modulo per i campioni liquidi

2.5.5 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.

2.5.6 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.

2.5.7 Carboidrati

L'analisi dei carboidrati è stata eseguita sulla fase liquida dei campioni dopo che questi sono stati centrifugati per 30 minuti e filtrati.

Del filtrato sono stati presi 0,5 g, diluiti in un matraccio da 50 ml con acqua deionizzata. Successivamente è stato preso 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 (H₂SO₄). Ciò porta ad una colorazione della soluzione di intensità proporzionale alla concentrazione di carboidrati.

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 con spettrofotometro ad assorbimento molecolare (Perkin-Elmer Lambda 3 UV/VIS).

Per il calcolo della concentrazione è stata utilizzata la seguente curva di calibrazione ricavata da campioni standard:

$$y=101,99x+0,8235$$

dove:

y = Concentrazione di carboidrati [mg/l]

x = Assorbanza campione (al netto di quella del bianco).

2.5.8 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.

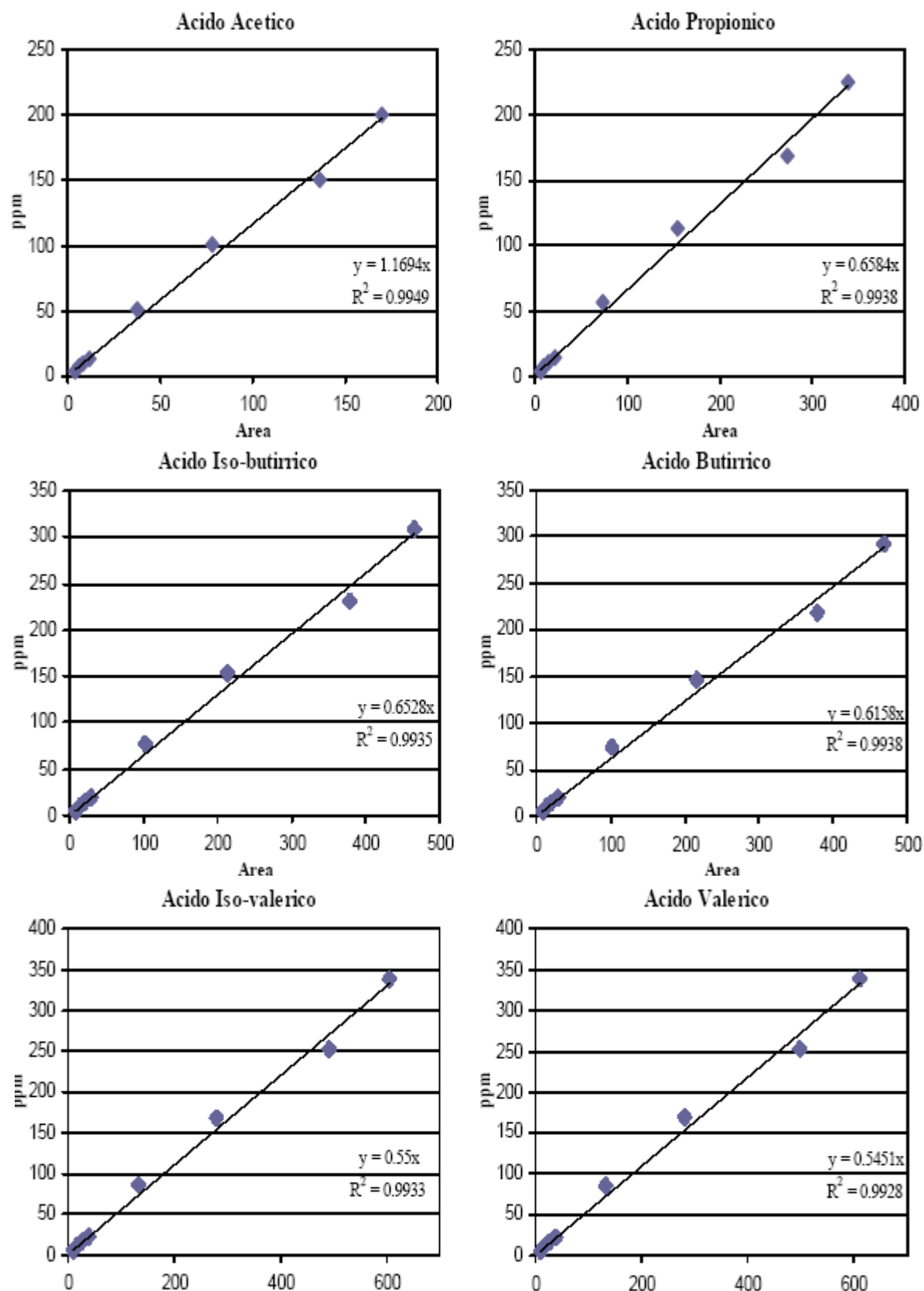
Dopo la diluizione si è provveduto all'iniezione nel gascromatografo di 1 ml di campione.

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).



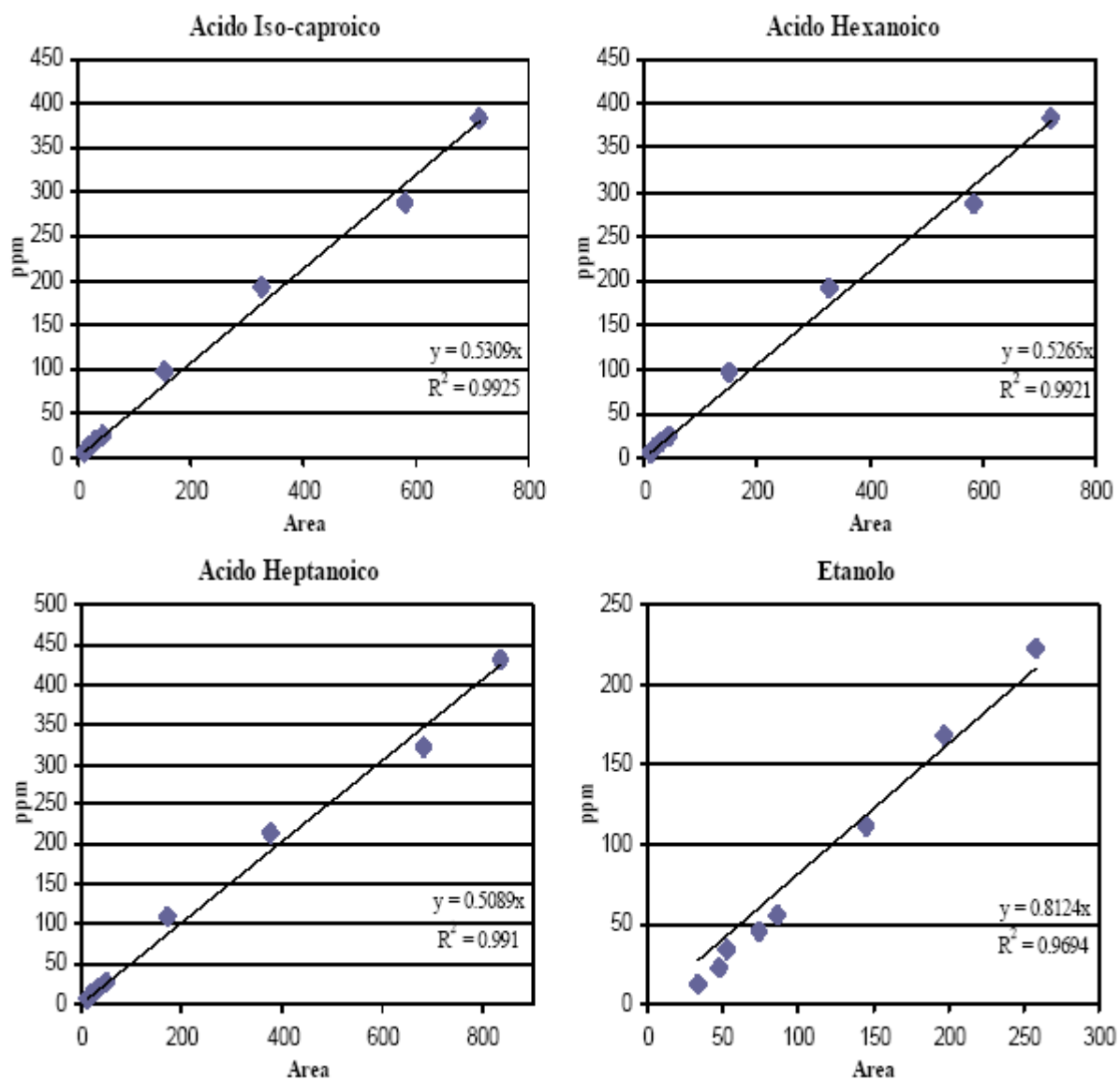


Figura 15 – Curve di calibrazione di VFA ed etanolo

2.5.9 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 (cfr. Figura 16) sono state calcolate le concentrazioni dei singoli costituenti del biogas.

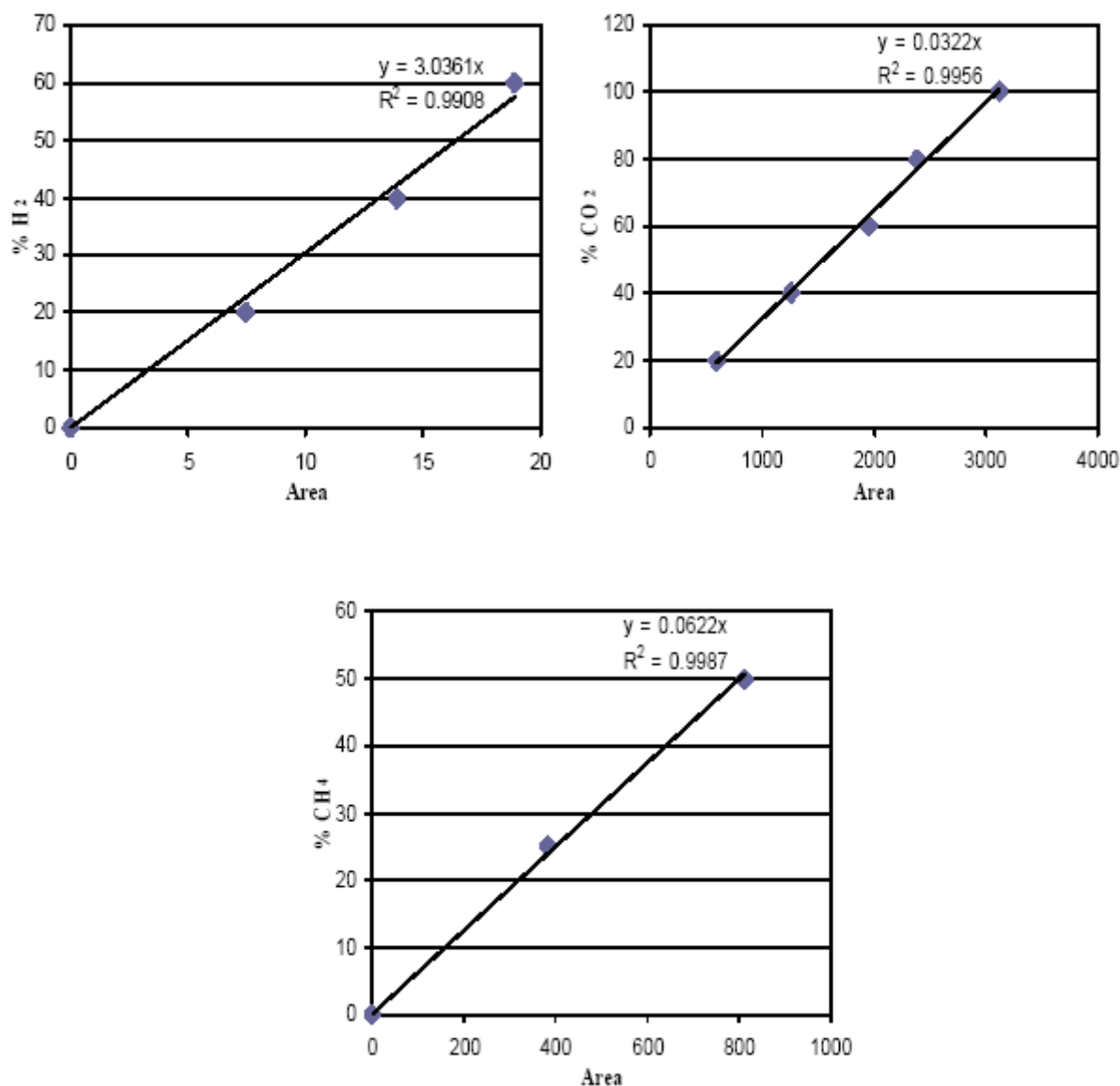


Figura 16 – Curve di calibrazione di H₂, CO₂ e CH₄

2.5.10 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:

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

dove H è la produzione cumulata di biogas, λ è il tempo di acclimatazione, P è il potenziale di produzione di biogas, R_m è il tasso massimo di produzione di biogas, t il tempo di digestione, ed e la base neperiana (= 2.718).

3 RISULTATI E DISCUSSIONE

3.1 Digestione in batch a singolo stadio (miscela FORSU + fango aerobico)

3.1.1 Caratterizzazione dei substrati

In Tabella 2 vengono riportate le principali caratteristiche chimiche e fisiche dei materiali (FORSU e fango aerobico) impiegati nelle diverse prove sperimentali.

Tabella 2 – Caratterizzazione dei substrati utilizzati

	TOC (%)	ST (% in peso)	STV (% in peso)	Carboidrati (ppm)	VFA* e etanolo (ppm)
FORSU	7.3	15.8	15.2	34221.1	1050.9
Fango	0.3	1.6	0.9	240.3	145.4
FORSU	6.5	14.3	13.7	41640.6	1058.9
Fango	0.2	1.3	0.7	787.5	127.6
FORSU	8.2	15.5	14.9	43546.6	1001.7
Fango	0.4	1.40	0.74	517.9	118.7

3.1.2 Analisi delle rese di produzione di biogas e dei prodotti del metabolismo

Di seguito vengono riportati gli andamenti della produzione specifica di biogas totale, di H₂ e di CO₂ (rispettivamente Figura 17, Figura 18 e Figura 19) al variare del pH di set-point, ottenuti elaborando mediante l'equazione cinetica di Gompertz i dati derivanti dalle diverse prove. Le produzioni specifiche di biogas totale sono risultate, a pH = 6.0, 6.5 e 7.0, rispettivamente pari a 153, 212 e 235 NI/kg SV_i, mentre le produzioni specifiche di H₂ sono risultate pari rispettivamente a 74, 114 e 140 NI/kg SV_i.

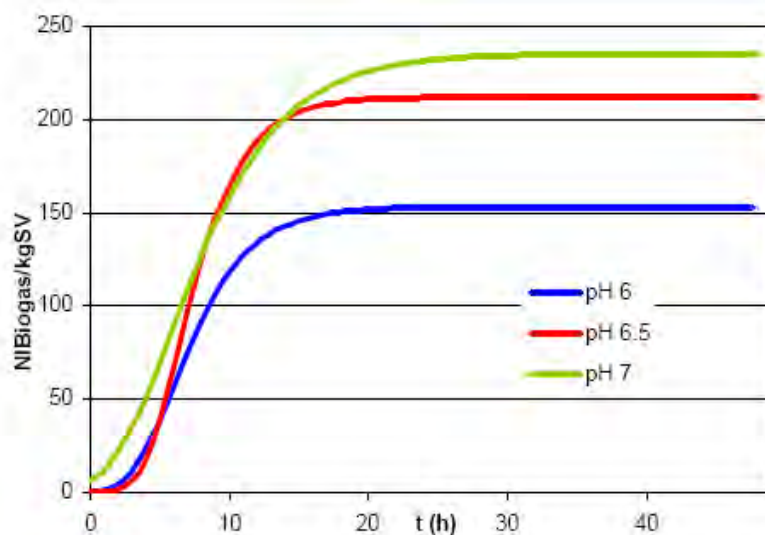


Figura 17 – Andamento della produzione specifica cumulata di biogas totale nelle prove batch in funzione del pH di set-point

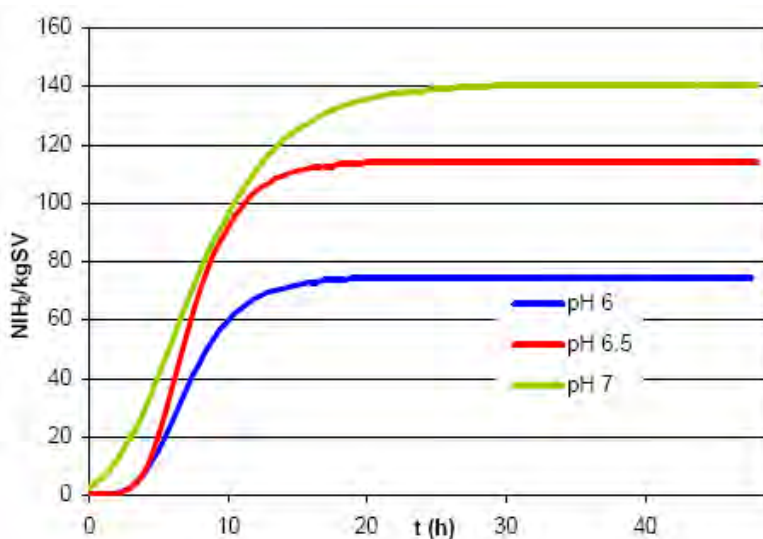


Figura 18 – Andamento della produzione specifica cumulata di H₂ nelle prove batch in funzione del pH di set-point

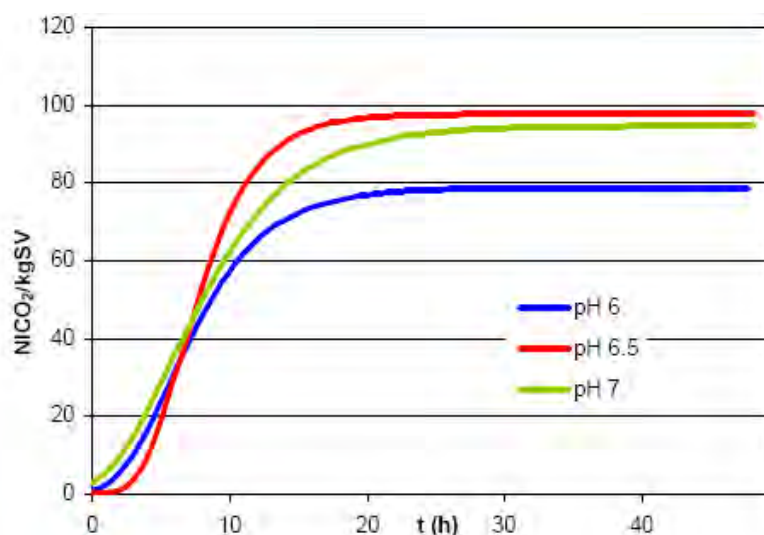


Figura 19 – Andamento della produzione specifica cumulata di CO₂ nelle prove batch in funzione del pH di set-point

I valori dei parametri delle curve di Gompertz relativi al processo di produzione di H₂ sono riportati in Tabella 3. È possibile osservare come il valore ottimale di pH in termini di potenziale di produzione di idrogeno risulta essere pari a 6.5. È opportuno altresì notare come l'utilizzo di un più efficace sistema di agitazione della miscela e l'adozione di accorgimenti atti a migliorare la tenuta dei reattori abbiano consentito di ottenere notevoli vantaggi in termini di riproducibilità e affidabilità delle prove sperimentali effettuate. In particolare, rispetto alle prove condotte negli anni precedenti del progetto, è stato ottenuto un sensibile miglioramento delle rese del processo, con un incremento del 58% della produzione specifica di biogas totale, del 64% della produzione specifica di H₂ e del 79% della velocità massima di produzione dell'H₂, nonché una riduzione del 68% del tempo di acclimatazione della biomassa.

Tabella 3 – Parametri dell'equazione di Gompertz per le prove batch in funzione del pH di set-point

Parametro	Unità di misura	pH = 6.0	pH = 6.5	pH = 7.0
Ps	NI/kg VS _i	74.40	113.99	140.46
Rm	NI/kg VS _i ·h	10.76	17.40	12.22
λ	h	3.63	3.90	1.68

L'esame degli andamenti osservati per VFA ed etanolo (Figura 20, Figura 21 e Figura 22) ha consentito di distinguere due fasi principali che si succedono nel tempo e a cui corrispondono rese differenti di produzione dell'H₂: una prima fase, avente una durata di circa 10 h, nella quale si instaurano tipologie di fermentazione acido-mista e butirrica evidenziate da un apprezzabile incremento della concentrazione di acido acetico e butirrico e di etanolo e in cui si riscontra il tasso massimo di produzione di H₂, seguita da una seconda fase nella quale si assiste ad una fermentazione essenzialmente propionica (prova a pH = 6.0)

o propionica e butirrica (prove a pH = 6.5 e 7.0).

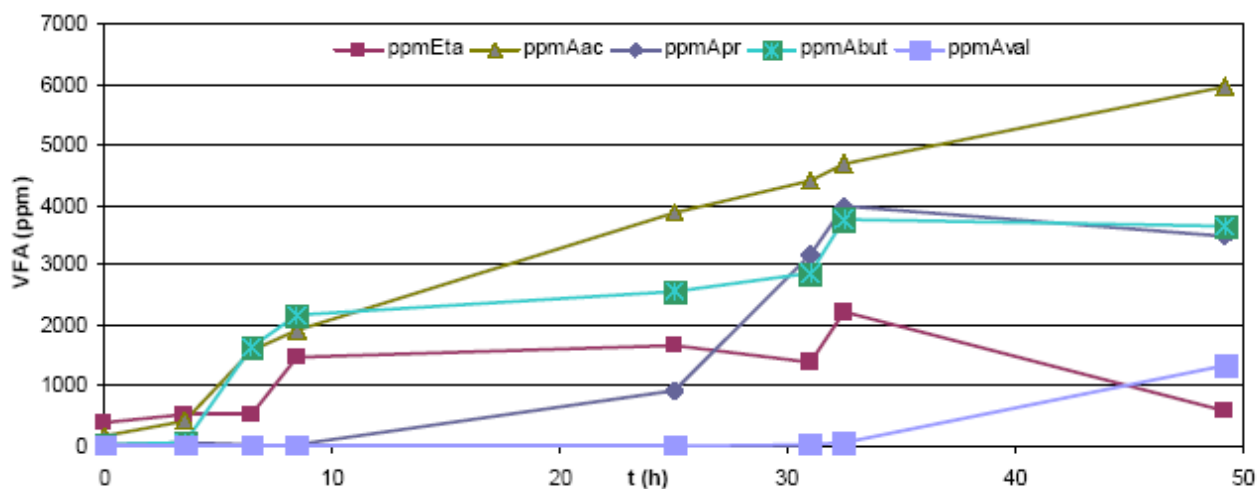


Figura 20 – Andamento dei VFA in funzione del tempo (pH = 6.0)

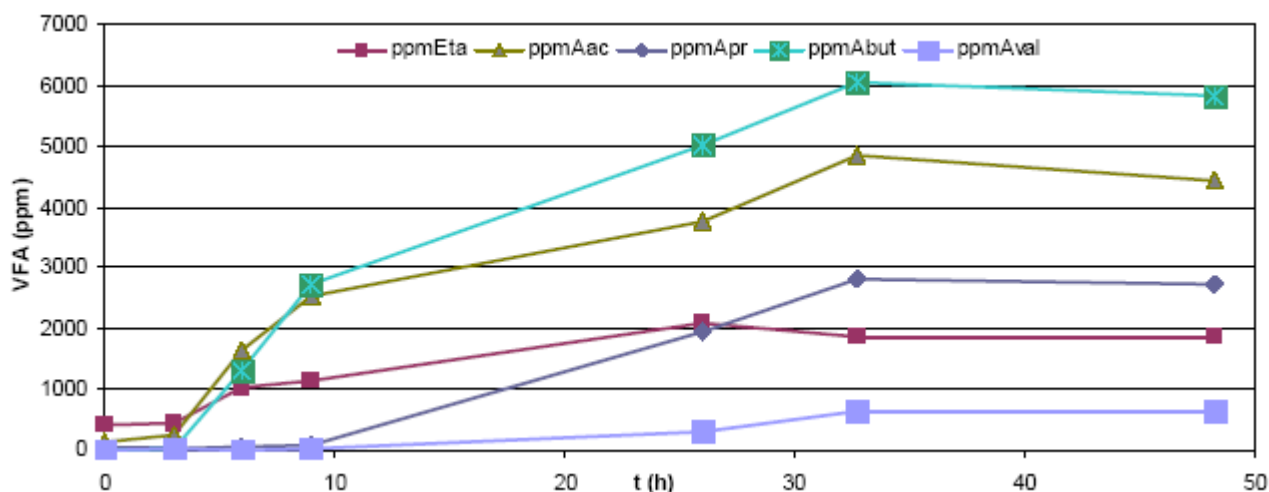


Figura 21 – Andamento dei VFA in funzione del tempo (pH = 6.5)

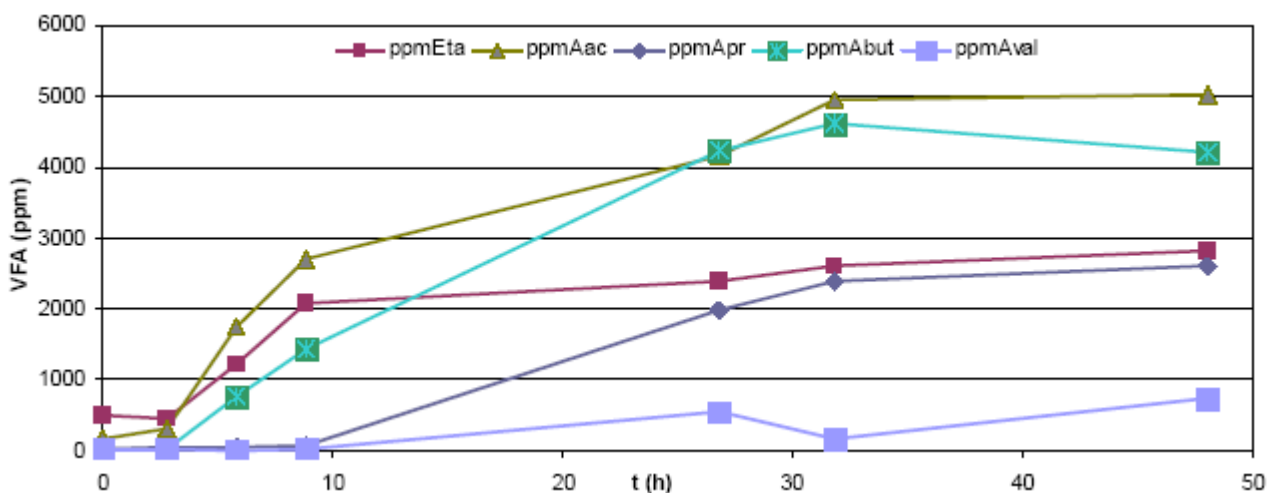


Figura 22 – Andamento dei VFA in funzione del tempo (pH = 7.0)

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 (Figura 23, Figura 24 e Figura 25) consente di valutare in maniera più evidente come la fase di intensa produzione di H_2 corrisponda alla produzione concomitante di acido acetico e butirrico (il primo sempre quantitativamente prevalente rispetto al secondo), mentre alla riduzione delle rese di produzione di H_2 sia associata la formazione di elevate quantità di acido propionico, con ciò indicando una variazione dei percorsi metabolici principali con conseguente modifica dei prodotti del processo.

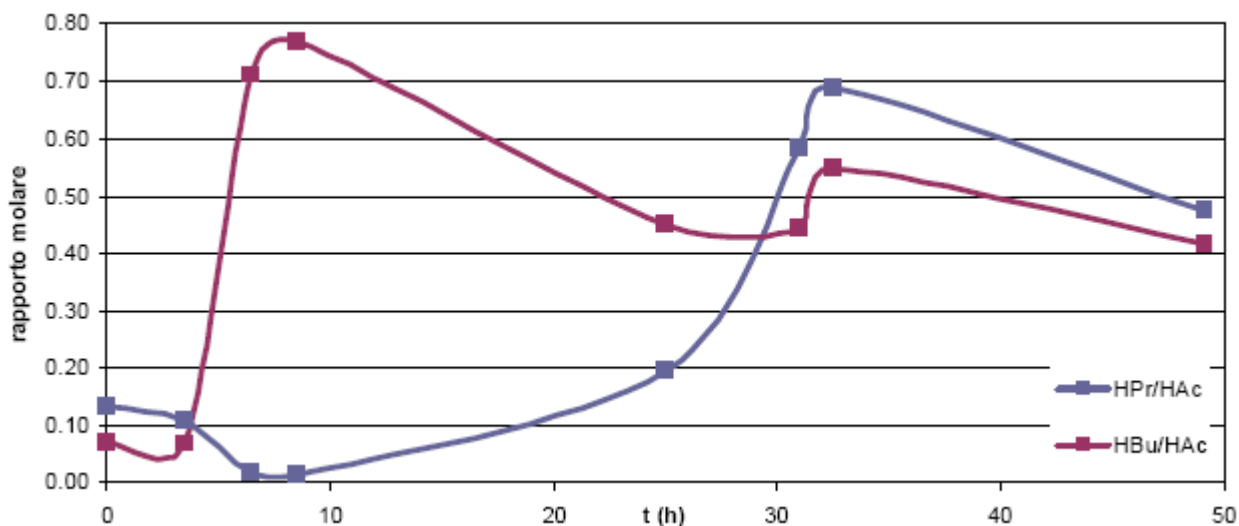


Figura 23 – Andamento dei rapporti HBut/HAc e HPr/HAc in funzione del tempo (pH = 6.0)

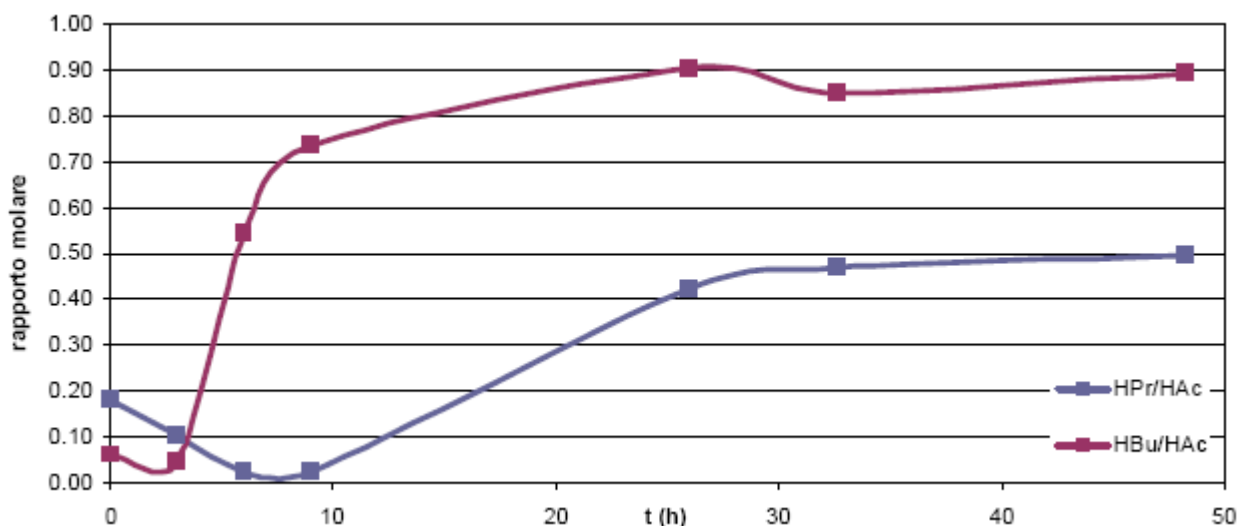


Figura 24 – Andamento dei rapporti HPr/HAc e HBut/HAc in funzione del tempo (pH = 6.5)

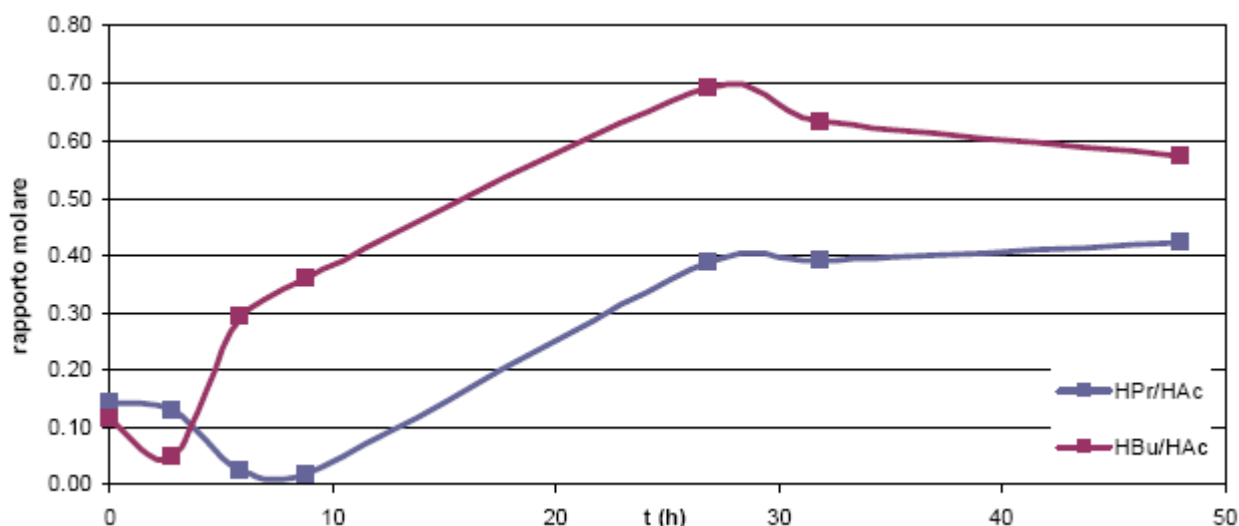


Figura 25 – Andamento dei rapporti HPr/HAc e HBut/HAc in funzione del tempo (pH = 7.0)

Si ritiene che la variazione delle vie metaboliche percorse dalla biomassa, alla quale risulta associata una sensibile riduzione della produzione osservata di H_2 , sia da attribuirsi essenzialmente alla ridotta disponibilità di substrato rapidamente biodegradabile oltre 10 ore circa dall'inizio del processo di digestione. Ciò è testimoniato chiaramente dall'andamento temporale della concentrazione dei carboidrati in soluzione (Figura 26), il quale mostra una rimozione particolarmente spinta (con efficienze di degradazione dell'ordine dell'80% o superiori) durante le prime 8-10 ore del processo, seguita da cinetiche di rimozione sensibilmente più ridotte. L'analisi degli andamenti temporali del TOC totale (Figura 27) e solubile (Figura 28) mostra come, trascorso tale tempo dall'inizio della prova, la cinetica di degradazione della frazione organica risulta notevolmente rallentata, con una successiva notevolmente più blanda diminuzione delle concentrazioni di sostanza organica nella seconda fase del processo rispetto a quanto osservato nella prima fase.

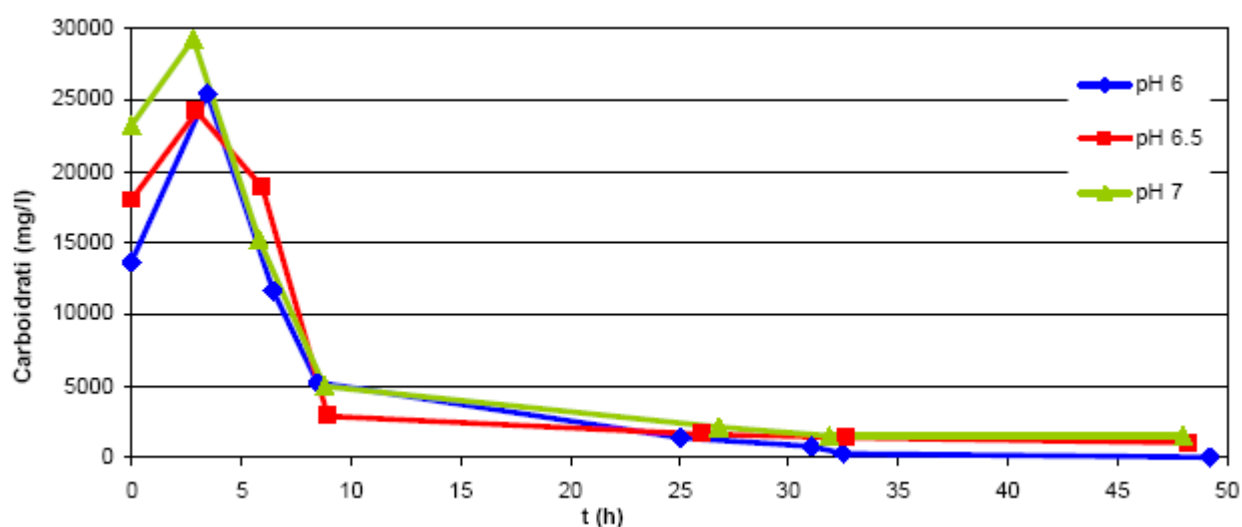


Figura 26 – Andamento della concentrazione dei carboidrati in funzione del tempo

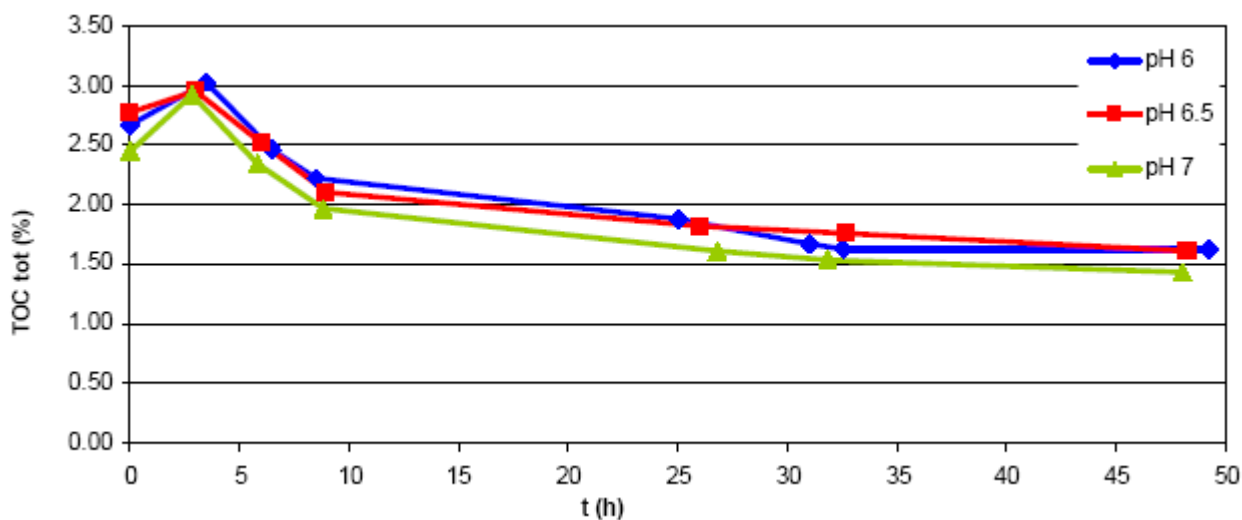


Figura 27 – Andamento della concentrazione di TOC totale in funzione del tempo

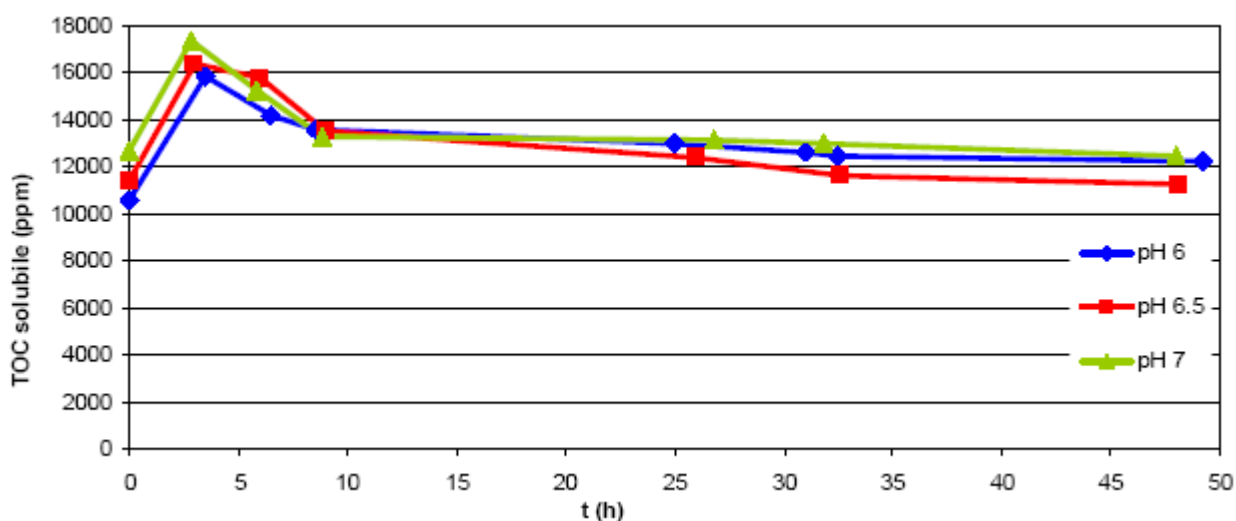


Figura 28 – Andamento della concentrazione di TOC solubile in funzione del tempo

Ulteriori considerazioni sull'evoluzione temporale del processo di degradazione possono essere ottenute per via indiretta osservando la quantità di soluzione titolante aggiunta per controllare il pH ai valori di set-point desiderati. Dall'esame degli andamenti osservati (Figura 29, Figura 30 e Figura 31) si può osservare che l'aggiunta della soluzione titolante viene effettuata in maniera prevalente nelle prime 10 ore del processo, nel corso delle quali si osserva la maggiore produzione di acidi volatili per effetto della degradazione del substrato organico.

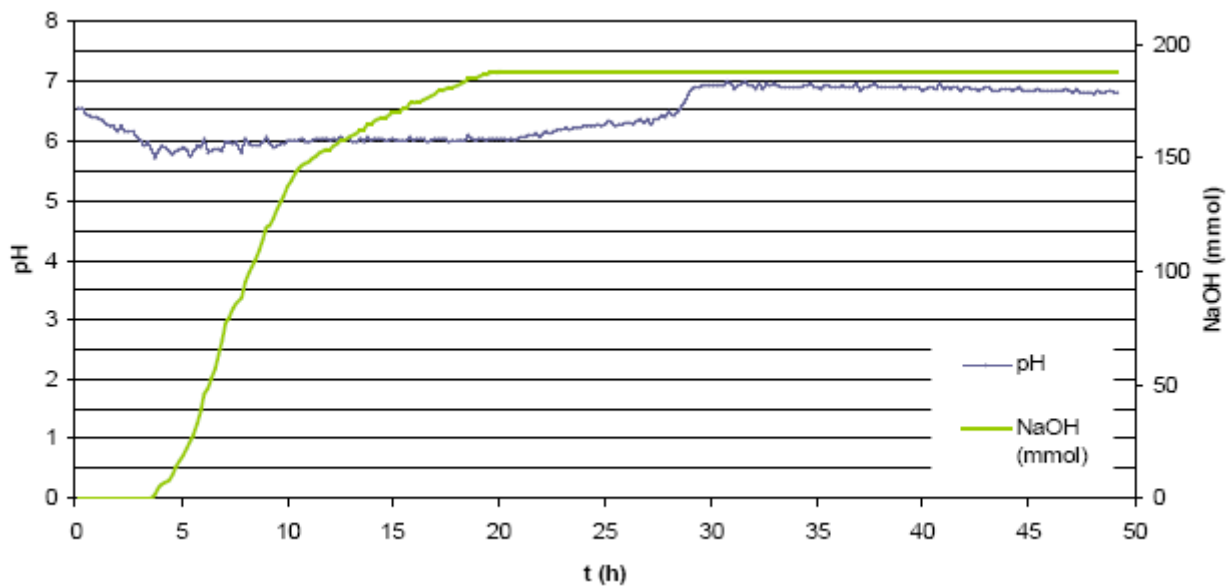


Figura 29 – Andamento temporale del quantitativo di NaOH aggiunto per il controllo del pH (pH = 6.0)

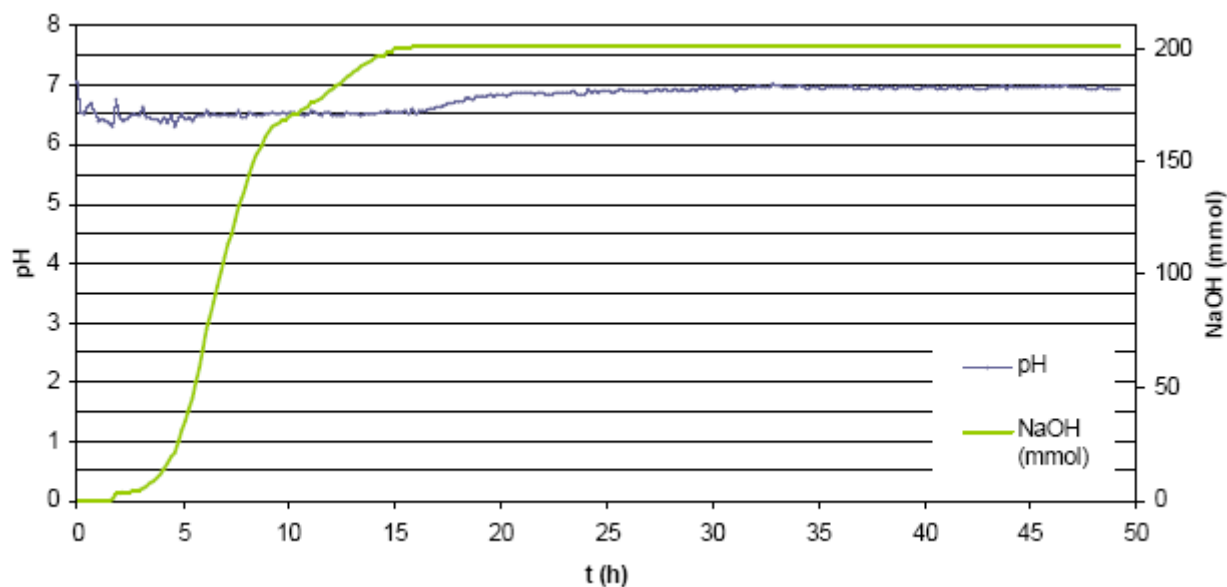


Figura 30 – Andamento temporale del quantitativo di NaOH aggiunto per il controllo del pH (pH = 6.5)

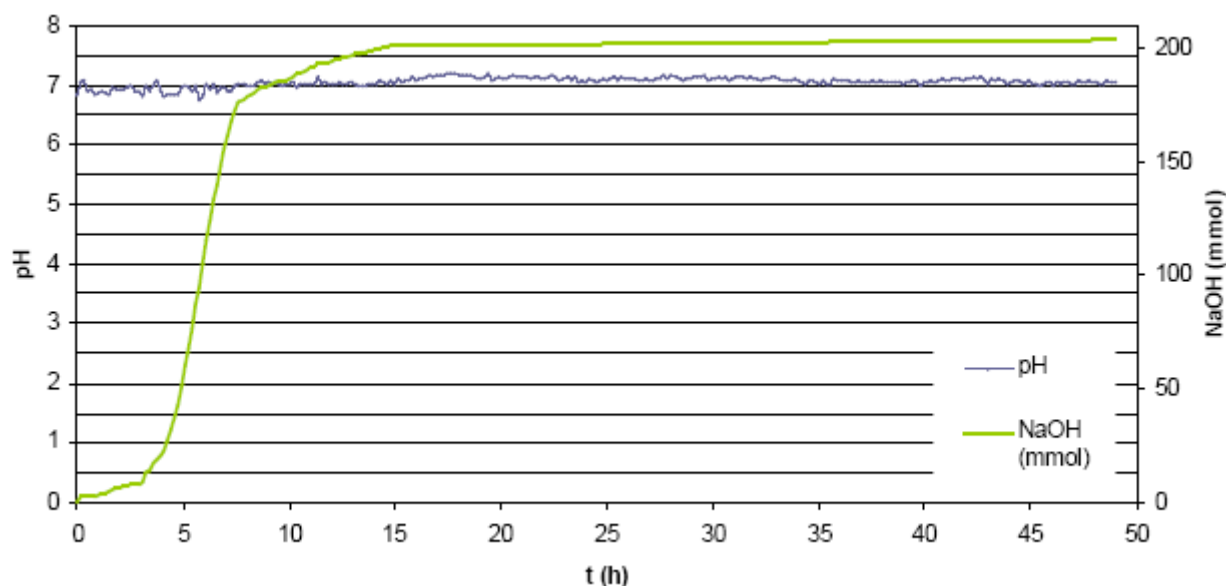


Figura 31 – Andamento temporale del quantitativo di NaOH aggiunto per il controllo del pH (pH = 7.0)

I dati desunti dal sistema automatizzato di misura in continuo del volume di biogas prodotto (Figura 32 e Figura 33; non sono riportati i dati relativi alla prova a pH = 6.5 a causa di un malfunzionamento del sistema), introdotto nel corso dell'ultima fase delle prove sperimentali in batch, indicano una durata della fase di acclimatazione di circa 4-5 ore, nonché la presenza di una fase del processo, tra 5 e 10 ore dall'inizio della prova, in cui la cinetica di produzione del biogas risulta piuttosto rapida; viene inoltre evidenziata la presenza di una fase successiva, caratterizzata da un ulteriore periodo iniziale di latenza di circa 4-5 h, in cui la produzione di biogas riprende sebbene con velocità più ridotte. Come osservato precedentemente, è plausibile che l'esistenza di tali fasi con cinetiche differenti nel corso del processo di digestione sia correlata alle diverse caratteristiche dei componenti del substrato che vengono idrolizzati dalla biomassa.

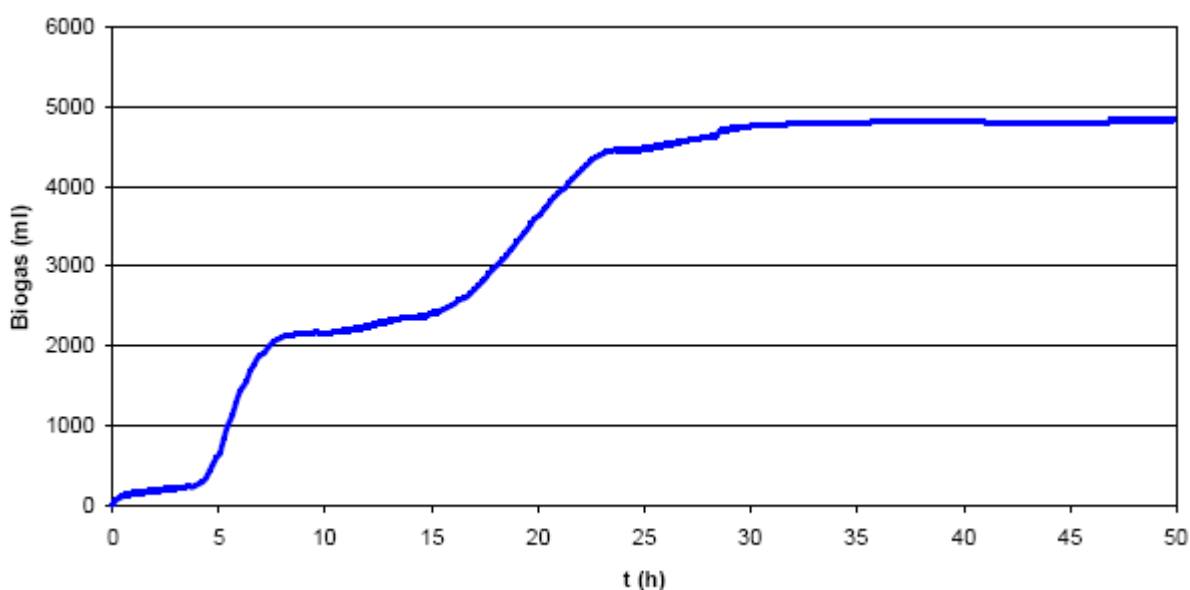


Figura 32 – Andamento temporale del volume di biogas totale prodotto desunto dal sistema di misura

automatizzato (pH = 6.0)

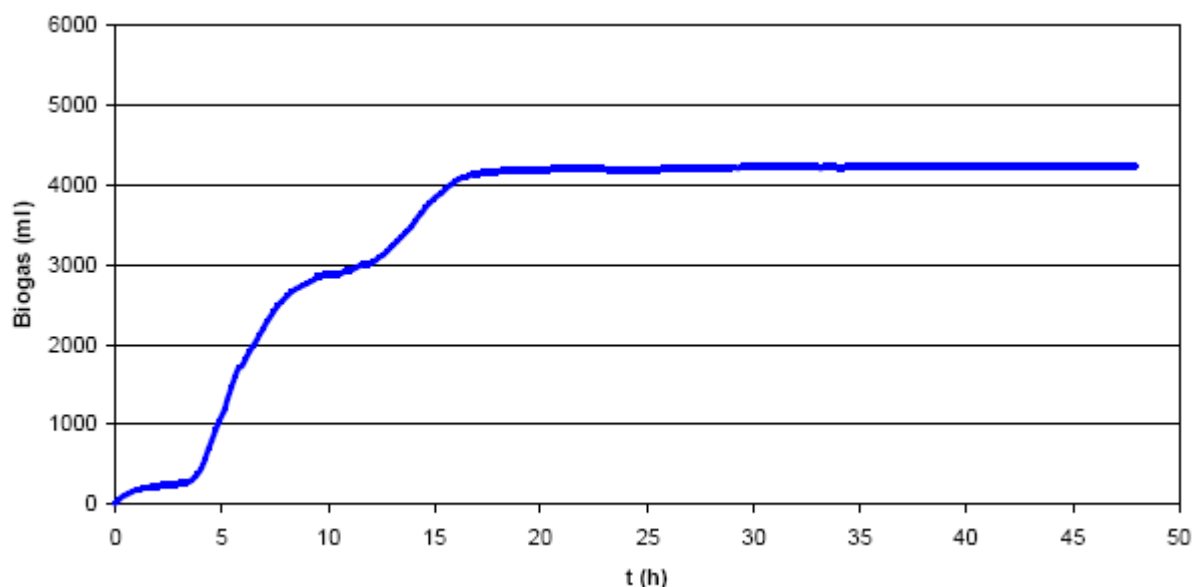


Figura 33 – Andamento temporale del volume di biogas totale prodotto desunto dal sistema di misura automatizzato (pH = 7.0)

3.1.3 Bilanci di materia

Di seguito (Tabella 4) viene riportato il bilancio di massa del carbonio organico eseguito per ciascuna prova sperimentale. Dalla tabella si evince che, ancorché contenuta, vi è una percentuale di carbonio degradato di cui non è stato possibile comprendere il destino. Si rileva che gli scarti osservati possano essere dovuti all'incertezza delle determinazioni analitiche effettuate per la misura della composizione del biogas prodotto e la concentrazione di TOC.

Tabella 4 – Bilancio di massa del carbonio al termine delle prove di digestione (C_i : massa di C in ingresso; C_{res} : massa di C residuo; C_{rim} : massa di C rimosso; Δ_{in-out} : scarto tra ingresso e uscita)

	C_i (g)	CO_2 (g)	C_{res} (g)	C_{rim} (g)	Δ_{in-out} (%)
pH = 6.0 (repl. 1)	13.68	1.59	10.64	3.03	2.15
pH = 6.5 (repl. 1)	13.82	2.04	12.05	1.77	-8.84
pH = 6.5 (repl. 2)	13.82	1.45	12.56	1.25	-7.78
pH = 7.0 (repl. 1)	12.24	1.60	11.78	0.46	-16.19
pH = 7.0 (repl. 2)	12.24	0.68	10.97	1.27	-2.48

Dall'analisi della distribuzione del carbonio solubile al termine di ciascuna prova si può osservare che i costituenti solubili analizzati costituiscono solo una quota parte (variabile tra il 20 e il 67% in massa) del carbonio solubile presente nel digestato, indicando l'esistenza di ulteriori metaboliti che non sono stati

oggetto di misurazione diretta nel corso della presente sperimentazione. Si ritiene che tali metaboliti potrebbero essere costituiti da acidi organici ad elevato peso molecolare quali l'acido lattico, ovvero ad alcoli di composizione più complessa dell'etanolo, quali propanolo e butanolo, la cui presenza può essere riscontrata nel digestato da processi anaerobici del tipo di quello indagato.

Tabella 5 – Distribuzione del carbonio organico solubile al termine delle prove di digestione

	C_{res} (g)	VFA + etanolo (g C)	VFA + etanolo (% C solubile)
pH = 6.0 (repl. 1)	8.11	3.60	44.5
pH = 6.5 (repl. 1)	8.02	5.47	68.2
pH = 6.5 (repl. 2)	8.71	3.23	37.1
pH = 7.0 (repl. 1)	8.90	5.43	61.0
pH = 7.0 (repl. 2)	9.85	3.71	37.7

3.2 Digestione in batch a doppio stadio (miscela FORSU + fango aerobico)

3.2.1 Caratterizzazione dei substrati

I risultati della caratterizzazione analitica dei substrati e delle miscele alimentate al secondo stadio del processo di digestione anaerobica sono riportati in Tabella 6 e in Tabella 7.

Tabella 6 – Caratterizzazione dei substrati utilizzati nelle prove di digestione anaerobica in batch a doppio stadio

Parametro	FORSU	Fango Aerobico	Digestato	Fango Anaerobico ispessito
TOC(%)	8.35	0.10	1.66	0.17
ST(% in peso)	17.03	0.78	4.89	0.88
STV(% in peso)	16.49	0.60	2.79	0.63
VFA* e etanolo(ppm)	565.88	40.49	10015.39	20.81
COD t.q.(mg O₂/l)	177600	-	56700	10750
COD filtrato(mg O₂/l)	-	-	32900	<50
TKN t.q.(mg N/l)	>1 g/l	-	1.2	690
N-NH₃ t.q.(mg N-NH₃/l)	50	40	276	80
N-NH₃ filtrato (mg N-NH₃/l)	-	-	276	120
ALK filtrato (mg CaCO₃/l)	-	-	10600	-

Tabella 7 – Caratterizzazione delle miscele utilizzate nelle prove di digestione anaerobica in batch a doppio stadio

Parametro	T ₀	T ₀ (1:1)	T ₀ (1:5)	T ₀ (1:10)
TOC(%)	3.39	0.96	0.42	0.41
ST(% in peso)	5.65	2.84	1.54	1.23
STV(% in peso)	5.34	1.75	0.97	0.81
VFA* e etanolo(ppm)	1023.25	6216.59	2609.45	1245.19
COD t.q.(mg O ₂ /l)	119400	32000	21250	16240
COD filtrato(mg O ₂ /l)	30400	14900	5450	2950
TKN t.q.(mg N/l)	1890	960	730	>500
N-NH ₃ t.q.(mg N-NH ₃ /l)	68	236	-	72
N-NH ₃ filtrato (mg N-NH ₃ /l)	56	240	188	152
ALK filtrato (mg CaCO ₃ /l)	2550	7150	4250	2950

3.2.2 Analisi delle rese di produzione di biogas e dei prodotti del metabolismo

Per quanto attiene al primo stadio del processo (fase di acetogenesi e produzione di H₂) sono di seguito riportati gli andamenti temporali della produzione specifica di biogas totale, di H₂ e di CO₂ (rispettivamente Figura 34, Figura 35 e Figura 36), ottenuti elaborando mediante l'equazione cinetica di Gompertz i dati sperimentali. Le produzioni specifiche di biogas totale, di H₂ e CO₂ sono risultate pari rispettivamente a 113, 99 e 14 NI/kg SV_i.

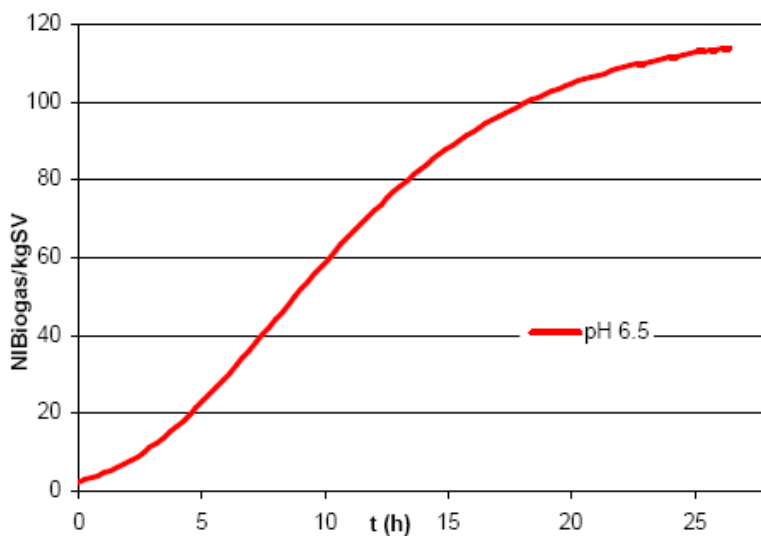


Figura 34 – Andamento della produzione specifica cumulata di biogas totale nelle prove batch a doppio stadio (stadio di idrogenogenesi)

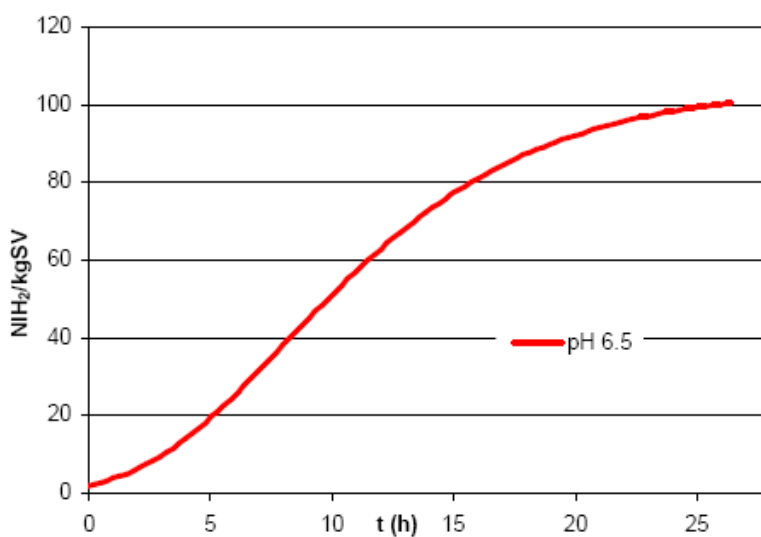


Figura 35 – Andamento della produzione specifica cumulata di H₂ nelle prove batch a doppio stadio (stadio di idrogenogenesi)

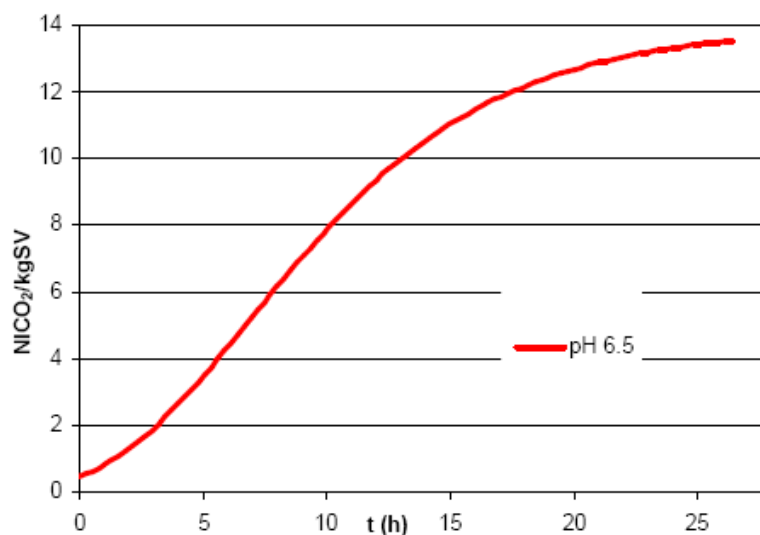


Figura 36 – Andamento della produzione specifica cumulata di CO₂ nelle prove batch a doppio stadio (stadio di idrogenogenesi)

In Tabella 8 sono sintetizzati i valori dei parametri relativi all'equazione di Gompertz relativa al processo di produzione di H₂.

Tabella 8 – Parametri dell'equazione di Gompertz per le prove batch a doppio stadio (stadio di idrogenogenesi)

Parametro	Unità di misura	Valore
Ps	NI/kg VS _i	104.9
Rm	NI/kg VS _i ·h	6.60
λ	h	2.26

Per quanto attiene invece alla fase di metanogenesi, vengono di seguito riportati (cfr. grafici da Figura 37 a Figura 45) gli andamenti della produzione specifica di biogas totale, di CH₄ e di CO₂ relativi ai diversi rapporti inoculo/substrato, ottenuti anche in questo caso elaborando mediante l'equazione cinetica di Gompertz i dati sperimentali. È possibile osservare che, mentre nella prova caratterizzata da un rapporto in peso substrato/inoculo pari a 1:1 il processo non si sia sviluppato in maniera soddisfacente, per le restanti prove siano state ottenute elevate rese di produzione di CH₄, con valori tra loro confrontabili dell'ordine di 550 NI/kg VS_i. La differenza nell'evoluzione del processo al variare del rapporto substrato/inoculo è consistita essenzialmente nella durata complessiva del processo di metanogenesi, che è risultata pari a circa 10 giorni nel caso di rapporto substrato/inoculo = 1:10 e circa doppia nel caso di rapporto substrato/inoculo = 1:5. Ciò ha evidentemente importanti implicazioni nei riguardi del trasferimento in piena scala del processo, riflettendosi direttamente sul tempo di residenza idraulica da assegnare al reattore di digestione relativo al secondo stadio del processo.

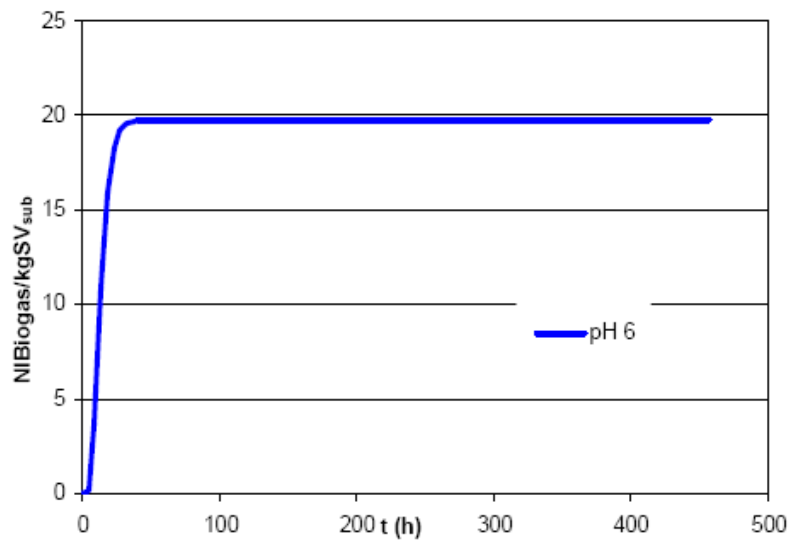


Figura 37 – Andamento della produzione specifica cumulata di biogas totale nelle prove batch a doppio stadio (stadio di metanogenesi, rapporto substrato/inoculo = 1:1)

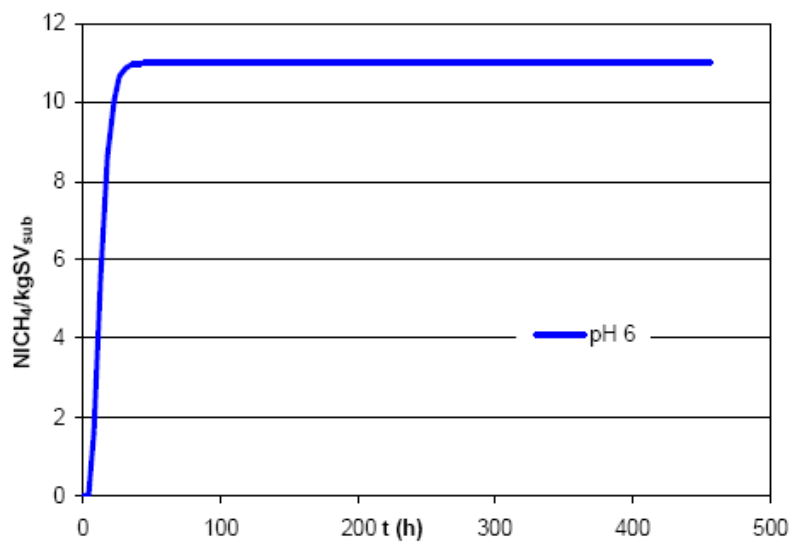


Figura 38 – Andamento della produzione specifica cumulata di CH₄ nelle prove batch a doppio stadio (stadio di metanogenesi, rapporto substrato/inoculo = 1:1)

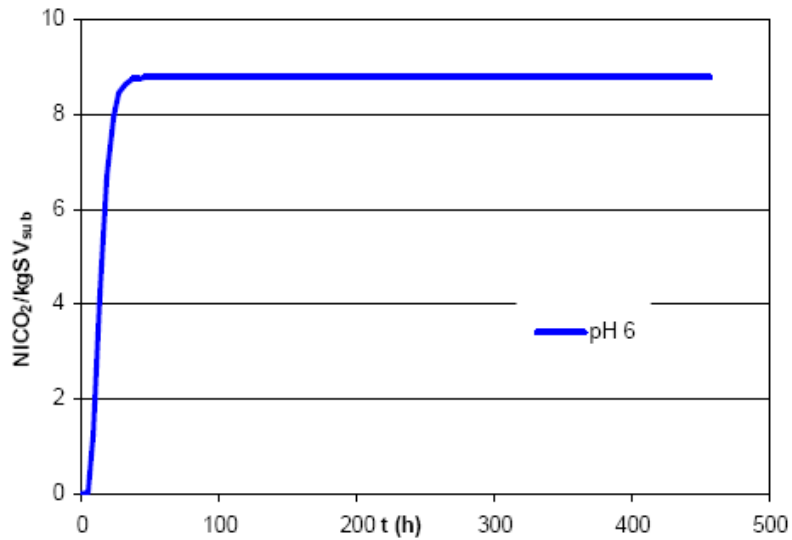


Figura 39 – Andamento della produzione specifica cumulata di CO₂ nelle prove batch a doppio stadio (stadio di metanogenesi, rapporto substrato/inoculo = 1:1)

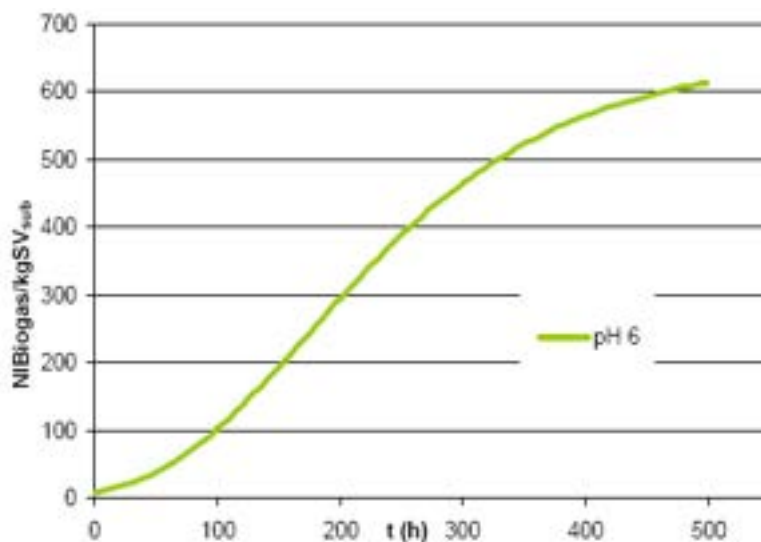


Figura 40 – Andamento della produzione specifica cumulata di biogas totale nelle prove batch a doppio stadio (stadio di metanogenesi, rapporto substrato/inoculo = 1:5)

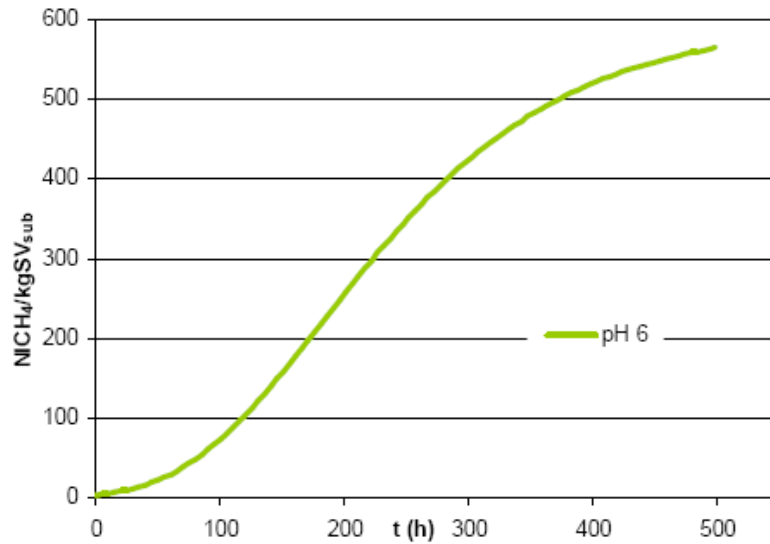


Figura 41 – Andamento della produzione specifica cumulata di CH₄ nelle prove batch a doppio stadio (stadio di metanogenesi, rapporto substrato/inoculo = 1:5)

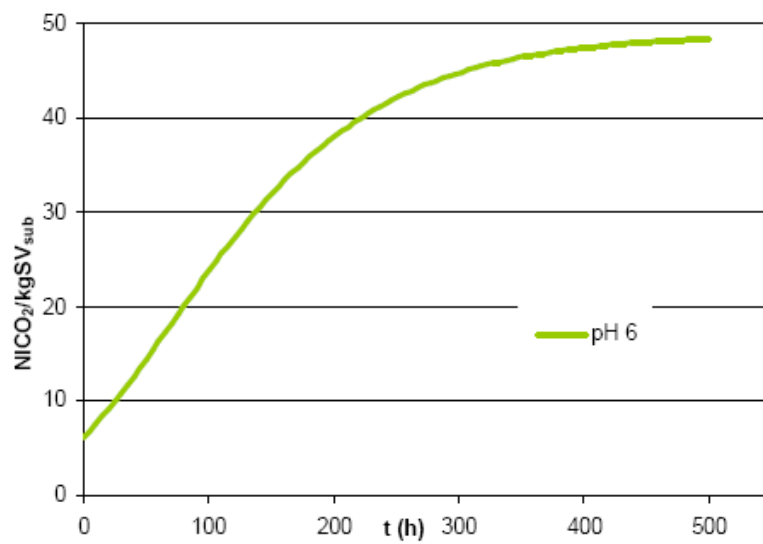


Figura 42 – Andamento della produzione specifica cumulata di CO₂ nelle prove batch a doppio stadio (stadio di metanogenesi, rapporto substrato/inoculo = 1:5)

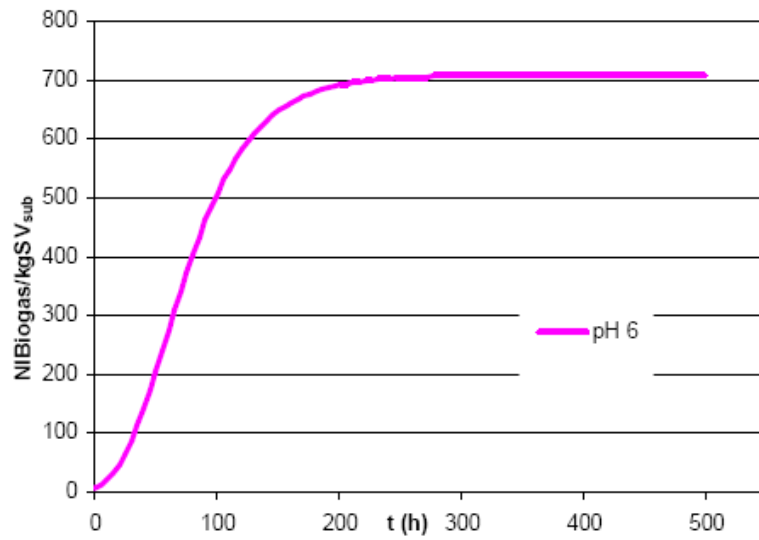


Figura 43 – Andamento della produzione specifica cumulata di biogas totale nelle prove batch a doppio stadio (stadio di metanogenesi, rapporto substrato/inoculo = 1:10)

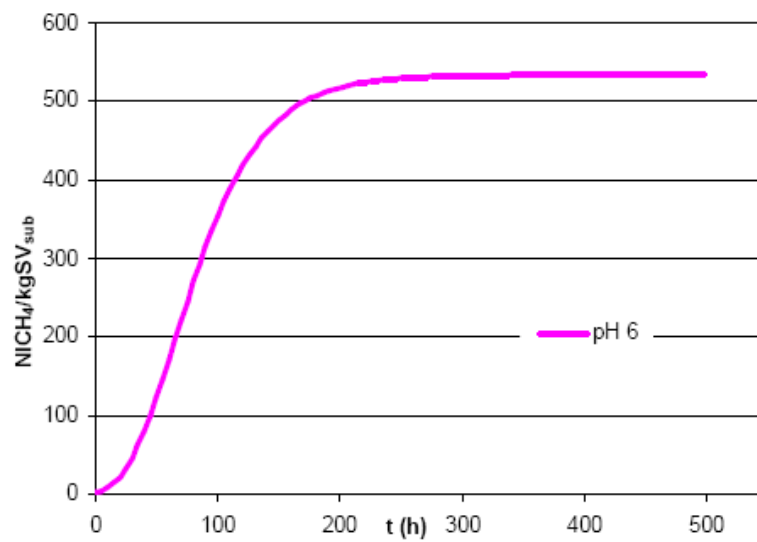


Figura 44 – Andamento della produzione specifica cumulata di CH₄ nelle prove batch a doppio stadio (stadio di metanogenesi, rapporto substrato/inoculo = 1:10)

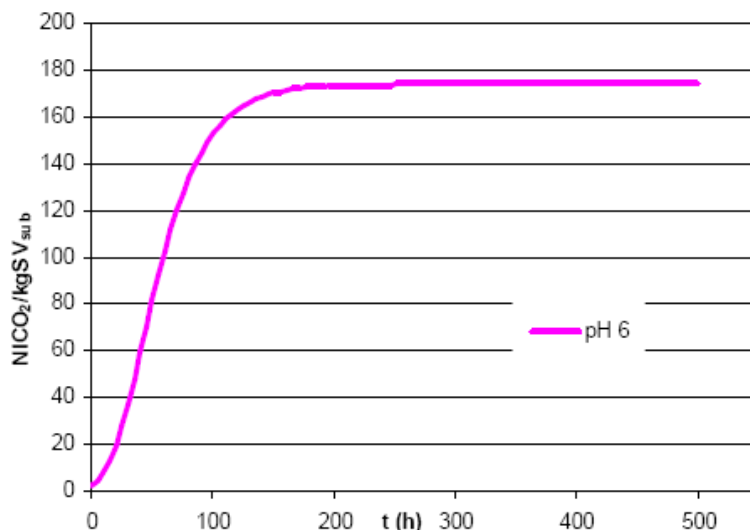


Figura 45 – Andamento della produzione specifica cumulata di CO₂ nelle prove batch a doppio stadio (stadio di metanogenesi, rapporto substrato/inoculo = 1:10)

L'andamento dei prodotti solubili del processo (VFA ed etanolo) ha fornito utili indicazioni circa l'evoluzione del processo di metanogenesi al variare del rapporto substrato/inoculo.

Nel caso del processo condotto con rapporto substrato/inoculo pari a 1:1 (Figura 46), le concentrazioni di acido acetico, butirrico e propionico sono risultate crescenti nel tempo nella fase iniziale della prova; la produzione di CH₄ è risultata limitata presumibilmente a causa della ridotta presenza di biomassa metanigena acclimatata e alle elevate concentrazioni di Na presenti nella miscela alimentata (dovute al dosaggio di soluzione titolante nel primo stadio del processo), che possono aver avuto un effetto inibente nei confronti del processo anaerobico.

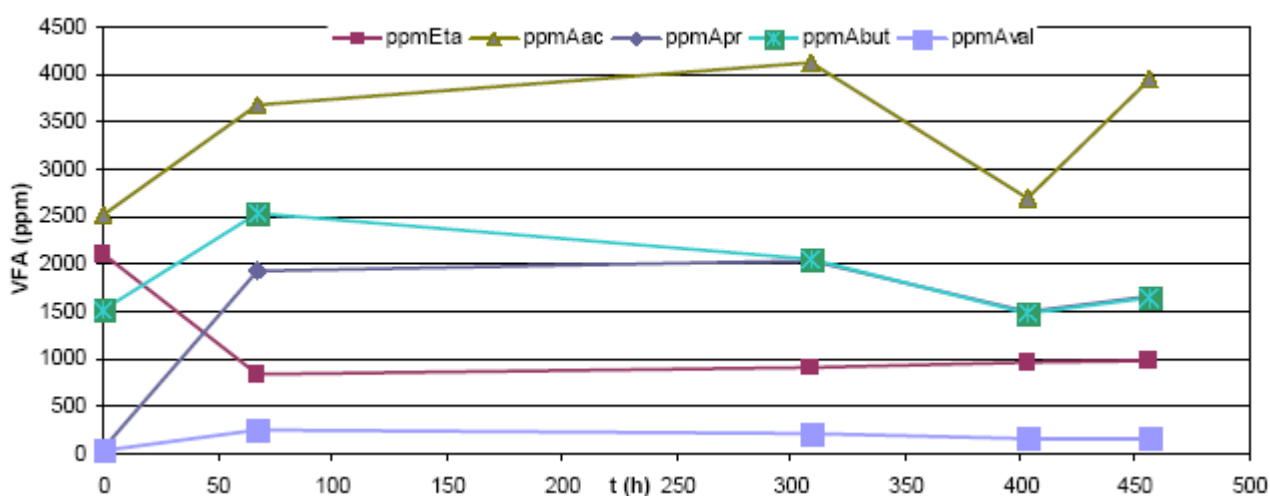


Figura 46 – Andamento della concentrazione di prodotti solubili (VFA ed etanolo) nelle prove batch a doppio stadio (stadio di metanogenesi, rapporto substrato/inoculo = 1:1)

Nel caso della prova condotta con rapporto substrato/inoculo pari a 1:5 si osserva un'ulteriore produzione di acidi organici (principalmente acido acetico) entro 6 giorni circa dall'inizio della prova, periodo oltre il quale si è osservata una loro generale diminuzione, con associata produzione di biogas caratterizzato da contenuti di CH_4 dell'ordine del 75-95% in volume.

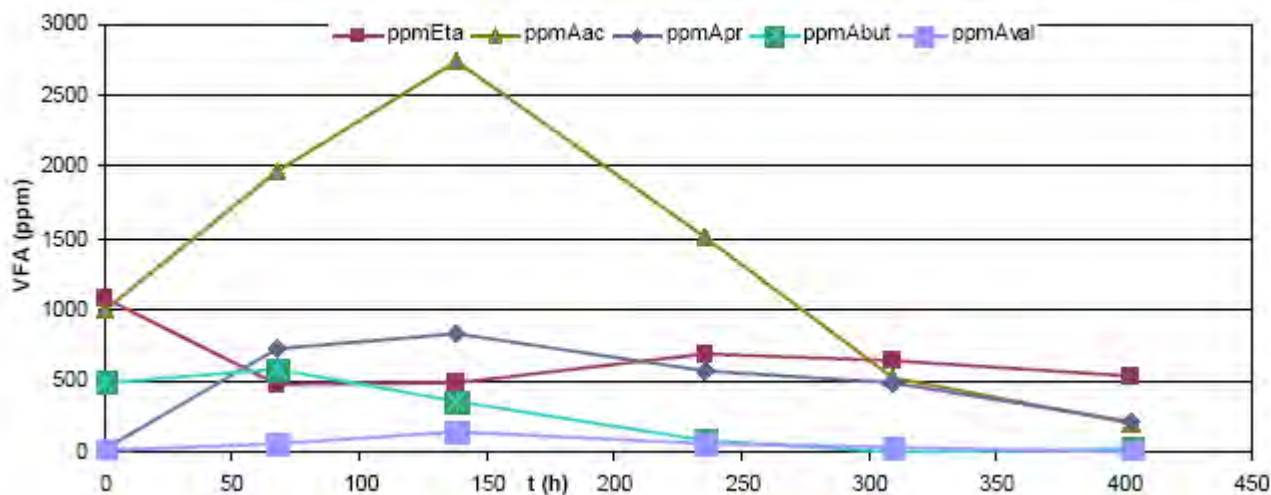


Figura 47 – Andamento della concentrazione di prodotti solubili (VFA ed etanolo) nelle prove batch a doppio stadio (stadio di metanogenesi, rapporto substrato/inoculo = 1:5)

Nel caso della prova condotta con rapporto substrato/inoculo pari a 1:10, la produzione di acidi organici e alcoli (essenzialmente etanolo e acido acetico) è risultata limitata ai primi 2.5-3 giorni del processo. La produzione specifica di biogas è risultata confrontabile con quella della prova condotta con rapporto substrato/inoculo pari a 1:5, con contenuti di CH_4 nel biogas compresi tra il 64 e il 90% in volume.

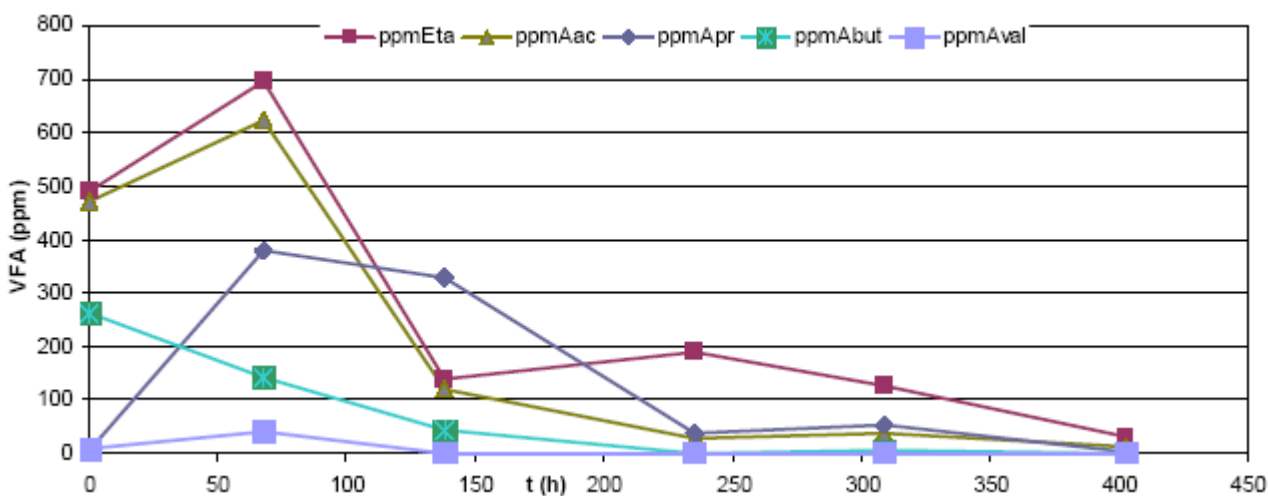


Figura 48 – Andamento della concentrazione di prodotti solubili (VFA ed etanolo) nelle prove batch a doppio stadio (stadio di metanogenesi, rapporto substrato/inoculo = 1:10)

3.2.3 Considerazioni energetiche

La resa energetica del processo a due stadi può essere valutata sulla base delle rese specifiche di produzione di biogas ricavate dalle prove sperimentali descritte nei paragrafi precedenti.

Si è a tal fine ipotizzato di fare riferimento ad un impianto di digestione anaerobica a doppio stadio (idrogenogenesi + metanogenesi) alimentato con una quantità specifica di FORSU pari a 1 t. Sulla base dei risultati delle prove di idrogenogenesi, da tale quantità deriva una produzione di 2.16 t di digestato.

Assumendo, nell'ipotesi di combustione diretta del biogas, valori del potere calorifico dell' H_2 e del CH_4 pari rispettivamente a 12.742 MJ/Nm^3 (3.54 kWh/Nm^3) e 35.16 MJ/Nm^3 (9.77 kWh/Nm^3), si ottengono le rese energetiche riportate in per ciascuna fase del processo nelle diverse condizioni operative indagate.

Tabella 9 – Valutazione delle rese energetiche del processo di digestione a doppio stadio

	$\text{Nm}^3 \text{ H}_2$	$\text{Nm}^3 \text{ CH}_4$	MJ/t FORSU	kWh/t FORSU
Fase 1	12	-	150	42
Fase 2 (1:5)	-	33	1174	326
Fase 2 (1:10)	-	32	1129	314
Fase 1+Fase 2 (1:5)	-	-	1324	368
Fase 1+Fase 2 (1:10)	-	-	1279	356

3.3 Digestione in batch a singolo stadio con sistema accoppiato di bio-elettro-idrogenogenesi (miscela FORSU + fango aerobico)

In Figura 49 e in Figura 50 vengono mostrati, rispettivamente, il valore massimo cumulato e l'evoluzione della produzione specifica di biogas e H_2 al variare delle condizioni di processo.

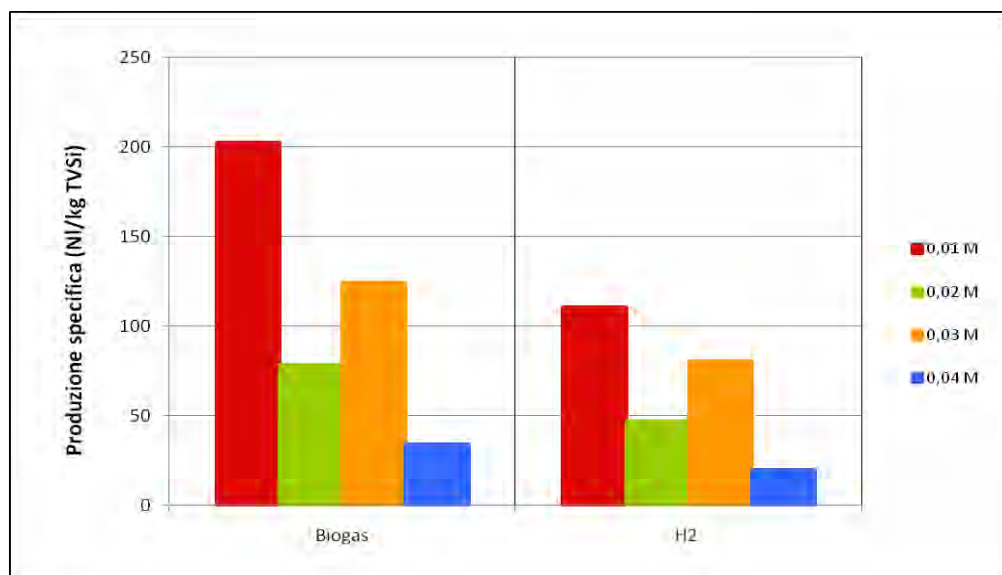


Figura 49 – Produzione specifica di biogas e di idrogeno al variare delle caratteristiche della soluzione anodica

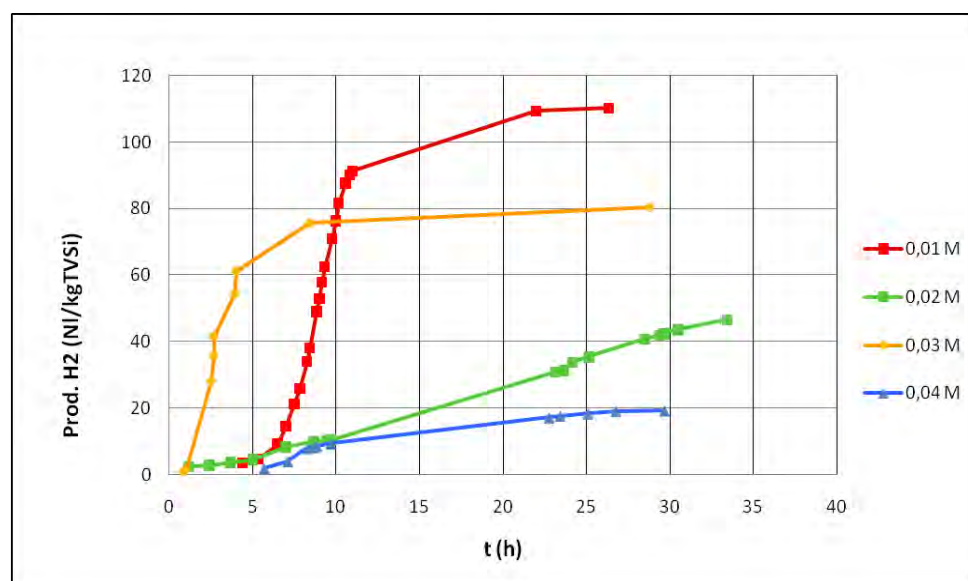


Figura 50 – Evoluzione della produzione specifica di idrogeno al variare delle caratteristiche della soluzione anodica

Dai risultati ottenuti si può osservare che la concentrazione ottimale di NaOH nella soluzione anodica risulti pari a 0.01 M, e che il valore minimo si ottiene invece in corrispondenza del valore massimo di concentrazione (0.04 M). Oltre che sulle rese cumulative, la concentrazione della soluzione anodica appare influenzare altresì la cinetica dei processi metabolici; in particolare, la interpolazione delle osservazioni sperimentali di Figura 50 mediante l'impiego della equazione di Gompertz modificata, ha consentito di derivare i valori dei parametri cinetici (cfr. Tabella 10) dai quali è possibile osservare come il tempo di acclimatazione risulti di circa 7 ore nel caso della prova condotta ad una concentrazione di 0.01 M e soltanto di 1 ora nel caso di concentrazione 0.03 M, mentre il tasso di produzione dell'H₂ risulti

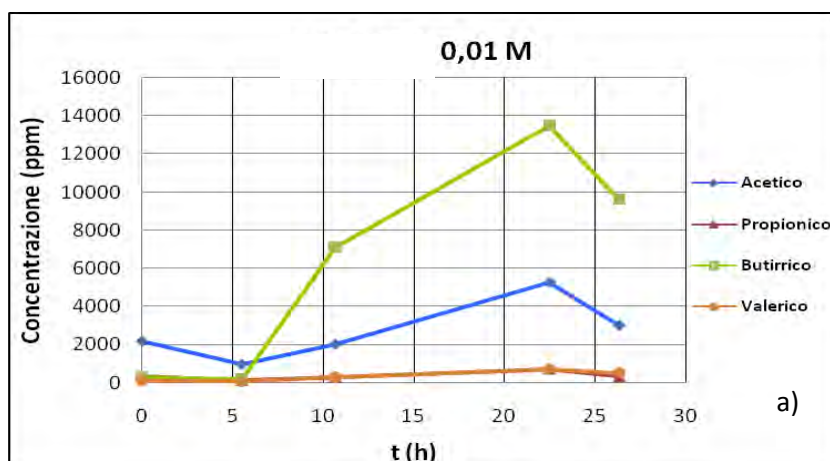
confrontabile per le prove a concentrazione 0.01 e 0.03 M, rispettivamente. Per concentrazioni della soluzione anodica pari a 0.02 e 0.04 M, do contro, si osserva sia una riduzione significativa dei valori massimi di produzione sia un rallentamento delle cinetiche di reazione, ciò ad indicare una minore attività della comunità microbica e un effetto di rallentamento delle cinetiche delle reazioni di idrogenogenesi.

Tabella 10 – Parametri cinetici dell'equazione di Gompertz modificata (prove di B-E-I)

	Concentrazione Na(OH) in soluzione anodica			
	0.01 M	0.02 M	0.03 M	0.04 M
Ps (NI/kg VSi)	111.30	71.27	77.88	18.42
Rm (NI//kg VSi/h)	24.88	1.70	23.60	2.12
λ (h)	6.78	4.33	1.16	4.91

L'analisi della evoluzione della concentrazione di acidi grassi volatili (cfr. Figura 51 e Figura 52) ha consentito di verificare che nelle diverse prove eseguite si è attivata una fermentazione di tipo acetico-butirrica, con le più elevate concentrazioni di acido butirrico ottenute in corrispondenza della prova condotta a concentrazione di NaOH pari a 0.01 N, ciò a conferma del contributo di tipo biochimico alla quantità di H₂ che si ottiene anche in configurazione B-E-I. Tale risultato conferma peraltro quanto noto dalla letteratura, ovverosia che laddove risulta favorita la fermentazione butirrica si ottiene la maggiore produzione di H₂.

In tutti i casi analizzati, risulta di contro trascurabile la presenza di acido valerico.



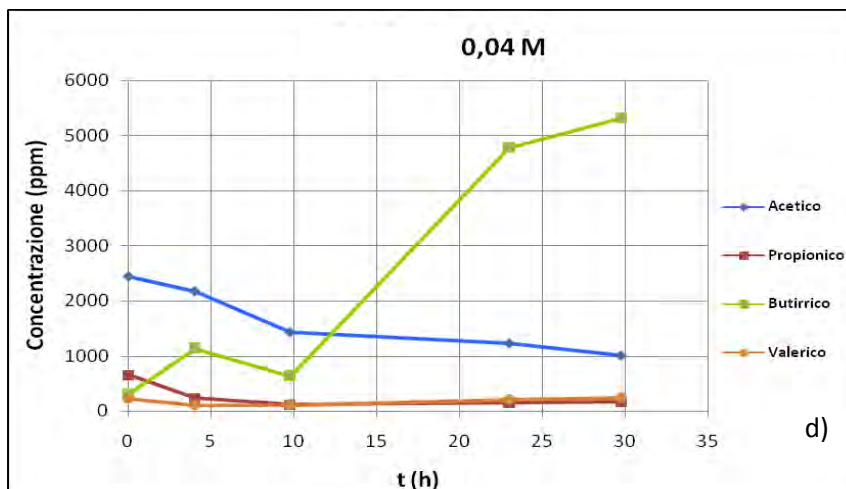
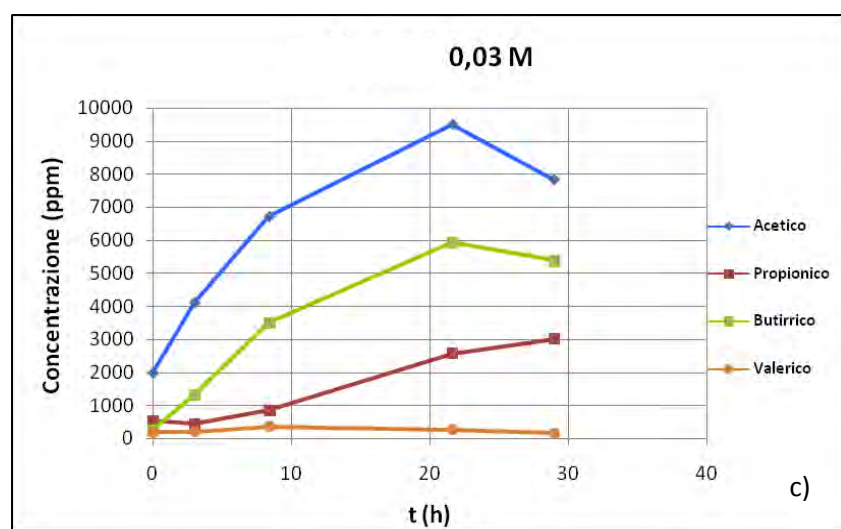
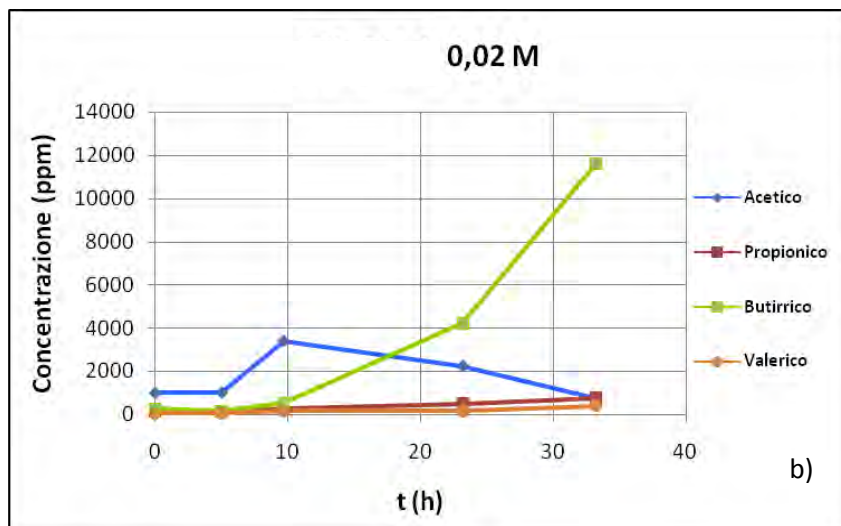


Figura 51 – Evoluzione della concentrazione di acidi grassi volatili al variare delle caratteristiche della soluzione anodica (prove batch di B-E-I)

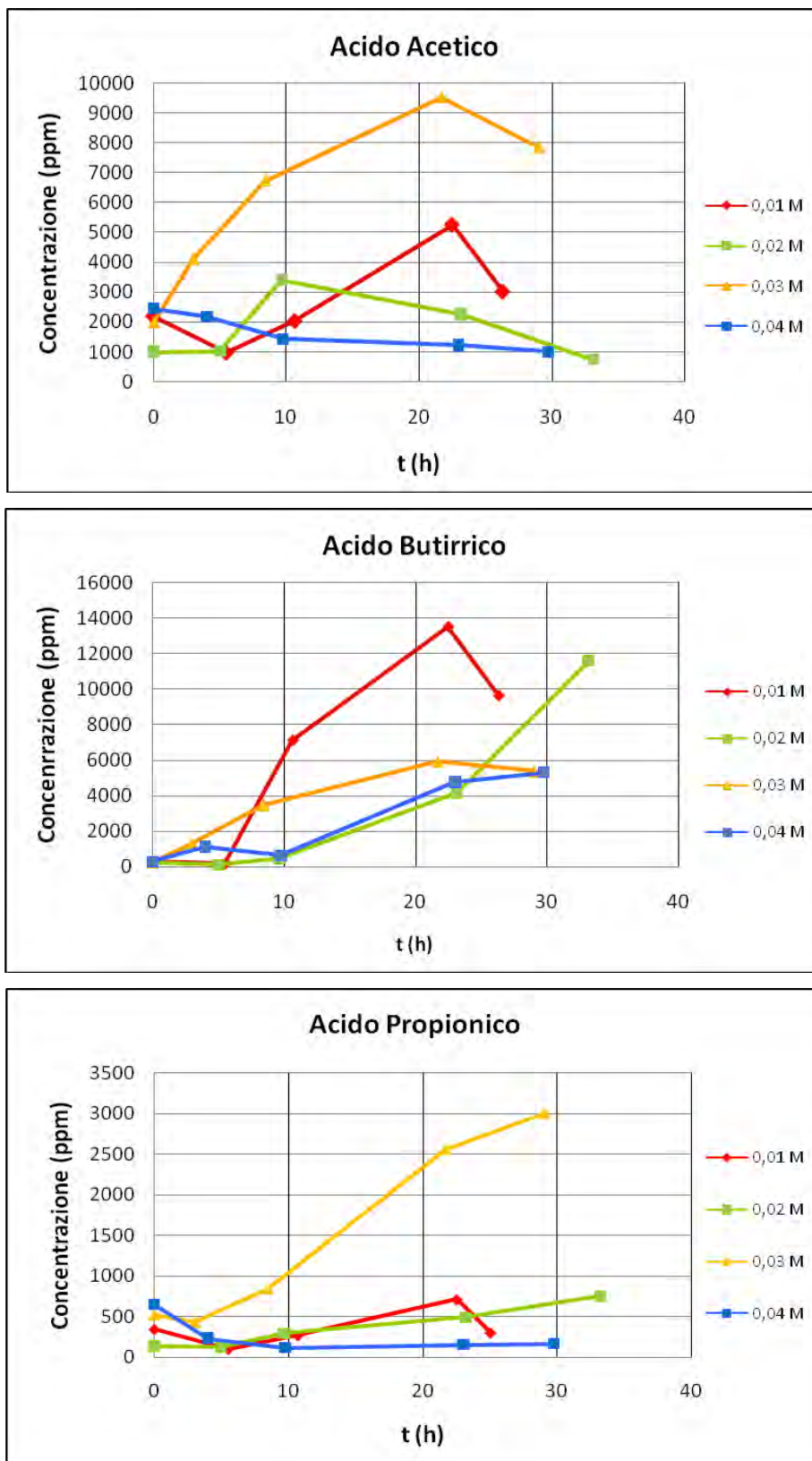


Figura 52 – Evoluzione dei singoli acidi grassi volatili al variare delle caratteristiche della soluzione anodica (prove batch di B-E-I)

Osservando l'andamento della concentrazione dei carboidrati nel corso del processo (cfr. Figura 53), si può osservare la presenza di due fasi successive, la prima delle quali è associata ad un incremento della

disponibilità in soluzione dei glucidi seguita dalla fase di consumo corrispondente al loro utilizzo nei percorsi metabolici della digestione.

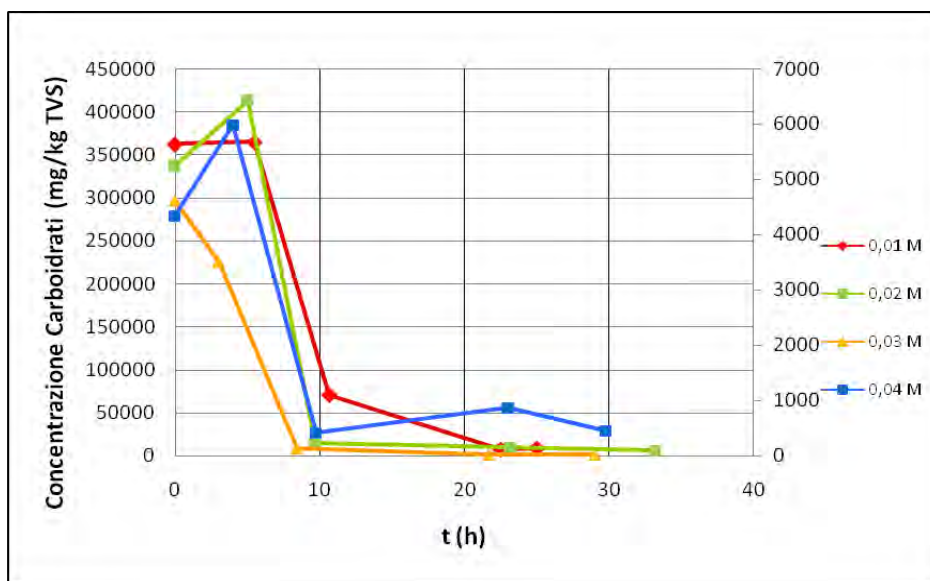


Figura 53 – Evoluzione della concentrazione dei carboidrati al variare delle caratteristiche della soluzione anodica (prove batch di B-E-I)

Poiché nelle prove condotte con concentrazioni della soluzione anodica pari a 0.02 e 0.04 M, l'evoluzione dei carboidrati segue un andamento simile a quanto osservato per le prove condotte a 0.01 e 0.03 M, è evidente che i percorsi metabolici che coinvolgono le reazioni di degradazione dei carboidrati possono produrre metaboliti diversi dall' H_2 . In altre parole, la presenza di un substrato prontamente disponibile quale quello rappresentato dai carboidrati non è di per sé condizione sufficiente ad ottenere elevate produzioni di H_2 . Tali considerazioni possono estendersi anche laddove si consideri la evoluzione della concentrazione dell'azoto ammoniacale (Figura 54).

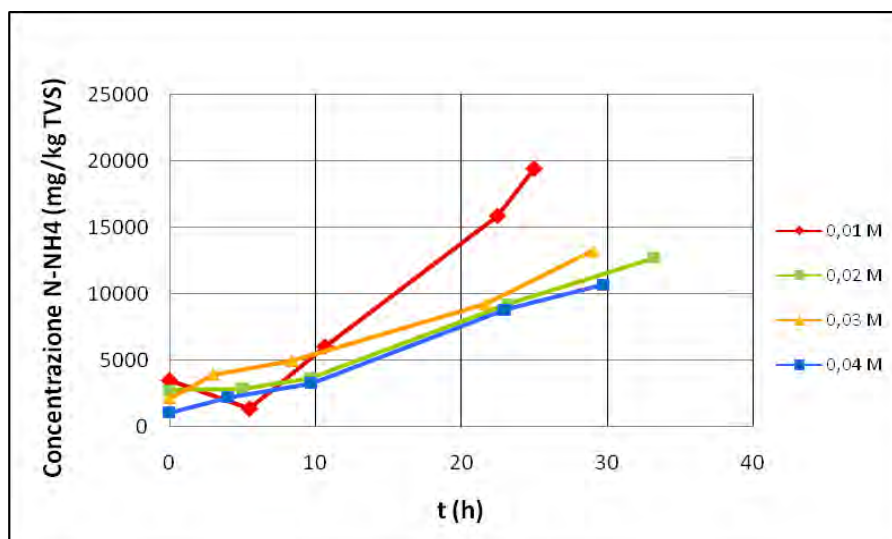


Figura 54 – Evoluzione della concentrazione di azoto ammoniacale al variare delle caratteristiche della soluzione anodica (prove batch di B-E-I)

3.3.1 Confronto tra sistema biologico semplice e sistema B-E-I

Appare di interesse effettuare un confronto tra la prova in configurazione di B-E-I che ha prodotto le più elevate rese energetiche, ed una prova di riferimento denominata “bianco”, nel quale la produzione di H₂ avviene esclusivamente per via biochimica.

I risultati del confronto, mostrati in Figura 55 e in Figura 56, indicando come la produzione specifica di idrogeno ottenuta nella prova di “bianco” risulti significativamente inferiore a quella ottenuta con il sistema B-E-I, con un valore circa pari al 52% di questa.

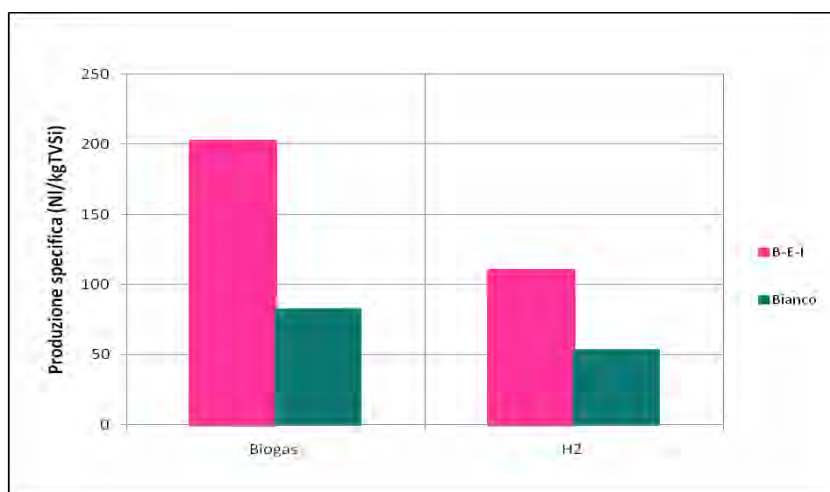


Figura 55 – Confronto tra la produzione specifica di biogas e di idrogeno nel sistema di B-E-I e nella configurazione standard

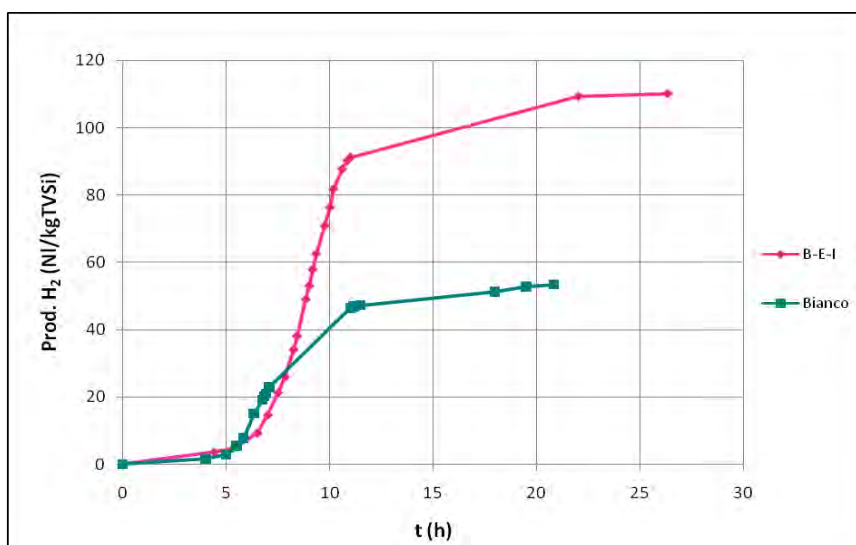


Figura 56 – Confronto tra la evoluzione della produzione specifica di idrogeno nel sistema di B-E-I e nella

configurazione standard

Ai fini della valutazione del contributo individuale alla produzione di H_2 del processo biologico e di quello elettrochimico, è stata effettuata una stima di massima a partire dalla perdita in peso subita dall'elettrodo di Zn al termine della prova di B-E-I con soluzione anodica 0.01 M. Assumendo che durante il processo di ossido-riduzione 1 mole di Zn metallico si ossida a Zn^{2+} rilasciando in soluzione 2 elettroni, i quali riducono 2 moli di H^+ con produzione di 1 mole di H_2 , il contributo del solo processo elettrochimico risulta pari a 0,71 NI H_2 /kg VS_i.

Ciò sta ad indicare che i restanti 56,6 NI H_2 /kg VS_i sono prodotti dal processo biologico. Si può pertanto ipotizzare che nel sistema B-E-I vengano ad instaurarsi condizioni più favorevoli per l'evoluzione del processo metabolico dei microrganismi, ovvero che il substrato di partenza venga reso più biodisponibile per la biomassa idrogenogenica.

3.3.2 Considerazioni energetiche

La valutazione delle rese energetiche del processo si è basata sul calcolo della potenza ottenibile dall'impiego diretto dell' H_2 e della corrente elettrica generata dalla pila, assumendo quale potenza globale la somma di ciascuno dei due contributi. Il calcolo è stato eseguito per ciascuna configurazione di processo analizzata, così da poter derivare una prima indicazione sulla effettiva significatività degli incrementi delle rese di produzione osservati in alcune condizioni operative specifiche. Per consentire il confronto fra i valori ottenuti nelle diverse condizioni sperimentali analizzate, il calcolo della potenza ottenibile è stato espresso in termini specifici rispetto al contenuto di solidi volatili della miscela alimentata al reattore (Figura 57).

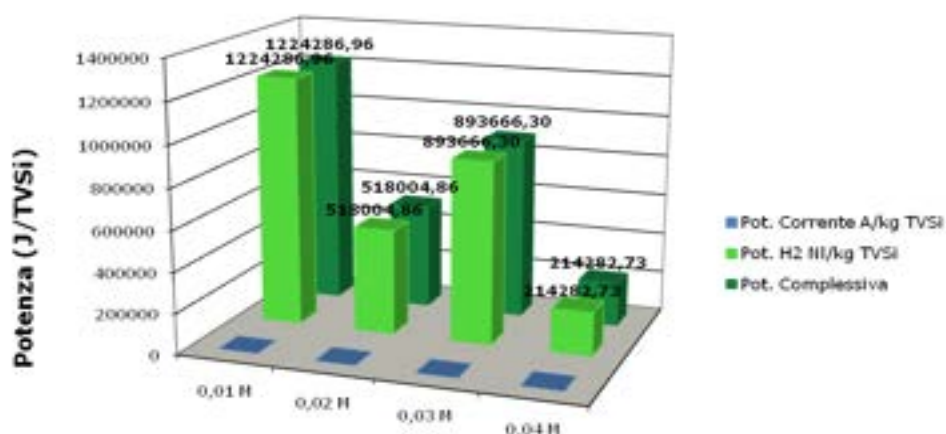


Figura 57 – Confronto tra le rese energetiche calcolate al variare delle caratteristiche della soluzione anodica (sistema B-E-I)

In particolare, le rese energetiche derivanti dall'impiego dell' H_2 sono state calcolate nell'ipotesi di un impiego diretto in combustione, tenendo conto quindi del contenuto energetico del gas (ottenuto moltiplicando la quantità di H_2 prodotta per il proprio potere calorifico inferiore dell'idrogeno, espresso in J). Per il calcolo della potenza elettrica sono stati elaborati i valori dell'intensità di corrente misurati nel corso dell'intera prova, trasformandoli, dopo aver calcolato la resistenza generata dal sistema e tenendo conto sia della durata della prova che della quantità di solidi volatili alimentati, in V e in J/kg VS_i.

L'analisi della Figura 58 mostra che le migliori rese energetiche del processo sono ottenute nel caso di impiego, come fluido anodico, di una soluzione di NaOH 0.01 M, ciò confermando la rilevanza del contributo associato alla produzione di H_2 rispetto alla corrente elettrica prodotta. Da ciò si può affermare che l'utilità dell'applicazione di un sistema B-E-I deriva non tanto dalla possibilità di impiego della corrente elettrica generata (peraltro piuttosto modesta), ma semmai dall'incremento di produzione di H_2 che deriva dall'accoppiamento del sistema di elettrogenesi alla sola via di produzione biochimica.



Figura 58 – Resa energetica specifica globale ottenuta al variare delle caratteristiche della soluzione anodica (sistema B-E-I)

Il confronto tra le rese energetiche della prova B-E-I (con soluzione anodica di NaOH 0.01 M) e del bianco indicano che l'introduzione del sistema di generazione elettrochimica è in grado di produrre un miglioramento del processo in termini energetici (Figura 59).

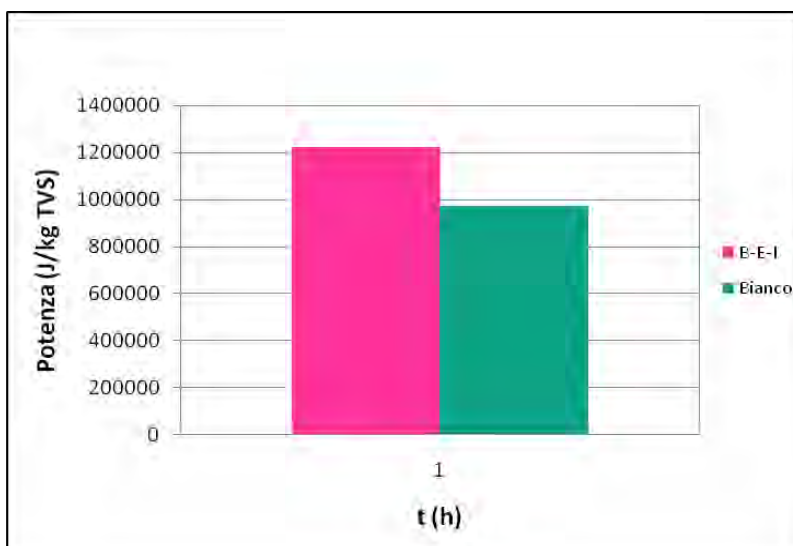


Figura 59 – Resa energetica specifica globale della prova di B-E-I (soluzione anodica di NaOH 0.01 M) e della prova standard di riferimento

3.4 Digestione in batch a singolo stadio con sistema accoppiato di bio-elettro-idrogenogenesi (miscela FORSU + acque di vegetazione)

3.4.1 Analisi delle rese di produzione di biogas

L'impiego delle acque di vegetazione ha avuto l'obiettivo di valutare la applicabilità di un trattamento di co-digestione di diversi tipi di residui, sfruttando altresì la possibilità di ricavare biomassa idrogenogenica dalle acque di vegetazione.

In Figura 60 si riporta l'andamento della produzione di H₂ dalla miscela di FORSU e acque di vegetazione (AV) ed il confronto con i valori ottenuti da miscela di FORSU e fango aerobico pretrattato termicamente. Si può osservare come la presenza delle acque di vegetazione sfavorisca il processo di produzione di H₂, probabilmente a causa della presenza di molecole complesse, in alcuni casi anche inibenti nei confronti della biomassa idrogenogenica.

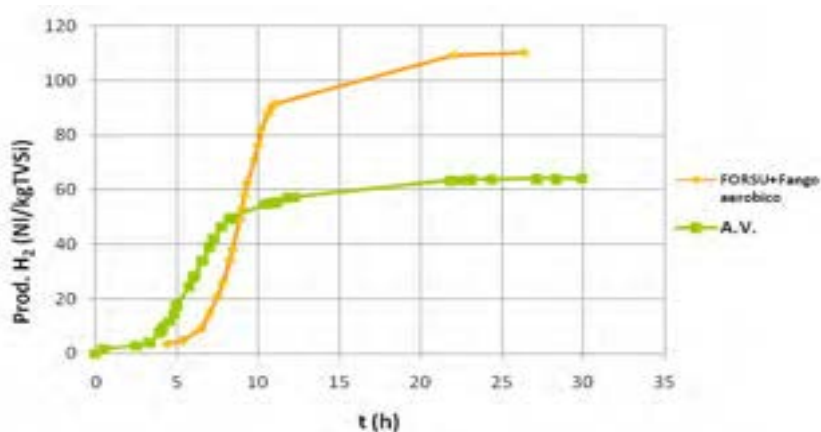


Figura 60 – Andamento della produzione di H_2 (prove batch di B-E-I su miscela FORSU + AV)

L'effetto sulle rese e sulla cinetica del processo derivante dalla presenza delle acque di vegetazione nella miscela può essere evidenziato anche dall'analisi dei parametri della equazione di Gompertz modificata (Tabella 11). Dai dati mostrati in tabella si può notare che i valori dei parametri della curva teorica di Gompertz relativi al sistema B-E-I alimentato con la miscela FORSU + fango aerobico risultano circa doppi di quelli ricavati per il corrispondente sistema alimentato con la miscela FORSU + AV.

Tabella 11 – Parametri cinetici della equazione di Gompertz modificata (prove batch di B-E-I su miscela FORSU + AV)

	FORSU + fango aerobico	FORSU+A.V.
Ps (NI/kg VS _i)	111.3	62.8
Rm (NI/kg VS _i ·h)	24.9	10.8
λ (h)	6.8	3.4

Dalla analisi degli andamenti dei VFA nel tempo (grafici da Figura 61 a Figura 63) si può osservare la prevalenza dell'acido acetico e dell'acido propionico nel caso della miscela FORSU + AV, e quantità inferiori di acido butirrico. La maggiore quantità di acido propionico, come noto dalla letteratura di settore, è causa della minore produzione di idrogeno, mentre una maggiore quantità di acido butirrico presente nel sistema B-E-I nel caso della miscela FORSU + fango spiega le più elevate produzioni di H_2 ottenute in tale sistema.

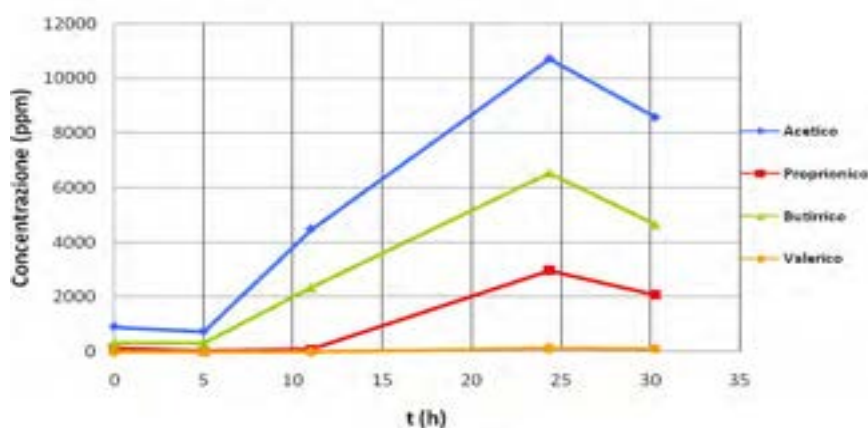


Figura 61 – Andamento dei VFA (prove batch di B-E-I su miscela FORSU + AV)

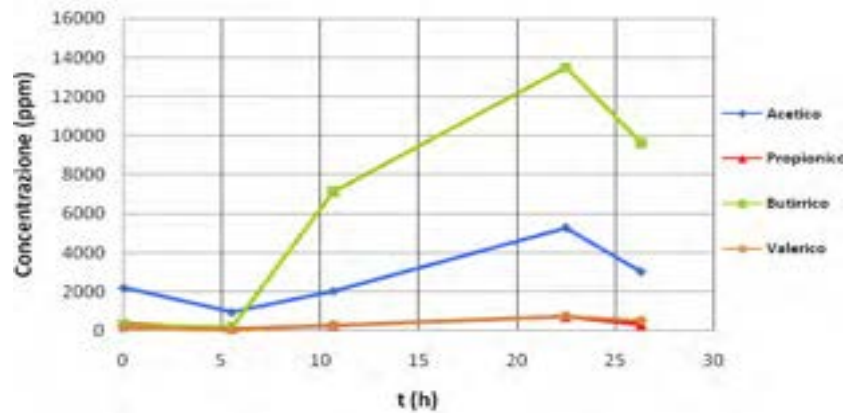
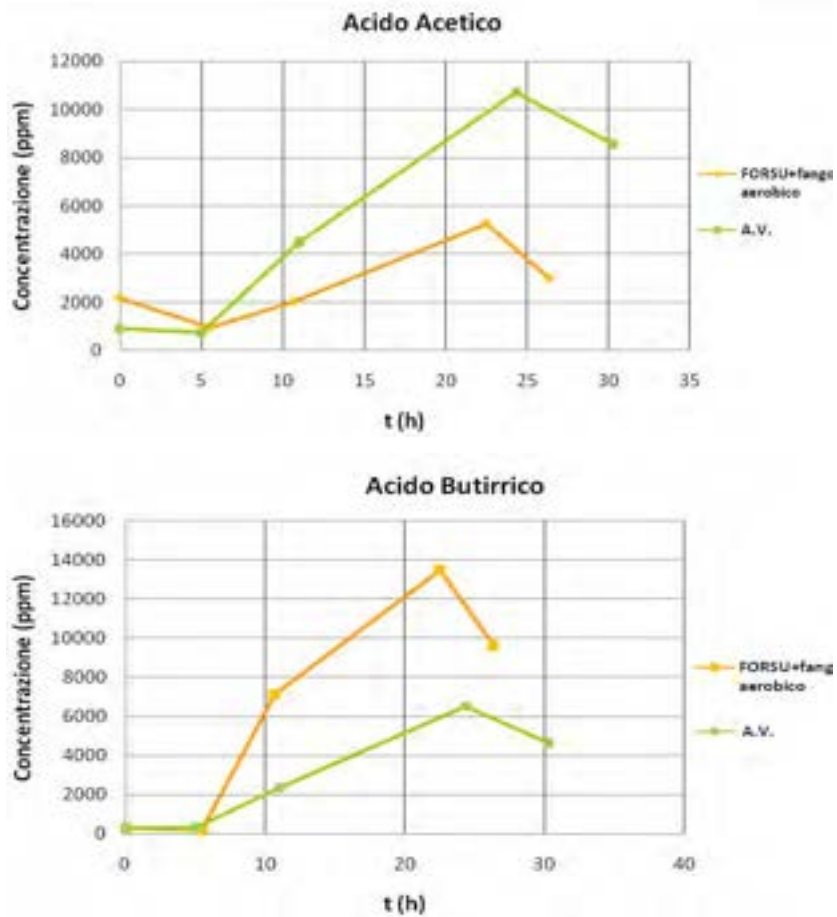


Figura 62 – Andamento dei VFA (prove batch di B-E-I su miscele FORSU + fango aerobico)



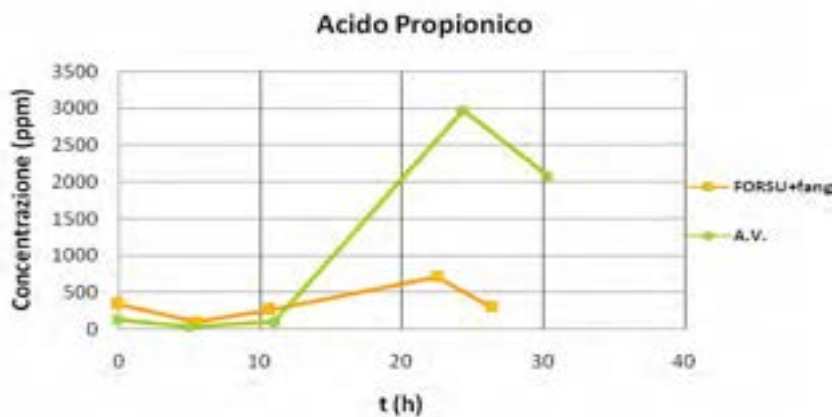


Figura 63 – Confronto tra gli andamenti dei VFA (prove batch di B-E-I su miscele FORSU + AV e FORSU + fango)

L'analisi dell'andamento dei carboidrati (Figura 64) mostra la presenza di un picco molto ben definito nel caso del sistema alimentato con la miscela FORSU + AV, probabilmente dovuta ad una solubilizzazione degli stessi all'interno della miscela immediatamente a valle dell'avvio della prova. Al termine di tale fase, tuttavia, la degradazione dei carboidrati è proceduta in modo analogo per entrambe le prove.

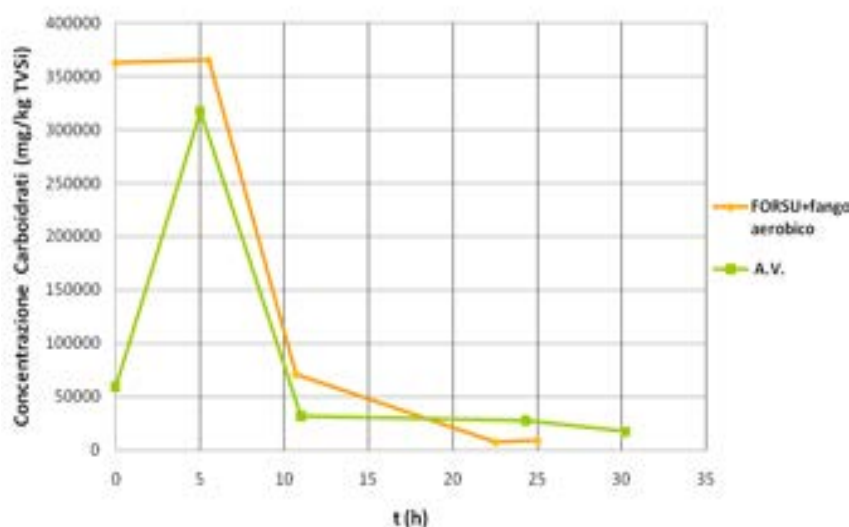


Figura 64 – Confronto tra l'andamento dei carboidrati (prove batch di B-E-I su miscele FORSU + AV e FORSU + fango)

Confrontando la quantità di NaOH utilizzata per il controllo del pH, non si notano sensibili differenze. Si ha infatti solo l'1.5% (Figura 65) in più di NaOH aggiunta nel reattore alimentato con la miscela FORSU + AV.

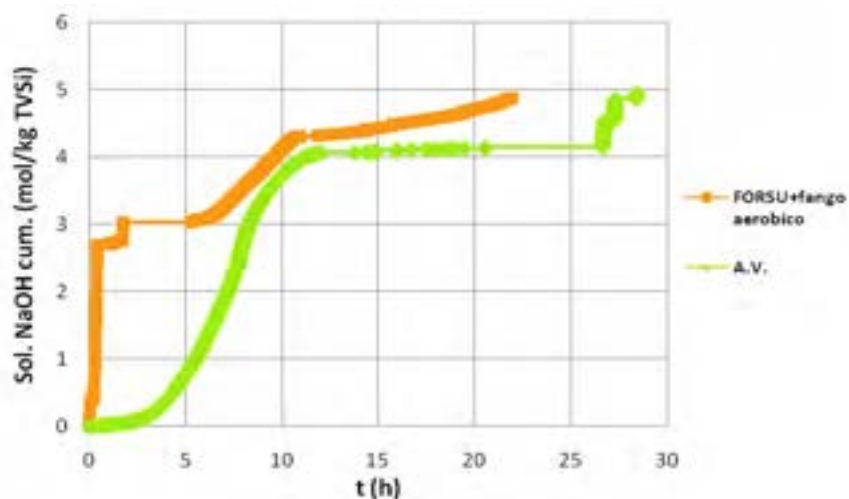


Figura 65 – Confronto tra gli andamenti del dosaggio di NaOH (prove batch di B-E-I su miscele FORSU + AV e FORSU + fango)

Ciò che invece contraddistingue la prova alimentata con la miscela FORSU + AV è l'intensità di corrente sviluppata. Questa presenta sempre valori poco elevati, dell'ordine di 10^{-3} – 10^{-2} mA, e tuttavia risulta superiore rispetto alla corrente generata nel sistema alimentato con la miscela FORSU + fango (cfr. Figura 66). Ciò può essere ascritto all'elevata conducibilità elettrica, circa pari a 3.78 mS, che caratterizza le acque di vegetazione rispetto al fango aerobico, avente una conducibilità di circa 0.98 mS.

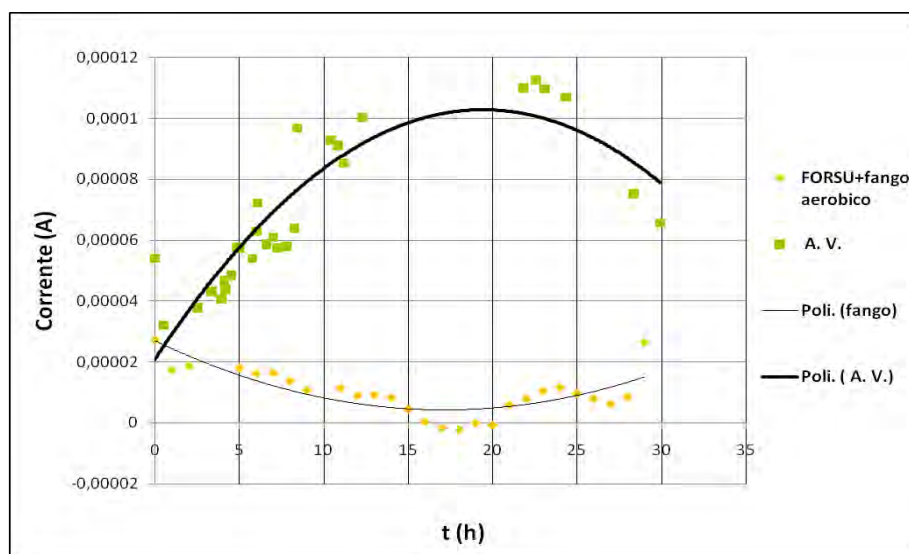


Figura 66 – Confronto tra gli andamenti dell'intensità di corrente (prove batch di B-E-I su miscele FORSU + AV e FORSU + fango)

3.4.2 Considerazioni energetiche

A conferma dei risultati discussi nel precedente paragrafo, è possibile osservare che anche in termini di rese

energetiche specifiche il sistema alimentato con la miscela FORSU + fango aerobico risultano superiori a quelli ottenuti con le acque di vegetazione (Figura 67).



Figura 67 – Confronto tra le rese energetiche specifiche (prove batch di B-E-I su miscele FORSU + AV e FORSU + fango)

3.5 Digestione in semi-continuo a singolo stadio (miscela FORSU + fango aerobico)

3.5.1 Analisi delle rese di produzione di biogas

Il presente paragrafo illustra i risultati delle prove in semi-continuo di produzione di H₂ con sistema biologico semplice e con sistema B-E-I.

In Figura 68 e in Figura 69 sono riportati i valori delle produzioni specifiche di biogas totale e di H₂ nelle prove in semi-continuo per i due sistemi. Come già osservato per le prove in batch, la produzione specifica di idrogeno nel corso delle prove di bio-elettro-idrogenogenesi, attestandosi ad un valore medio giornaliero di 94 NI H₂/kg VS_i, risulta notevolmente superiore rispetto a quella osservata nel sistema biologico standard, nel quale si è ottenuta una produzione media giornaliera di 52.6 NI H₂/kg VS_i.

La differenza complessiva, al termine della prova, risulta pari a 290 NI H₂/kg VS_i, di cui 0.71 NI H₂/kg VS_i sono da attribuire al processo elettrochimico, sicché una quota parte circa pari a 289 NI H₂/kg VS_i è ancora da ascrivere alla via biochimica di produzione, che risulta chiaramente favorita rispetto al caso del sistema biologico standard.

Nei reattori in regime semi-continuo, il confronto tra la potenza globale ottenibile con l'introduzione del sistema biochimico e quella delle prove in bianco, risulta nettamente a favore della prima delle due configurazioni.

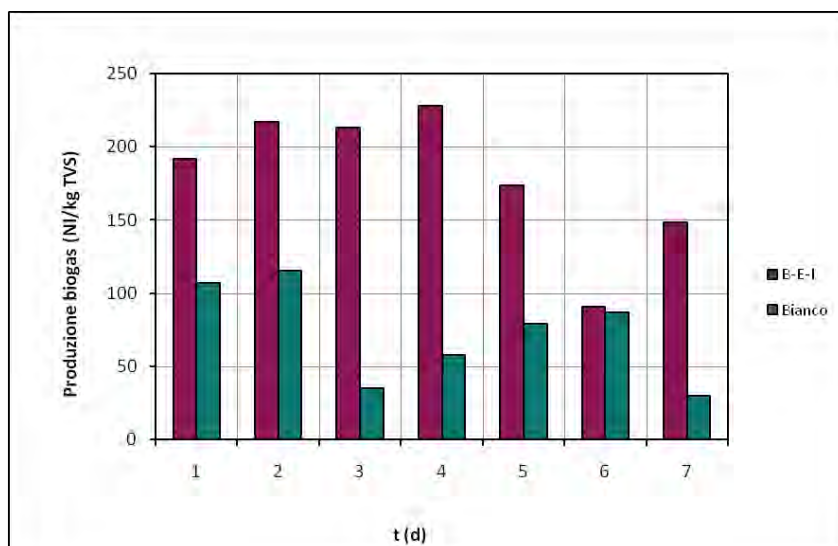


Figura 68 – Confronto tra la produzione specifica di biogas totale con e senza sistema B-E-I (prove in semi-continuo)

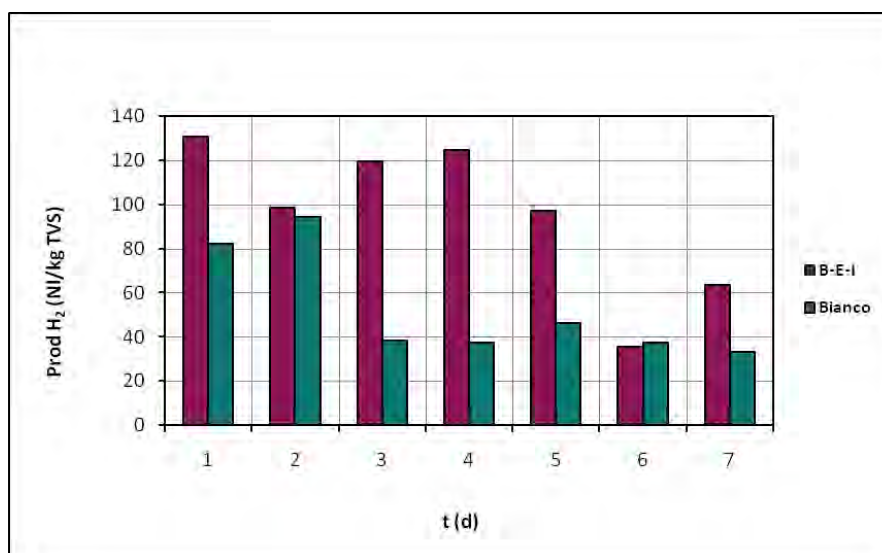


Figura 69 – Confronto tra la produzione specifica di H_2 con e senza sistema B-E-I (prove in semi-continuo; soluzione anodica: NaOH 0.01M)

3.5.2 Considerazioni energetiche

In Figura 70 è riportato un confronto delle rese energetiche ottenute nelle prove in semi-continuo per le due configurazioni del sistema (con e senza B-E-I). I dati riportati testimoniano i vantaggi energetici ottenuti dal sistema combinato di produzione di H_2 per via biologica ed elettrochimica.

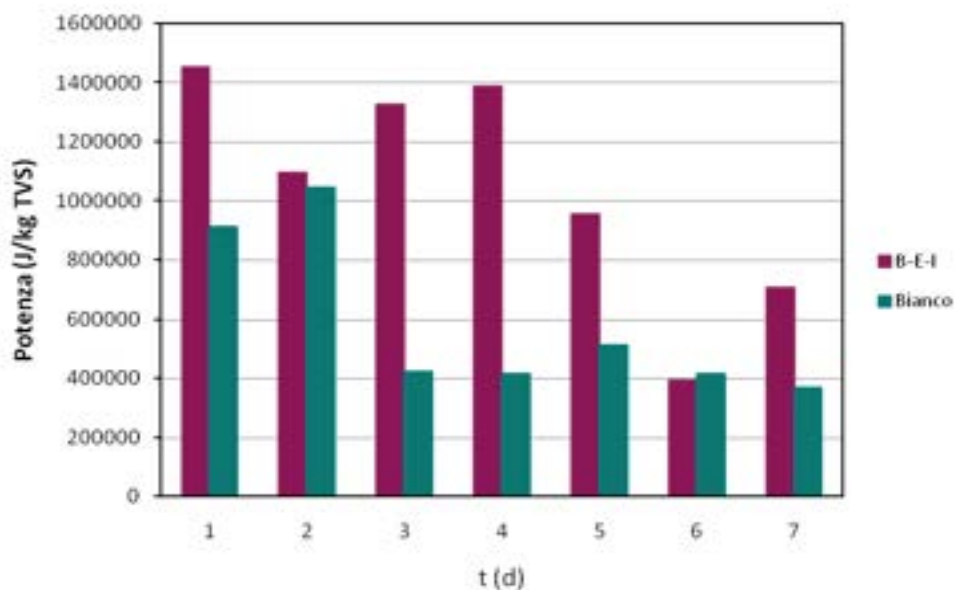


Figura 70 – Confronto tra le rese energetiche specifiche del processo con e senza sistema B-E-I (prove in semi-continuo)

3.6 Digestione in semi-continuo a doppio stadio (miscela FORSU + fango aerobico)

3.6.1 Analisi delle rese di produzione di biogas

Le prove hanno avuto in tal caso come obiettivo la verifica del corretto funzionamento del processo di digestione anaerobica a doppio stadio e la valutazione della stabilità del processo nel tempo. In particolare modo sono state poste a confronto due condizioni sperimentali, nelle quali è stato avviato alla fase metanigena: 1) il digestato proveniente da una prova di digestione in semi-continuo in configurazione tradizionale (M.B.) o 2) il digestato proveniente da una prova in semi-continuo in configurazione B-E-I.

I risultati del primo stadio sono quelli già descritti nei paragrafi precedenti, mentre nella presente sezione saranno descritti esclusivamente i risultati dello stadio di metanogenesi.

Di seguito (Figura 71) è riportato il confronto tra le produzioni specifiche di CH_4 ottenute nelle due tipologie di prove. Come si può notare, come rilevato nel caso del confronto tra il sistema di produzione specifica di idrogeno nella configurazione B-E-I e quello nella configurazione biologica semplice, le produzioni specifiche migliori sono state ottenute nel caso del sistema accoppiato biologico - elettrochimico. Questo probabilmente avvalorata la tesi per cui il sistema B-E-I migliora l'evoluzione del processo biologico, favorendo la degradazione del substrato e dunque le rese di produzione di biogas.

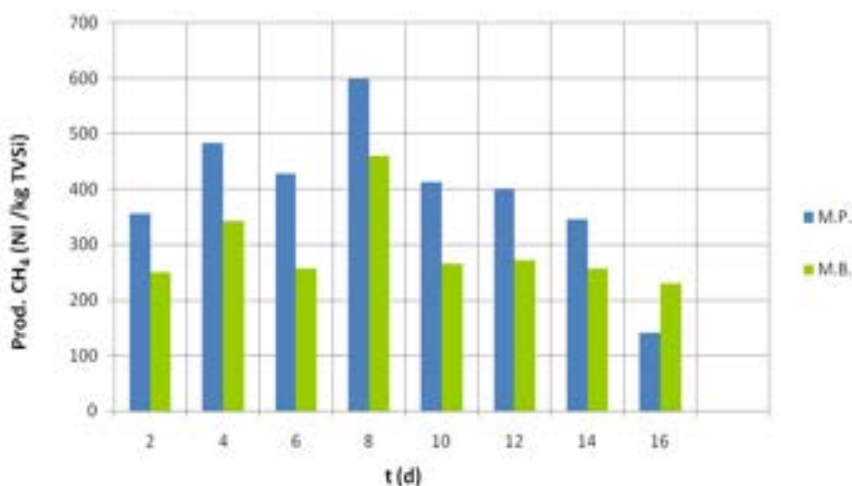


Figura 71 – Confronto tra i valori di produzione specifica di CH₄ con e senza sistema B-E-I (prove in semi-continuo a doppio stadio)

L'andamento dei VFA (grafici da Figura 72 a Figura 74) appare simile nei due casi, con quantità più elevate di acido acetico e acido propionico rispetto agli altri VFA. Tale incremento rappresenta un non corretto funzionamento del processo. La causa, probabilmente, è da ricercare nell'accumulo di acido acetico e propionico all'interno del digestato nel corso del primo stadio di processo. Un'altra interpretazione plausibile consiste nel fatto che nel corso del secondo stadio continuano le reazioni di idrolisi, le quali non si sono completate durante il processo di produzione di idrogeno, il che suggerisce la necessità di valutare l'effetto di tempi di residenza cellulare più elevati.

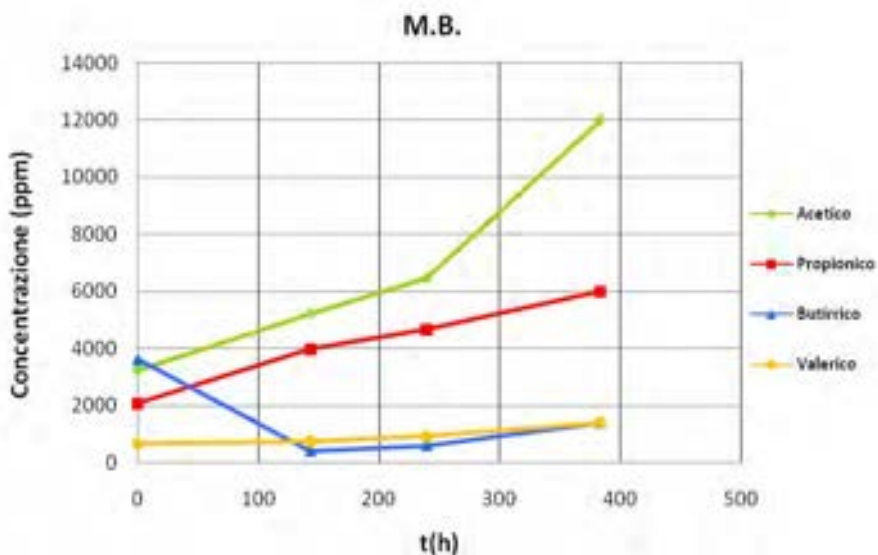


Figura 72 – Andamento dei VFA (prove in semi-continuo a doppio stadio; primo stadio = processo biologico semplice)

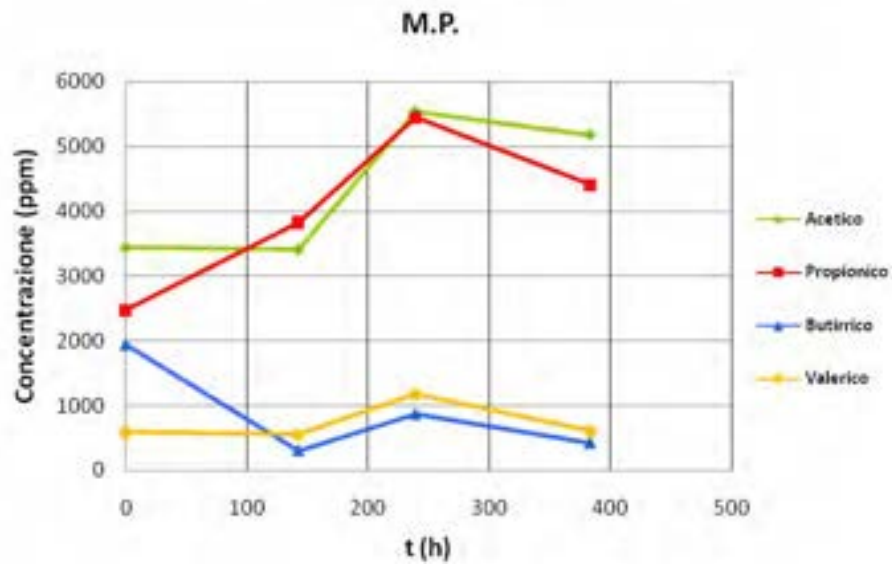
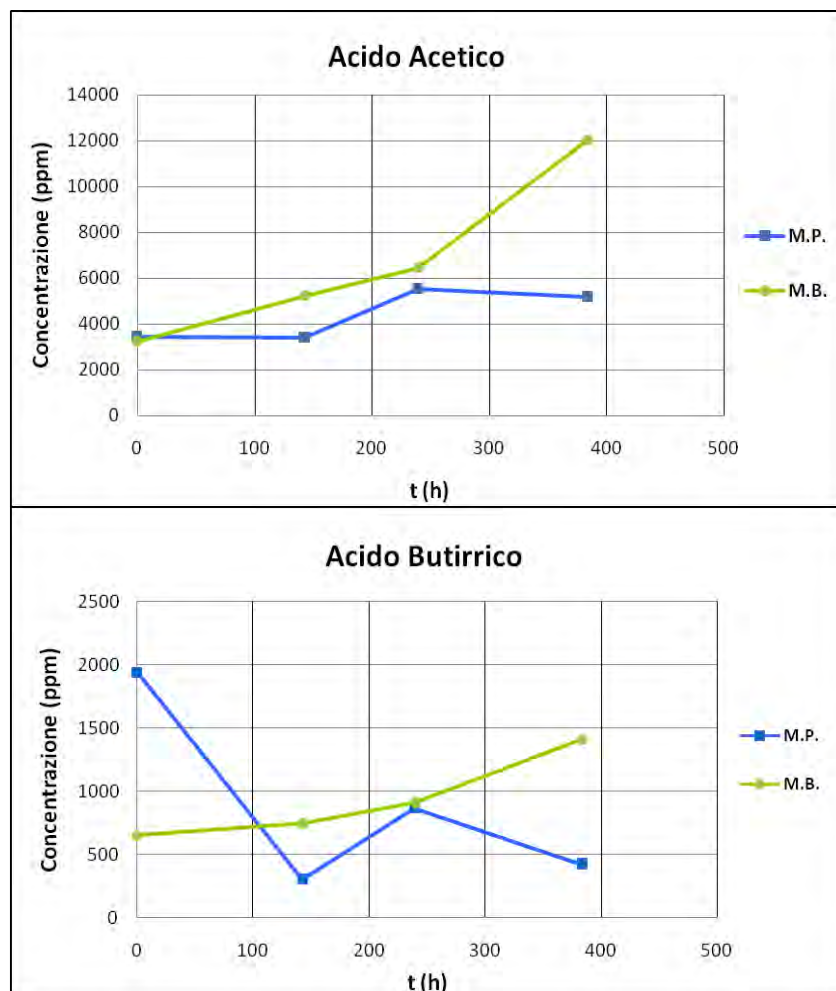


Figura 73 – Andamento dei VFA (prove in semi-continuo a doppio stadio; primo stadio = processo B-E-I)



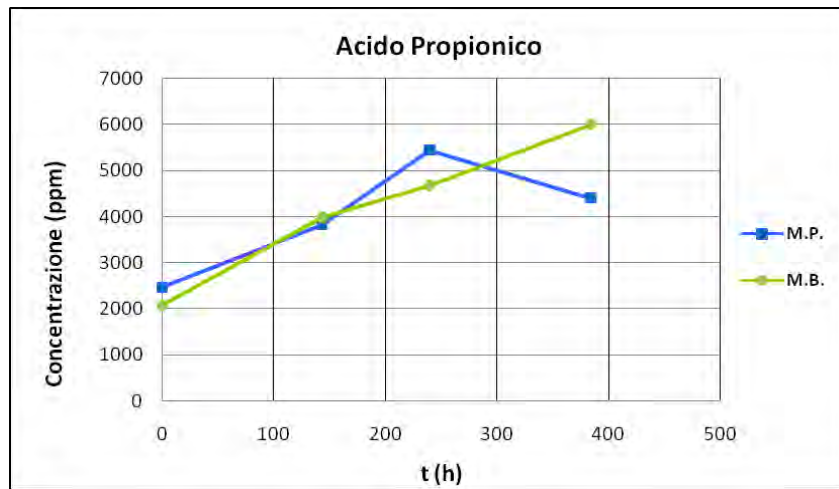


Figura 74 – Andamento dei VFA (prove in semi-continuo a doppio stadio; primo stadio = processo biologico semplice o sistema B-E-I)