



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



*Ministero dello Sviluppo Economico*

## RICERCA DI SISTEMA ELETTRICO

Messa a punto di un sistema di co-digestione anaerobica di FORSU  
e fanghi da depurazione di acque reflue urbane

*A. Polletini, R. Pomi*



MESSA A PUNTO DI UN SISTEMA DI CO-DIGESTIONE ANAEROBICA DI FORSU E FANGHI DA  
DEPURAZIONE DI ACQUE REFLUE URBANE

Alessandra Polletini, Raffaella Pomi, Dipartimento di Ingegneria Civile, Edile ed Ambientale,  
DICEA, Università di Roma "La Sapienza"

Settembre 2010

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico – ENEA

Area: Produzione e Fonti Energetiche

Tema: Sviluppo di tecnologie innovative per le applicazioni stazionarie cogenerative delle celle  
a combustibile anche con utilizzo di biogas e biomasse

Responsabile Tema: Angelo Moreno, ENEA

## INDICE

1. INTRODUZIONE.....	3
2. ATTIVITÀ SVOLTA E RISULTATI OTTENUTI .....	5
3. RAPPORTO TECNICO .....	8

## 1. INTRODUZIONE

Lo scopo principale delle attività svolte nell'ambito della presente ricerca, è consistito nella ottimizzazione del processo di produzione combinata di bio-idrogeno e bio-metano da substrati organici biodegradabili residuali, ciò al fine di consentirne una appropriata integrazione con il processo di cogenerazione con celle a combustibile a carbonati fusi.

I substrati per la produzione di bio-idrogeno e biogas sono stati selezionati tra quelli più diffusamente presenti nel territorio nazionale ed europeo, con l'intenzione di individuare frazioni destinate a smaltimento finale e pertanto caratterizzate da un modesto valore commerciale. Sulla scorta delle precedenti attività di ricerca condotte già condotte da ENEA e dal DICEA nell'ambito del tema di ricerca oggetto del presente Accordo di programma; sono stati utilizzati ai fini della sperimentazione, fanghi di depurazione delle acque reflue civili e la frazione organica dei rifiuti solidi urbani. L'impiego di substrati organici di scarto per la produzione di vettori energetici ha il duplice obiettivo della valorizzazione energetica e della contemporanea gestione sostenibile di residui organici di origine civile, riducendone i quantitativi da avviare a discarica controllata.

Obiettivo specifico delle attività è stato quello di individuare in modo chiaro le modalità con cui possono essere incrementate le rese di conversione in bio-idrogeno e metano a partire da substrati organici complessi e le strategie progettuali e gestionali attraverso le quali si può riuscire a garantire una produzione costante nel tempo, ciò al fine di impiegare, nel trasferimento in piena scala del processo, i gas prodotti per via biologica nelle celle a combustibile.

Lo studio condotto nel primo anno di attività ha pertanto permesso di progettare, realizzare e mettere a punto, i sistemi sperimentali per la conduzione del processo di digestione anaerobica non convenzionale, per il campionamento, per la misura, nonché le metodiche sperimentali, ed ha consentito di effettuare una prima valutazione dei principali parametri di esercizio, il cui approfondimento è stato condotto nel corso del secondo anno di attività.

Nel corso del primo anno, in particolare, le attività condotte hanno riguardato lo studio di sistemi per la produzione di biogas attraverso un approccio di tipo "convenzionale" e mediante la messa a punto di un processo con una connotazione più innovativa. Lo studio di sistemi convenzionali, ha previsto la ottimizzazione del processo di digestione anaerobica per la produzione di metano a partire dalla formulazione di opportune miscele di substrati organici biodegradabili di varia origine e provenienza, al fine di aumentare la resa energetica e la purezza del biogas prodotto. Le attività hanno riguardato altresì la valutazione preliminare degli effetti prodotti dalle diverse condizioni operative (pH e temperatura) sulle rese del processo di digestione e sulla evoluzione del contenuto di acidi grassi volatili nel sistema, essendo questi ultimi indicatori dei percorsi metabolici che hanno luogo nel corso del processo. Accanto allo studio dei processi di digestione anaerobica convenzionale, è stato altresì avviato lo studio dei processi volti alla produzione di bio-idrogeno attraverso il processo noto come "dark fermentation". I risultati delle attività condotte nel corso del I anno, comprendono: 1) la messa a punto di reattori per l'esecuzione della campagna sperimentale, 2) la analisi dettagliata delle caratteristiche dei substrati utilizzati (frazione organica dei rifiuti organici biodegradabili e reflui suinicoli), nonché 3) la individuazione di opportuni inoculi per l'apporto dei microrganismi idrogeno-produttori. Nell'ottica del conseguimento della valorizzazione del più tipologie di matrici di scarto, si è ritenuto di non utilizzare, per la preparazione degli inoculi, microrganismi selezionati da colture pure, e di ricorrere invece all'utilizzo di residui organici potenzialmente ricchi delle comunità microbiche desiderate, quali i fanghi di supero dalle unità anaerobiche degli impianti di trattamento dei reflui civili e le acque di vegetazione. Le caratteristiche di tali residui organici sono tali per cui occorre procedere alla eliminazione delle altre comunità presenti che darebbero luogo a percorsi metabolici di tipo diverso ovvero a reazioni metaboliche che utilizzano idrogeno come substrato (microrganismi idrogenofili). Ciò può essere effettuato attraverso la adozione di particolari tipologie di pretrattamento dell'inoculo, ovvero attraverso la adozione di condizioni di processo inibenti per le comunità di

---

organismi non desiderati. Tra i diversi metodi applicabili, le attività sin qui condotte hanno previsto lo studio di un pretrattamento di tipo termico e la regolazione del controllo in continuo delle condizioni di pH. Per quest'ultimo aspetto è stato acquisito e messo a punto un sistema di controllo automatico in LabView<sup>TM</sup>, che nel secondo anno è stato utilizzato per la esecuzione della campagna sperimentale.

Gli obiettivi specifici raggiunti nel corso del secondo anno di attività comprendono:

- caratterizzazione avanzata della frazione organica dei rifiuti, a completamento delle attività già parzialmente avviate nel corso del primo anno di attività
- esecuzione di prove di digestione anaerobica non convenzionale in batch per la produzione di idrogeno, e successivo trasferimento in semi-continuo, nelle seguenti condizioni:
  - applicazione di uno stadio di pre-trattamento termico dell'inoculo
  - variazione delle condizioni di pH del sistema
  - variazione delle condizioni di temperatura del processo
- esecuzione delle prove di digestione anaerobica per la produzione di metano utilizzando quale substrato l'effluente dallo stadio di produzione di idrogeno, al variare dei seguenti parametri di processo:
  - pH del sistema
  - temperatura di processo (in campo mesofilo ovvero termofilo)
- esecuzione di prove di digestione anaerobica convenzionale su miscele con la medesima composizione delle miscele avviate a produzione di idrogeno (ma in assenza di pretrattamento dell'inoculo) per il confronto in termini energetici e di bilanci di massa.

Le attività sono state concluse e nel seguito verranno descritte nel dettaglio; verranno altresì presentati e discussi i risultati ottenuti nel corso del secondo anno delle attività del progetto

---

## 2. ATTIVITÀ SVOLTA E RISULTATI OTTENUTI

Le attività svolte nell'ambito della attività di ricerca specifica comprendono, coerentemente con quanto previsto nel PAR della seconda annualità:

- A. caratterizzazione avanzata dei substrati selezionati già parzialmente caratterizzati nel corso del primo anno di attività

Tale attività ha consentito di completare la caratterizzazione di base dei substrati effettuata nel corso del primo anno della presente ricerca ed ha consentito di determinare la composizione del substrato anche in termini di carboidrati, proteine e lipidi.

È stata inoltre completata l'analisi dell'inoculo a monte e a valle dei pretrattamenti per valutare l'avvenuta selezione dei microrganismi spore-formatori (*Clostridia sp.*) in grado di produrre idrogeno e per verificare l'avvenuta eliminazione delle comunità non desiderate. Per le ricadute che ciò potrebbe avere nel caso di trasferimento in piena scala del processo, è stata inoltre valutata la concentrazione iniziale di acidi grassi volatili e la variazione nel tempo durante il periodo di conservazione del campione, al fine di verificare la presenza di eventuali fenomeni di scadimento delle caratteristiche qualitative dei substrati in caso di stoccaggio prolungato. I risultati hanno permesso di verificare una significativa variazione delle caratteristiche qualitative, sicché si è proceduto al campionamento ed alla omogeneizzazione dei campioni di substrato e di inoculo immediatamente prima dell'avvio di ciascuna prova di digestione.

- B. esecuzione delle prove di digestione anaerobica non convenzionale per la produzione di idrogeno al variare dei seguenti parametri di processo: pre-trattamento termico dell'inoculo, pH del sistema, temperatura di processo (in campo mesofilo ovvero termofilo), modalità di rinnovo della miscela (nel caso di prove in semi-continuo)

Tale attività è stata organizzata al fine di completare lo studio dell'influenza dei principali parametri di processo sulle rese di produzione dell'idrogeno avviato nel corso del primo anno. A tal fine, sono stati esplorati gli effetti delle condizioni di pH effettuando prove di digestione in batch a pH naturale (ovverosia senza controllo di pH) ovvero mediante regolazione in continuo delle condizioni di pH attraverso un sistema automatico di controllo e regolazione mediante dosaggio di Na(OH). Le prove di digestione non convenzionale sono state condotte nelle condizioni di pH già selezionate nel corso del primo anno di attività (pH compreso nell'intervallo 5 – 7,5 unità) al variare della composizione delle miscele e del tipo di inoculo utilizzato. Sono stati altresì analizzati i seguenti valori di temperatura di processo: T = 35 e 55°C, ma sulla base dei risultati ottenuti si è deciso di proseguire la sperimentazione in campo mesofilo.

Nel corso delle prove batch il sistema di campionamento ed analisi messo a punto ha consentito di acquisire le seguenti informazioni:

- quantità e composizione del gas prodotto;
- tasso di produzione specifico;
- evoluzione dei solidi totali e volatili
- evoluzione del COD solubile
- evoluzione degli acidi grassi volatili

- 
- evoluzione di carboidrati, proteine e lipidi

L'elaborazione delle informazioni acquisite ha consentito di derivare e completare la descrizione della cinetica del processo di digestione anaerobica non convenzionale e di verificare l'esistenza di correlazione tra le rese di produzione di idrogeno e le caratteristiche del substrato.

La campagna sperimentale ha previsto inoltre il trasferimento in semi-continuo delle prove che hanno fornito i migliori risultati nel corso della sperimentazione in batch.

I campionamenti e le misure effettuate nel corso delle prove batch hanno consentito di acquisire le informazioni necessarie per valutare il grado di stabilità del processo:

- quantità e composizione del gas prodotto;
- tasso di produzione specifico;
- evoluzione dei solidi totali e volatili
- evoluzione del COD solubile
- evoluzione degli acidi grassi volatili
- evoluzione di carboidrati, proteine e lipidi

La frequenza con cui sono stati effettuati i campionamenti è stata stabilita sulla base delle osservazioni sperimentali ottenuti nel corso delle prove in batch.

- C. esecuzione delle prove di digestione anaerobica per la produzione di metano utilizzando quale substrato l'effluente dallo stadio di produzione di idrogeno, al variare delle condizioni di pH e di temperatura.

I campioni di effluente ottenuti dalle prove di digestione non convenzionale che hanno mostrato le migliori rese in termini di quantità e qualità del gas prodotto, nonché di stabilità del processo, sono stati impiegati quali influenti di un processo di digestione anaerobica convenzionale per la produzione di metano in diverse condizioni di pH.

I campionamenti e le misure effettuate nel corso delle prove hanno consentito di valutare il grado di stabilità del processo, le rese di produzione, la correlazione tra caratteristiche del substrato e loro evoluzione ed avanzamento del processo; in particolare sono state valutate:

- quantità e composizione del gas prodotto;
- tasso di produzione specifico;
- evoluzione dei solidi totali e volatili
- evoluzione del COD solubile
- evoluzione degli acidi grassi volatili

- 
- evoluzione di carboidrati, proteine e lipidi

La frequenza di campionamento è stata determinata sulla base delle osservazioni sperimentali.

- D. esecuzione di prove di digestione anaerobica convenzionale su miscele con la medesima composizione delle miscele avviate a produzione di idrogeno (ma in assenza di pretrattamento dell'inoculo) e confronto tra i diversi processi, anche alla luce dei bilanci di energia e di massa

Le miscele che hanno prodotto i migliori risultati nel corso delle prove per la produzione di idrogeno sono state utilizzate per la produzione di metano per via convenzionale. Nel corso di tali prove, tuttavia, l'inoculo non verrà pretrattato, così da non ridurre la presenza dei microrganismi metanigeni.

I campionamenti e le misure che verranno effettuate nel corso delle prove avranno lo scopo di acquisire le seguenti informazioni dalla cui elaborazione potrà essere valutato il grado di stabilità del processo, le rese di produzione, la correlazione tra caratteristiche del substrato e loro evoluzione ed avanzamento del processo:

- quantità e composizione del gas prodotto;
- tasso di produzione specifico;
- evoluzione dei solidi totali e volatili
- evoluzione del COD solubile
- evoluzione degli acidi grassi volatili
- evoluzione di carboidrati, proteine e lipidi

### 3. RAPPORTO TECNICO

Nel presente allegato viene fornita una descrizione di dettaglio delle attività di ricerca e dei relativi risultati riportati schematicamente nel Paragrafo 2 del Rapporto di Sintesi ed elencati nel seguito:

- A. caratterizzazione avanzata dei substrati selezionati già parzialmente caratterizzati nel corso del primo anno di attività
- B. esecuzione delle prove di digestione anaerobica non convenzionale per la produzione di idrogeno al variare dei seguenti parametri di processo: pre-trattamento termico dell'inoculo, pH del sistema, temperatura di processo (in campo mesofilo ovvero termofilo), modalità di rinnovo della miscela (nel caso di prove in semi-continuo)
- C. esecuzione delle prove di digestione anaerobica per la produzione di metano utilizzando quale substrato l'effluente dallo stadio di produzione di idrogeno, al variare delle condizioni di pH e di temperatura.
- D. esecuzione di prove di digestione anaerobica convenzionale su miscele con la medesima composizione delle miscele avviate a produzione di idrogeno (ma in assenza di pretrattamento dell'inoculo)
- E. Confronto tra i diversi processi, anche alla luce dei bilanci di energia e di massa

Il Rapporto viene articolato in una sezione descrittiva dei Materiali e dei Metodi utilizzati ed in una sezione di presentazione e discussione critica dei risultati, anche alla luce di quanto riportato al punto E.

### 1. MATERIALI E METODI

#### *Descrizione del Set up Sperimentale*

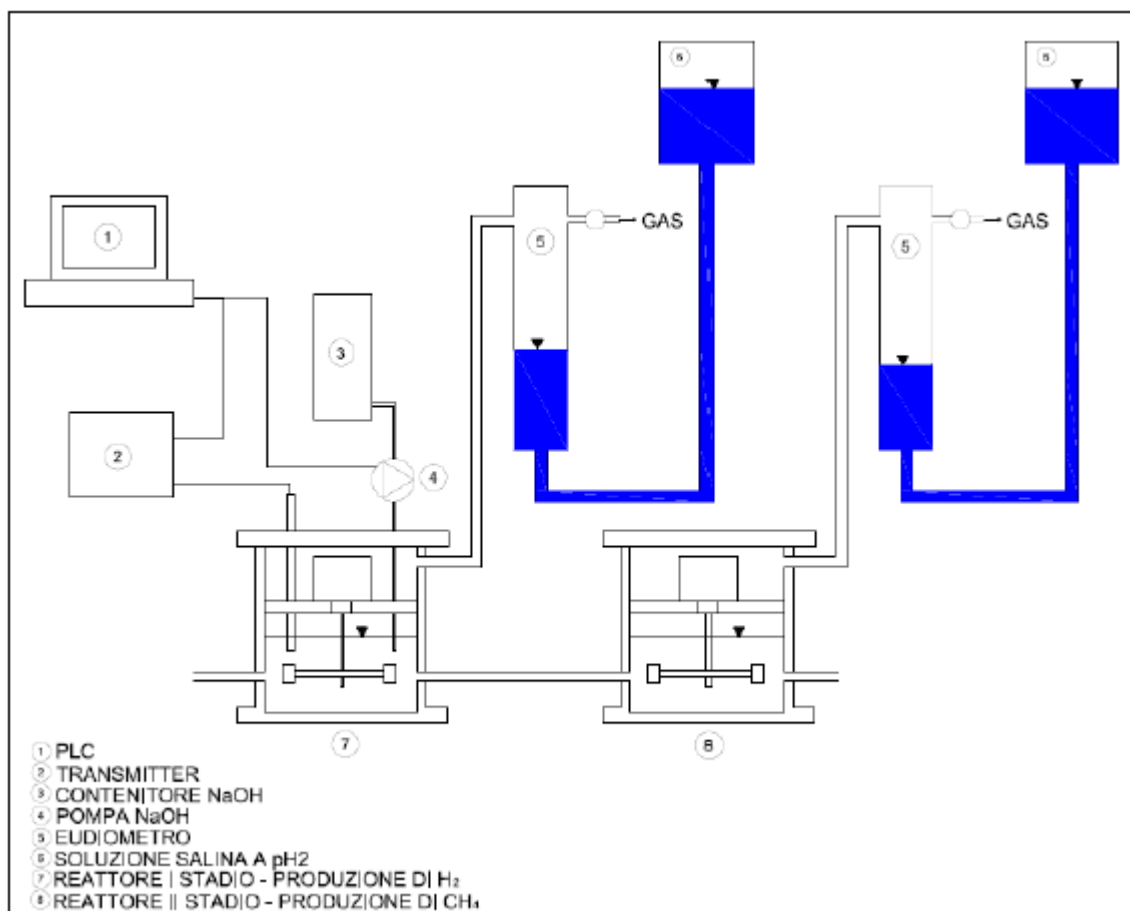
Gli elementi principali della postazione sperimentale utilizzati per lo studio del primo stadio di digestione anaerobica (produzione di idrogeno) sono:

- \* bagno termostatico in plexiglas coibentato, atto garantire condizioni di temperatura costante all'interno dei reattori di digestione. Il campo di temperatura scelto per le prove di digestione scelto per le prove di digestione è quello mesofilo ( $39\pm 2C^\circ$ );
- \* Scambiatori di calore, avvolti intorno ai reattori;
- \* Pompe peristaltiche per permettere la circolazione dell'acqua all'interno dello scambiatore;
- \* reattori in pirex® da 1000 ml, usati come digestori a miscelazione continua;
- \* eudiometri da 3 l per lo stoccaggio e la misurazione del biogas prodotto;
- \* elettrodo per la misura del pH (Hanna HI 1090);
- \* amplificatore di segnale pH Hanna HI 98143;

- \* hardware di acquisizione dati National Instrument CompactDAQ;
  - \* pompe peristaltiche Mysui GMS-PS8, utilizzate per il dosaggio della soluzione titolante (NaOH) per il controllo del pH;
  - \* Sistema di controllo PLC comandato dal software sviluppato in Labview versione 8.6;
  - \* Contenitore di stoccaggio della soluzione titolante;
- In aggiunta sono stati impiegati altri elementi per lo studio del secondo stadio di digestione anaerobica (produzione di metano):
- \* Bottiglie in pirex® da 500 ml;
  - \* Eudiometri da 1 l.

In Figura 1 viene mostrato lo schema della postazione sperimentale.

Figura 1 – Schema della postazione sperimentale

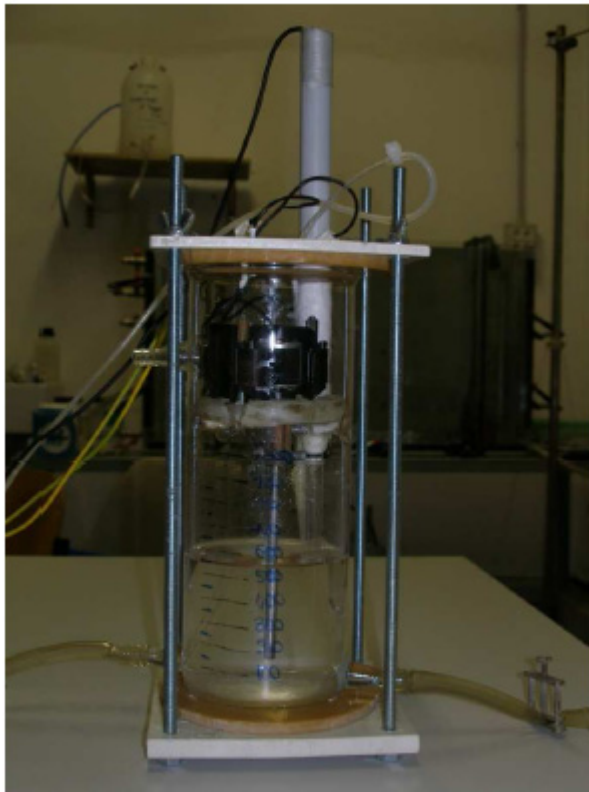


I reattori (cfr. Figura 2) in vetro Pirex®, di forma cilindrica e volume pari a 1000 ml, sono stati forniti di tre uscite porta gomma, due alla base per l'alimentazione e il campionamento del digestato ed una superiore collegata attraverso tubi in tygon® agli eudiometri per la misura del volume di biogas prodotto. La tenuta al gas del sistema è stata assicurata tramite l'impiego di quattro barre 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 e due barre di alluminio facenti funzione di elica, alloggiato all'interno del reattore su di un supporto in plexiglas.

Figura 2 – Schema della postazione sperimentale



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

Gli eudiometri sono stati riempiti di una soluzione acida e salina ottenuta mediante saturazione di acqua deionizzata con cloruro di sodio (NaCl) e con successiva aggiunta di acido cloridrico (HCl) per creare condizioni di pH (circa 2) tali da minimizzare la solubilizzazione dell'anidride carbonica presente nel biogas. Tale soluzione è stata successivamente colorata con il composto organico 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 la produzione volumetrica di biogas. Ogni reattore è stato riempito con 500 g. di miscela costituita da FORSU ed inoculo in percentuali di 45% e 55% (valori ricavati da precedenti risultati sperimentali condotti sullo stesso substrato).

Al fine di consentire una migliore riproducibilità delle condizioni sperimentali e di disporre di substrato fresco all'inizio di ciascuna prova, si è deciso di effettuare le prove di digestione su una FORSU (Frazione Organica dei Rifiuti Solidi Urbani) sintetica ricreata ad hoc in laboratorio.

---

Questa è stata ottenuta mediante miscelazione di diverse frazioni merceologiche nelle seguenti percentuali (ottenute da un'indagine circa la composizione media della FORSU in Italia):

- \* 25% pasta e riso;
- \* 35% verdura;
- \* 20% frutta;
- \* 10% carne;
- \* 10% pane.

Per ottimizzare le condizioni di biodegradazione del substrato da parte dei microrganismi, nonché 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 inoculo è stato utilizzato un fango aerobico proveniente dalla linea di ricircolo della vasca di ossidazione biologica dell'impianto di trattamento delle acque reflue di Roma Nord, prima del suo utilizzo l'inoculo è stato ispessito a gravità in laboratorio per 24 ore.

La miscela così formata è stata poi sottoposta ad un pretrattamento termico in forno a muffola alla temperatura di 110°C per una durata di 30 minuti. In questo modo è stato possibile selezionare la classe dei batteri idrogeno-produttori (Clostridia), in quanto tali batteri, al contrario di quelli metanigeni, riescono a sopravvivere alle alte temperature. Dopo il riempimento il reattore è stato flussato con azoto (N<sub>2</sub>) alla pressione di 0,5 atm per circa 30 minuti, in modo da consentire l'espulsione dell'ossigeno atmosferico dal comparto di digestione. Dopo il flussaggio, l'eudiometro collegato al reattore è stato riportato nella sua posizione di equilibrio aprendo il rubinetto adibito a tale operazione.

Ogni reattore è stato poi avvolto con uno scambiatore di calore alimentato con l'acqua presente nel bagno termostatico, portata ad una temperatura di  $40 \pm 1^\circ\text{C}$ . Si è provveduto quotidianamente ad effettuare un controllo della temperatura e del livello dell'acqua presente all'interno del bagno termostatico, effettuando gli opportuni reintegri ove necessario. Per evitare dispersioni di calore lo scambiatore è stato avvolto con un materiale isolante.

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 spiegato in seguito.

I campionamenti di biogas sono stati eseguiti con una siringa da 20 cc avvolta con del 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 di campionare l'aria contenuta nella parte finale del tubicino, è stata prelevata una quantità di gas pari alla capacità della siringa. Effettuato il prelievo, l'ago è stato immediatamente inserito in un tappo di gomma di butile per evitare perdite di gas. Successivamente il gas prelevato è stato sottoposto ad analisi gascromatografica per valutare il contenuto di H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>.

I campionamenti di liquido sono stati realizzati con una siringa da 60 cc, prelevando 30 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 in un secondo momento.

Questi campioni sono stati analizzati per determinare la concentrazione di acidi grassi volatili, di solidi totali e volatili e di carboidrati.

Le bottiglie in pirex da 500 ml, utilizzate per il secondo stadio di digestione, sono state anch'esse chiuse con appositi tappi di gomma di butile per garantire la tenuta al gas e sono state collegate tramite un tubo in tygon ed un portagomma, posto in testa alla bottiglia, all'eudiometro riempito con la stessa soluzione salina acida presente negli eudiometri descritti precedentemente.

Per eseguire il campionamento, la bottiglia è stata munita di un portagomma.

Per mantenere le condizioni ottimali di temperatura per il processo, ciascun reattore è stato avvolto con uno scambiatore di calore all'interno del quale circolava acqua calda proveniente dal bagno termostatico. Lo scambiatore è stato a sua volta rivestito con un materiale isolante.

Le modalità di campionamento, sia del gas che del digestato, sono state eseguite come descritto per il primo stadio di digestione.

### ***Caratterizzazione del Substrato e dell'Inoculo***

Sono stati analizzati i seguenti parametri:

Solidi Totali

Solidi Volatili

Carboidrati

Azoto ammoniacale libero

Acidi grassi volatili (VFA):

- \* Acido acetico;
- \* Acido propionico;
- \* Acido iso-butyrico;
- \* Acido butyrico;
- \* Acido iso-valerico;
- \* Acido valerico.

Quantità e composizione del biogas

### ***Sistema automatico di controllo del pH***

Il pH all'interno del reattore è stato controllato tramite un sistema di misura in continuo del pH stesso ed un sistema in retroazione negativa Proporzionale-Integrativo-Derivativo (PID) utilizzato per l'automazione del dosaggio della base, e più precisamente di soda (NaOH).

Il sistema di controllo del pH è costituito da:

\* un sensore sonda pH Hanna HI 1090 specifico per liquidi ad alta viscosità. Esso è un tipo di elettrodo pH combinato caratterizzato da una giunzione doppia in vetro smerigliato e fornito di un polimero come elettrolita. La Temperatura di lavoro va dai -5 ai 95 °C, mentre la pressione massima è di 3 bar.

\* un trasmettitore di segnale Hanna HI 98143; Esso è un trasmettitore di pH e conducibilità capace di ricevere direttamente e simultaneamente segnali da un elettrodo pH e da una sonda EC.

Trasmette un segnale in uscita in corrente a 4-20 mA, proporzionale al segnale in ingresso, ma indipendente da variazioni del carico. La compensazione di temperatura per le misure di conducibilità viene effettuata automaticamente da un apposito circuito del trasmettitore.

\* L' hardware di acquisizione dati (DAQ) della 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. Essa è una pompa 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 20mA, dove a 4mA 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 (Laboratory Virtual Instrumentation Engineering Workbench) versione 8.6, diffusamente impiegato per scopi sia scientifici che industriali per la programmazione grafica di sistemi di misura e automazione.

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

\* modulo di taratura del pH sulla base dell'intensità del segnale di corrente inviato dal sistema di misura e amplificazione e acquisito mediante il CompactDAQ

\* modulo per la registrazione su file dei valori di pH misurati (1 valore/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/s)

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:

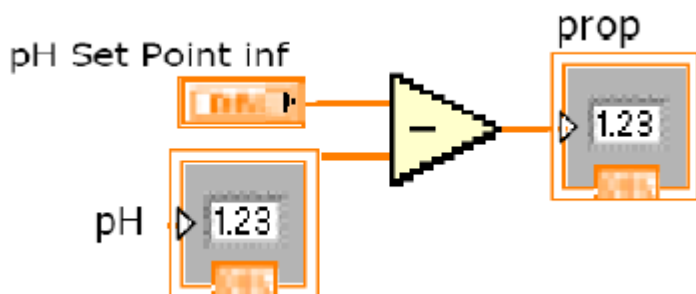
$$C(t) = k_p e(t) + k_d \frac{de(t)}{dt} + k_i \int_0^t e(\tau) d\tau$$

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.

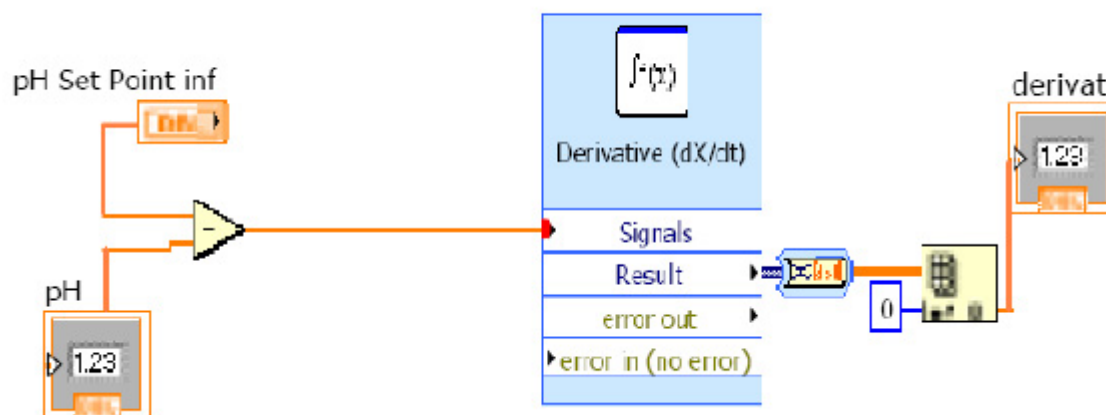
Il blocco proporzionale rappresenta il contributo del segnale in uscita proporzionale allo scarto all'istante considerato (cfr. Figura 3).

Figura 3 – 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. Quest'ultimo può costituire un termine positivo o negativo, a seconda che lo scarto tenda ad aumentare o a diminuire nel tempo.

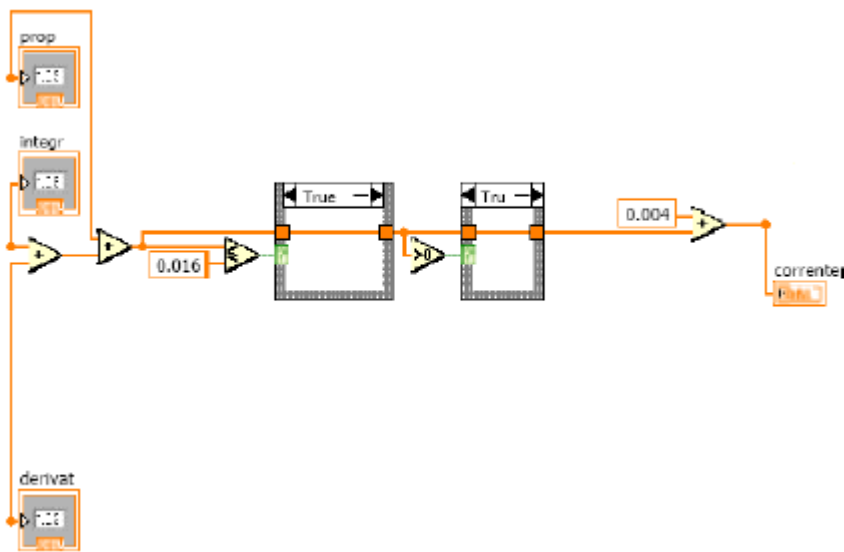
Figura 4 – Modulo del sistema di regolazione relativo al controllo derivativo



La presenza del termine derivativo consente dunque di ridurre l'intensità del segnale in uscita dal blocco di controllo PID nel caso in cui il sistema tenda ad avvicinarsi al valore di set point prefissato, riducendo dunque in tal caso il dosaggio di titolante richiesto.

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

Figura 5 – Modulo del sistema di regolazione relativo alla combinazione del controllo 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 della National Instrument. Attraverso tale programma è stato creato un block diagram (cfr. Figura 6) che consente l'elaborazione dei dati di input, provenienti dal DAQ, ed insieme al sistemadi controllo PID, permette il controllo del pH visualizzato nel front panel.

Figura 6 – Block diagram in LabView

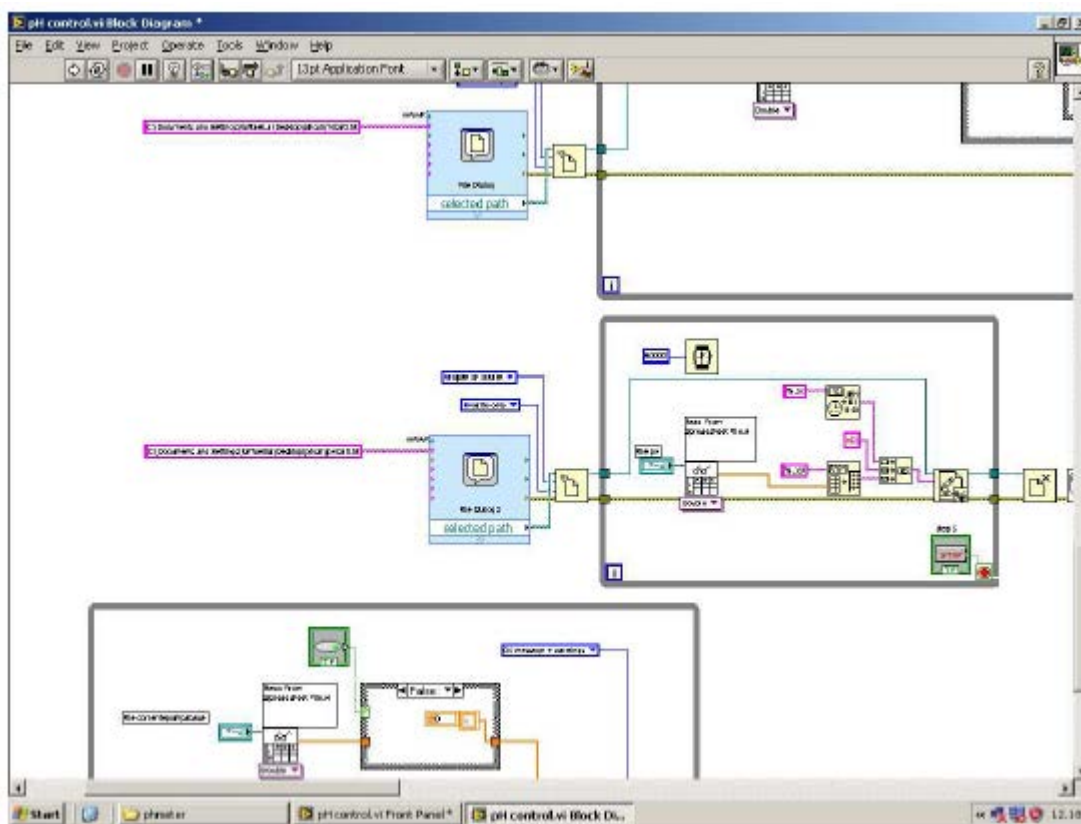
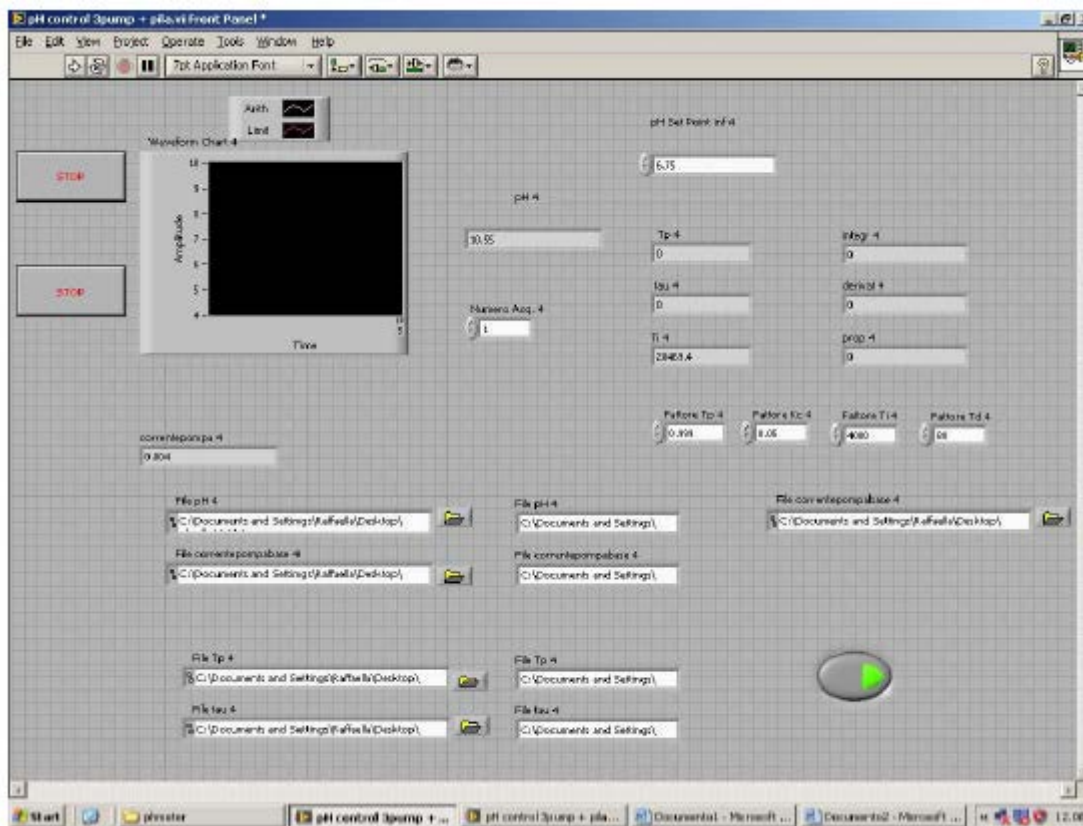


Figura 7 – Front panel in LabView



Il valore del pH è stato così 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 misurare l'intensità di corrente assorbita dalla pompa dosatrice del reagente e di calcolare, grazie ad opportune rette di taratura precedentemente ricavate, i quantitativi di reagente dosati all'interno del reattore.

### ***Analisi della cinetica del processo di produzione di idrogeno***

I dati sperimentali relativi ai volumi cumulati di biogas prodotto nel 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:

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

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

### ***Descrizione generale della sperimentazione***

Il principale obiettivo del presente lavoro è stato quello di ottimizzare il processo di produzione di idrogeno e metano da digestione anaerobica a doppio stadio di rifiuti organici.

L'insieme di prove effettuate ha permesso di individuare i parametri operativi fondamentali per conseguire l'incremento della produzione di bioidrogeno nel primo stadio e di valutare la produzione di metano conseguibile nel successivo stadio di digestione.

Quali substrati, sono stati utilizzati:

- \* FORSU sintetica ricostruita in laboratorio;
- \* fango aerobico dell' impianto di trattamento delle acque reflue di Roma Nord;
- \* fango anaerobico dell'impianto di trattamento delle acque reflue di Roma Nord.

L'impiego del fango aerobico è stato necessario al fine di fornire, eventualmente previa preselezione degli stessi, microrganismi idrogenogeni (Sang -Hyoun, Sun-Kee Han, Hang-Sik Shin-2004). La necessità di uno stadio di pretrattamento che dfavorisca lo sviluppo delle comunità desiderate, deriva dal fatto che colture miste quali possono essere considerati i fanghi di depurazione, risultano caratterizzate dalla compresenza sia di microrganismi idrogenogeni che di microrganismi idrogemofili. Per garantire un'elevata produzione di idrogeno è stato necessario pretrattare termicamente l'inoculo al fine di eliminare i microrganismi non sporigeni che consumano idrogeno come i batteri metanigeni, homoacetogeni e solfato riduttori.

E' stato effettuato, quindi, un pretrattamento termico del fango a 110 °C in modo da selezionare i microrganismi idrogeno-produttori, infatti, questi microrganismi, della specie dei Clostridium, producono delle endospore che sono in grado di resistere alle alte temperature (Bita Baghchehsaraee, George Nakhla, Dimitre Karamanev, Argyrios Margaritis, Gregor Reid- 2008).

Tale procedura si è rilevata valida, in quanto in tutte le prove effettuate non è mai stata riscontrata la presenza di metano. L'inoculo anaerobico è stato utilizzato per poter garantire il corretto avvio della fase metanigena nel secondo stadio.

## 2. RISULTATI E DISCUSSIONI

### *Caratterizzazione del substrato e dell'inoculo*

In Tabella 1 vengono riportate le principali caratteristiche della frazione organica dei rifiuti (FORSU) ricostruita in laboratorio secondo quanto riportato nel paragrafo "Materiali e Metodi",

Tabella 1 – Caratteristiche del substrato e dell'inoculo

	<b>FORSU</b>	<b>Fango aerobico</b>	<b>Fango anaerobico</b>
Solidi Totali, ST (%)	15.9	3.1	2.6
Solidi Volatili, SV (%)	99.7	98.6	46.2
pH	5.5	5.5	7.0

### ***Prove batch per la produzione di H<sub>2</sub> in condizioni di pH controllato***

Le prove in batch con controllo in continuo del pH sono state realizzate al fine di migliorare le rese di produzione di H<sub>2</sub> evitando i fenomeni di inibizione dei processi di idrogenogenesi in condizioni acide, osservati nelle prove sperimentali condotte nel corso del primo anno di attività.

Nel corso di tali prove, si era infatti osservato come alla naturale diminuzione del pH in campo acido, dovuta alla formazione di acidi volatili prodotti per effetto delle reazioni metaboliche, corrispondesse una riduzione del tasso di produzione dell'idrogeno, fino a giungere a produzioni nulle quando il pH scendeva al di sotto della soglia di circa 4.5 unità.

Al fine di individuare le condizioni ottimali di pH, valutate in termini di rese di produzione di H<sub>2</sub>, sono state eseguite prove di digestione a pH controllato ai seguenti valori: 6; 6,5; 7; 7,5.

Il controllo del pH è stato eseguito in continuo mediante il sistema automatico di controllo e regolazione in Labview descritto nel Paragrafo 1, ed è stato realizzato mediante aggiunta di NaOH.

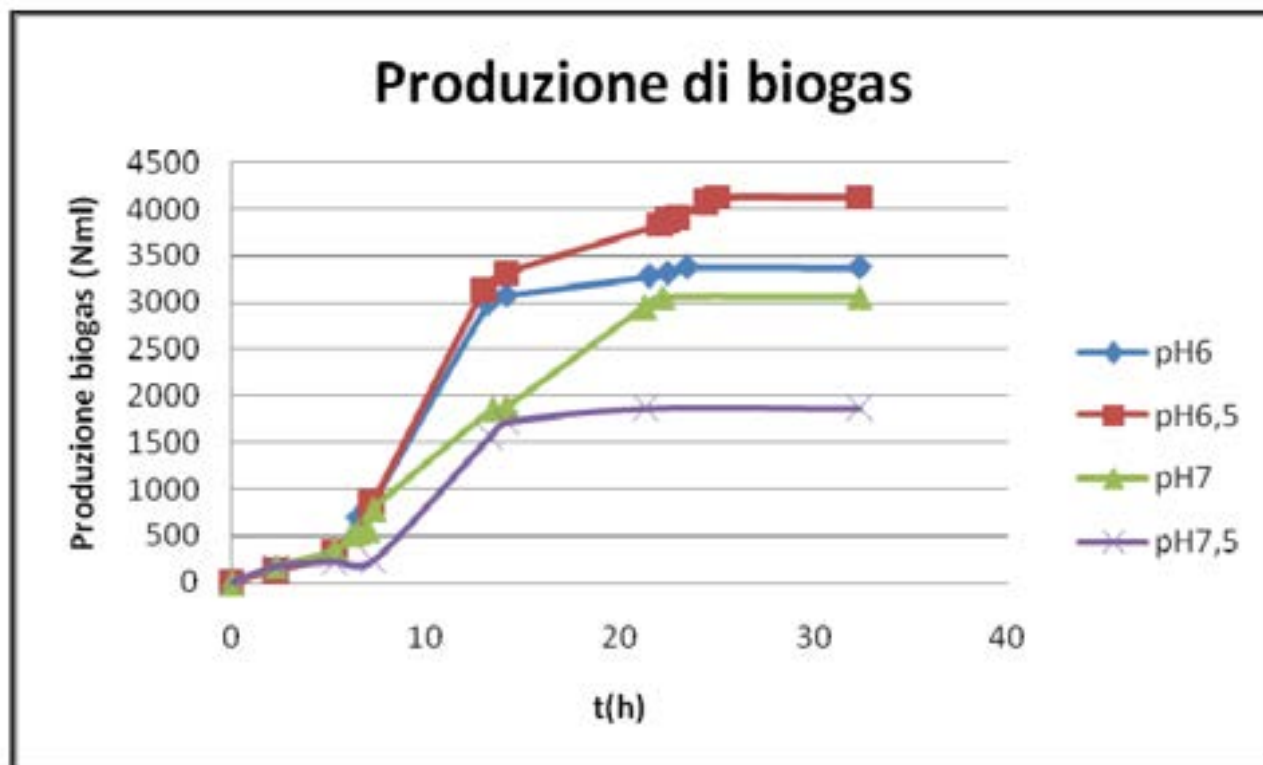
Le prove di digestione sono state eseguite su miscele costituite da:

- 45% di FORSU
- 55% di fango aerobico pretrattato.

### ***Andamento della produzione di biogas***

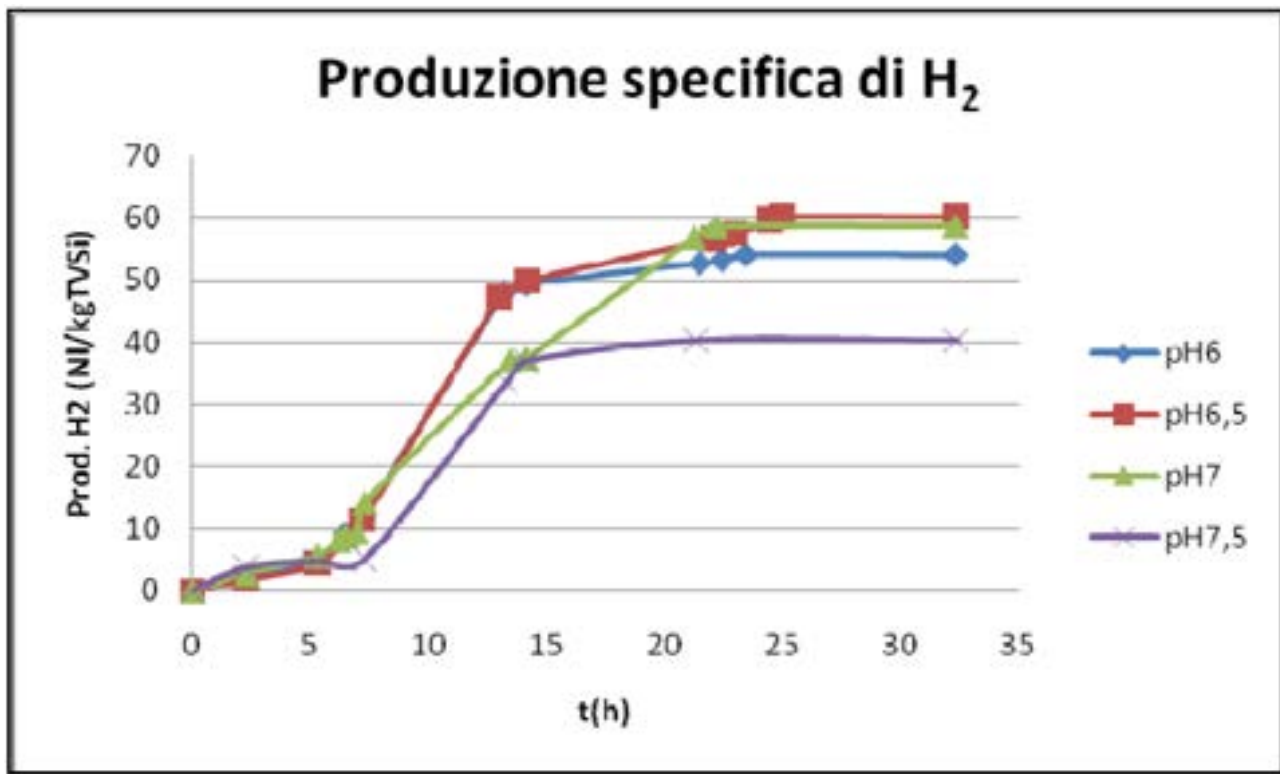
In Figura 8 e in Figura 9 vengono riportate, rispettivamente, la produzione cumulata di biogas e la produzione cumulata specifica, ottenute dalle quattro differenti prove in batch a pH controllato.

Figura 8 – Produzione cumulata di biogas nelle diverse prove a pH controllato



Le curve che rappresentano la produzione specifica cumulata di H<sub>2</sub> (Nl/kgTVSi), ottenute dai dati precedenti utilizzando le concentrazioni misurate di H<sub>2</sub> nel biogas, sono riportate in :

Figura 9 - Produzione cumulata specifica di H<sub>2</sub> nelle diverse prove a pH controllato



Si può notare come la produzione di biogas totale ( $H_2 + CO_2$ ) sia più elevata in condizioni di pH pari a 6,5, sebbene non necessariamente a volumi maggiori di biogas complessivo prodotto siano corrisposte maggiori rese di produzione di  $H_2$ .

E' possibile, infatti, osservare come, a seconda del valore di set-point di pH mantenuto nel corso della prova, si siano misurate concentrazioni di  $H_2$  nel biogas anche sensibilmente diverse, con valori massimi superiori all'80% in volume per il test condotto a pH 7,5 e valori minimi tra il 40 e 50% in volume per la prova condotta a pH 6,0.

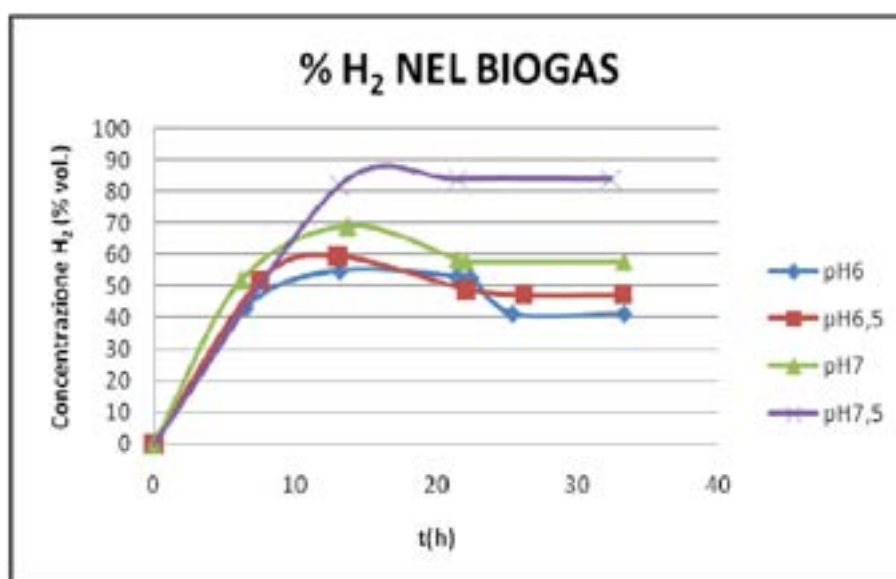
Tenendo conto dei volumi di biogas complessivo prodotto e del contenuto di  $H_2$  al suo interno, si è osservato come la produzione cumulata di  $H_2$  nelle prove a pH 6,5 e 7,0 sia risultata confrontabile e pari ad un valore totale di circa 60 NI/kg TVSi.

Si può notare come la produzione di biogas totale ( $H_2 + CO_2$ ) sia più elevata in condizioni di pH pari a 6,5, sebbene non necessariamente a volumi maggiori di biogas complessivo prodotto siano corrisposte maggiori rese di produzione di  $H_2$ .

E' possibile, infatti, osservare come, a seconda del valore di set-point di pH mantenuto nel corso della prova, si siano misurate concentrazioni di  $H_2$  nel biogas anche sensibilmente diverse, con valori massimi superiori all'80% in volume per il test condotto a pH 7,5 e valori minimi tra il 40 e 50% in volume per la prova condotta a pH 6,0 (cfr. .

Tenendo conto dei volumi di biogas complessivo prodotto e del contenuto di  $H_2$  al suo interno, si è osservato come la produzione cumulata di  $H_2$  nelle prove a pH 6,5 e 7,0 sia risultata confrontabile e pari ad un valore totale di circa 60 NI/kg TVSi.

Figura 10 - Concentrazione di  $H_2$  (espressa in %) nel biogas prodotto nelle prove a pH controllato



### *Analisi della cinetica del processo di produzione dell'H<sub>2</sub>*

Sulla base dei risultati dell'interpolazione effettuata utilizzando l'equazione di Gompertz modificata, sono stati ricavati per ogni prova in batch i parametri  $P_s$ ,  $R_m$ ,  $\lambda$ , della curva teorica interpolante l'andamento della produzione specifica di idrogeno. Le curve teoriche di interpolazione dei dati sperimentali ottenuti nelle prove a pH controllato, unitamente ai risultati sperimentali, sono riportate in Figura 11 e seguenti.

Figura 11 - Curva teorica e dati sperimentali nella prova a pH controllato al valore 6

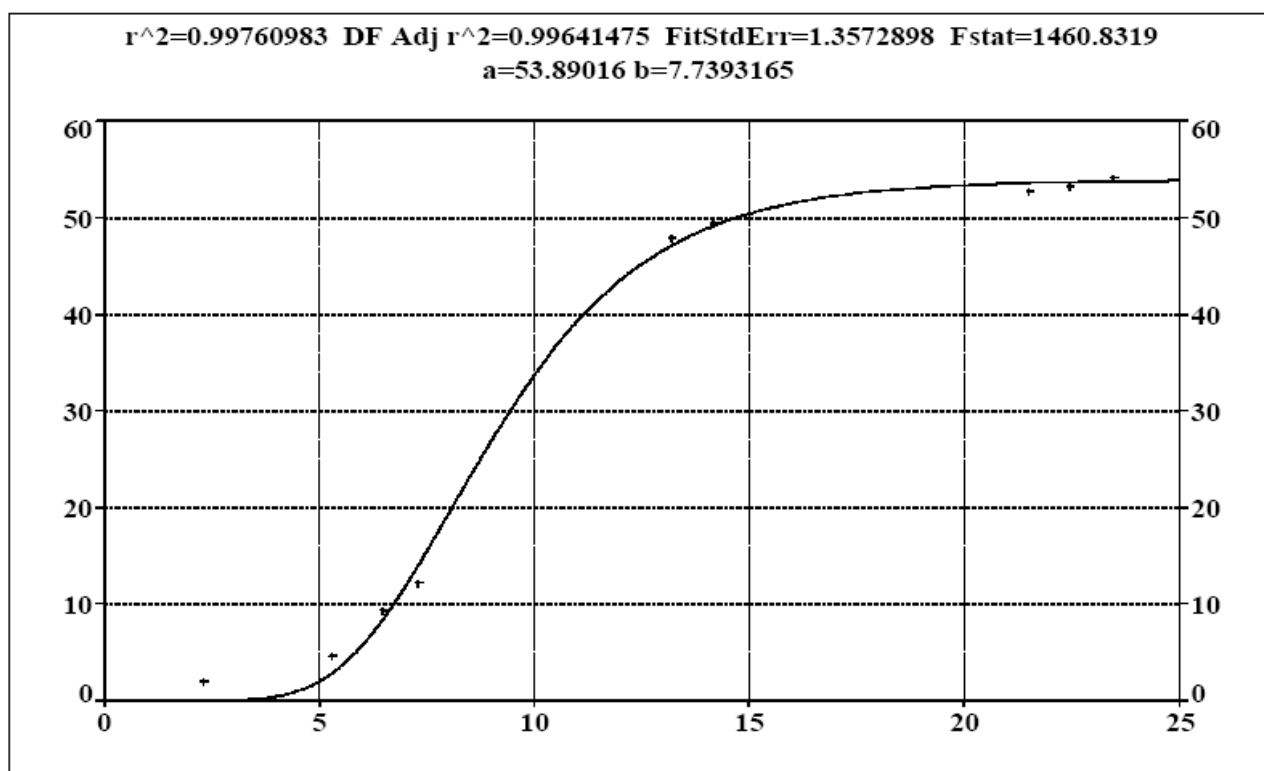


Figura 12 - Curva teorica e dati sperimentali nella prova a pH controllato al valore 6.5

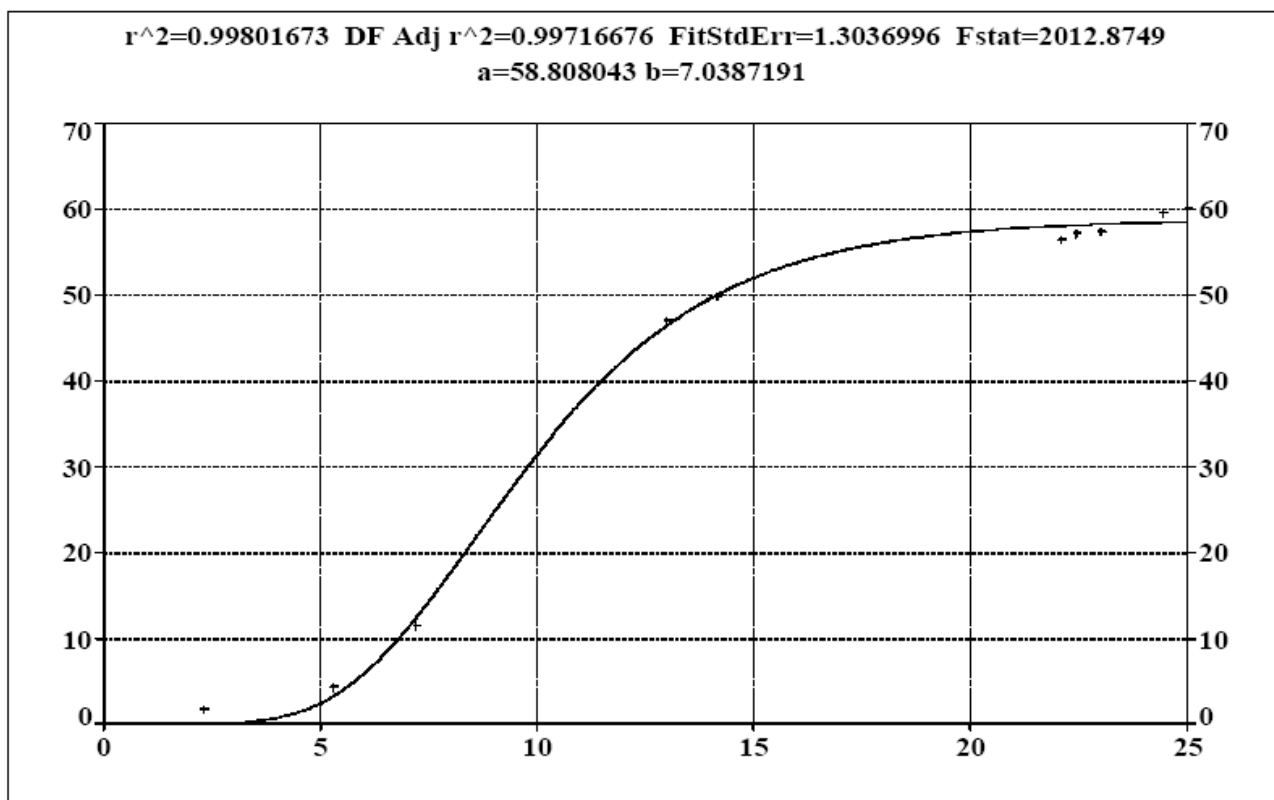


Figura 13 - Curva teorica e dati sperimentali nella prova a pH controllato al valore 7.0

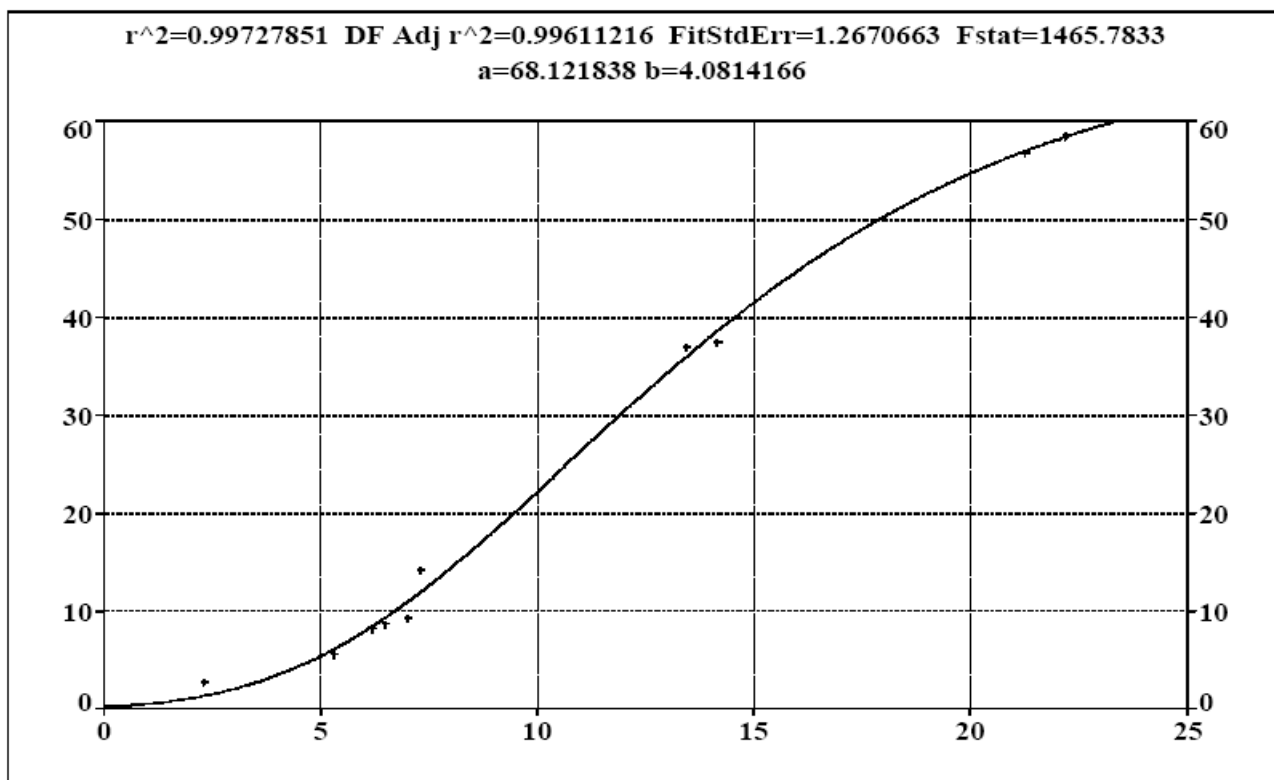
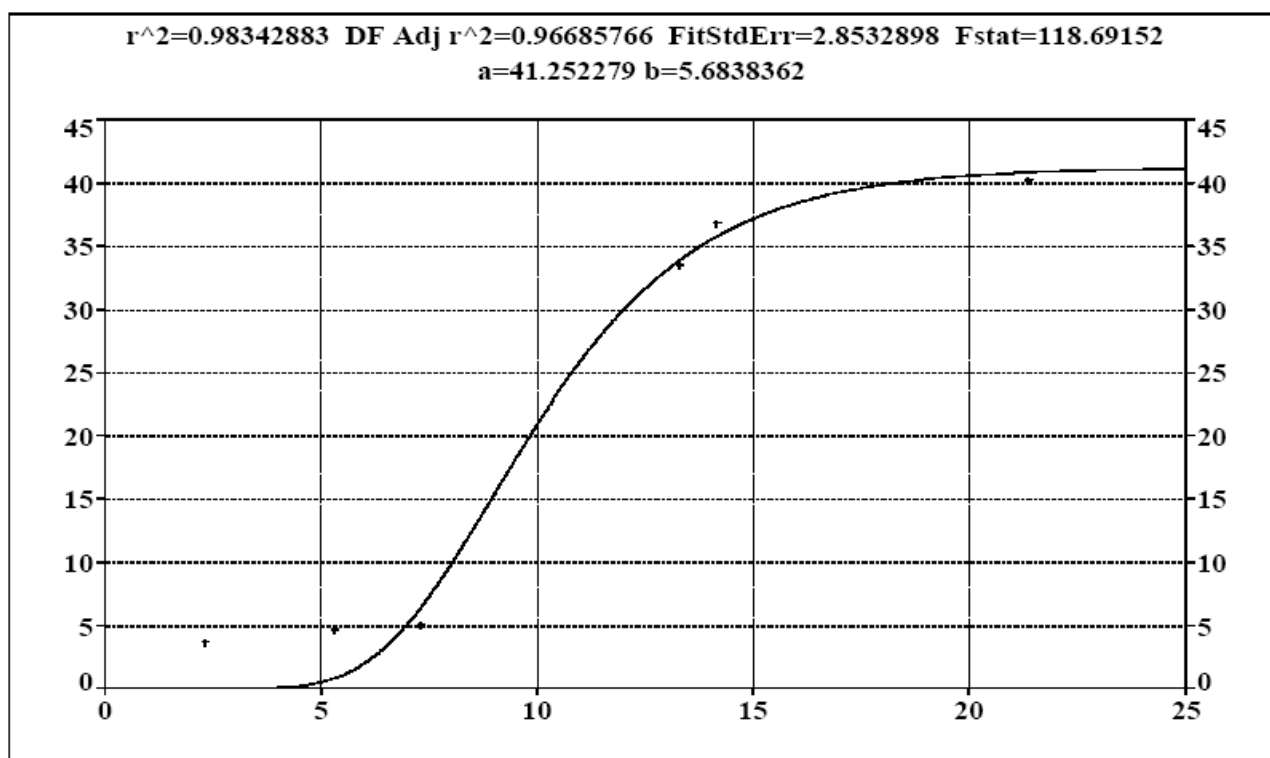


Figura 14 - Curva teorica e dati sperimentali nella prova a pH controllato al valore 7.5



Nella Tab. 6.9 vengono riportati i valori dei parametri cinetici stimati nelle diverse condizioni di pH. E' interessante notare come la prova con pH controllato 7, pur avendo una modesta velocità massima di produzione di H<sub>2</sub> (R<sub>m</sub>), sia caratterizzato da un tempo di acclimatazione della biomassa ( $\lambda$ ) inferiore rispetto agli altri batch e da una produzione massima teorica (P<sub>s</sub>) maggiore.

Tabella 2 – Parametri cinetici stimati per le prove a pH controllato

	pH 6	pH 6.5	pH 7.0	pH 7.5
P <sub>s</sub> (Nml)	53.89	58.81	68.12	41.25
R <sub>m</sub> (Nml/h)	7.74	7.04	4.08	5.68
$\lambda$ (h)	5.50	5.49	4.57	6.30

### *Andamento dei VFA*

I VFA rappresentano un parametro fondamentale per tutto il processo di digestione anaerobica. Si può osservare come nella prova a pH controllato a 6,0 e a 6,5 le concentrazioni di acido acetico e butirrico siano tra loro confrontabili e caratterizzate da andamenti temporali simili, sebbene nella prova condotta a pH 6,5 tali valori siano risultati circa doppi rispetto a quelli a pH 6,0.

Tali valori lasciano intendere che a queste condizioni di pH si instauri prevalentemente una fermentazione butirrica che ha come prodotti finali l'acido acetico e l'acido butirrico.

Nella prova condotta a pH controllato a 7,0 è stata riscontrata la concentrazione in assoluto più elevata di acido acetico, seguita da andamenti crescenti delle concentrazioni di acido propionico e butirrico.

Probabilmente in questo batch oltre ad una fermentazione butirrica ha avuto luogo anche una fermentazione propionica i cui prodotti sono acido acetico e propionico.

Anche nella prova condotta a pH 7,5 si notano concentrazioni maggiori di acido acetico rispetto al butirrico, ciò testimonia il fatto che il pH è un parametro fondamentale ai fini dell'evoluzione del processo di produzione biologica di H<sub>2</sub>, in quanto, è in grado di condizionare la tipologia del percorso metabolico seguito dalla biomassa.

Sia nella prova effettuata con pH controllato a 6,5 che in quella a pH = 7,0, in accordo a quanto riportato in letteratura, è stata osservata una maggiore produzione di acido acetico e butirrico, cui è associata una maggiore produzione di idrogeno.

In Figura 15 e seguenti viene riportata l'evoluzione dei VFA nel tempo per le diverse prove a pH controllato.

Figura 15 - Evoluzione dei VFA (pH = 6)

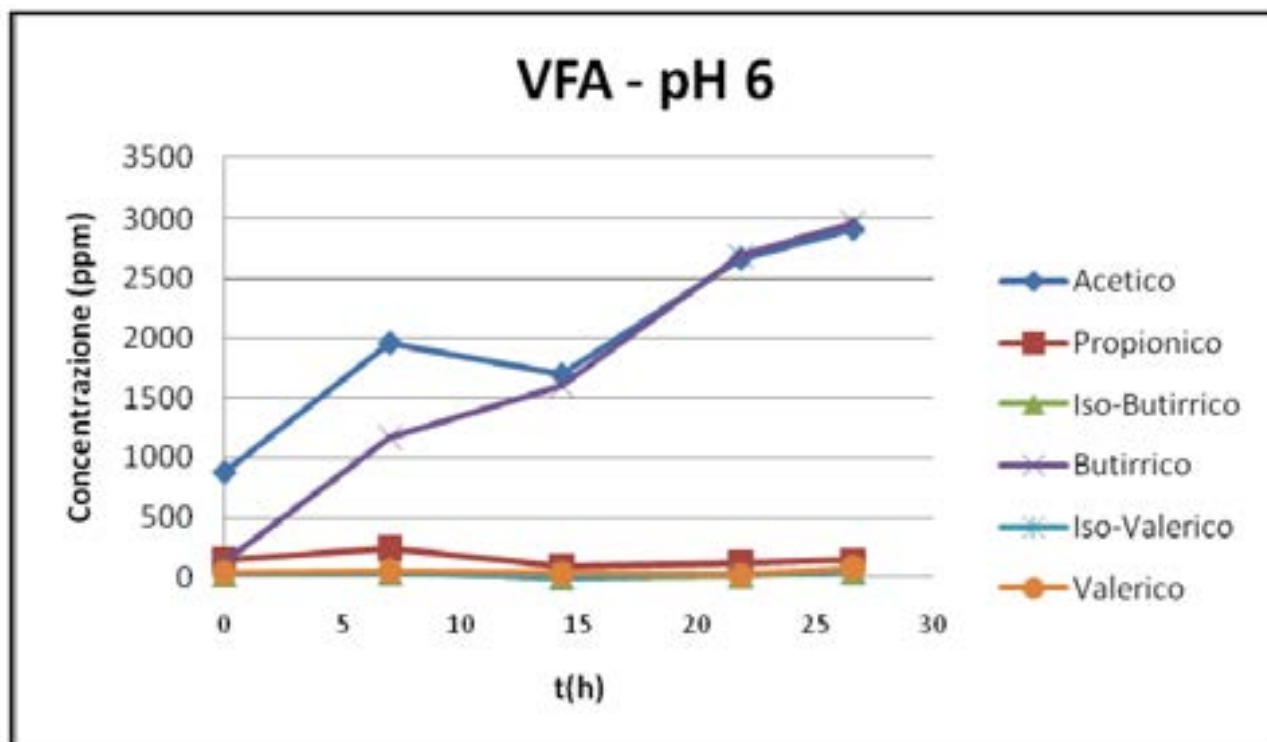


Figura 16 - Evoluzione dei VFA (pH = 6.5)

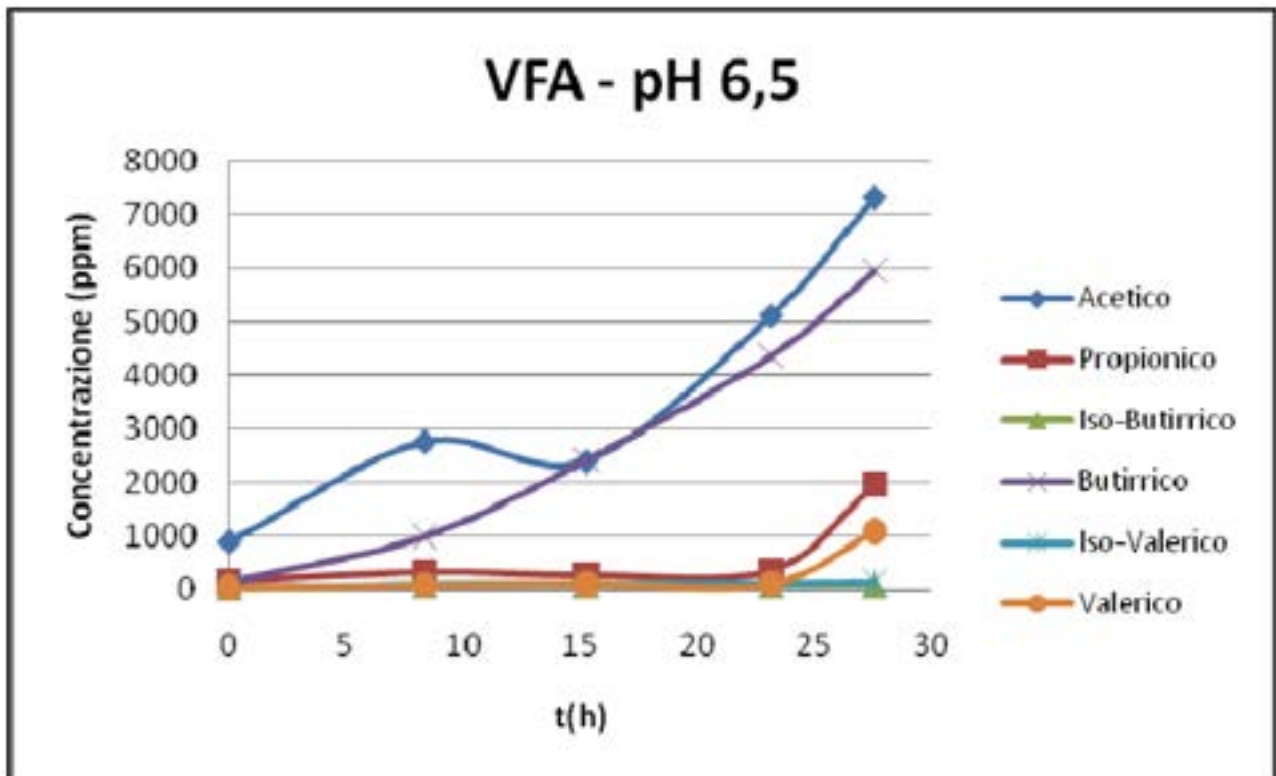


Figura 17 - Evoluzione dei VFA (pH = 7)

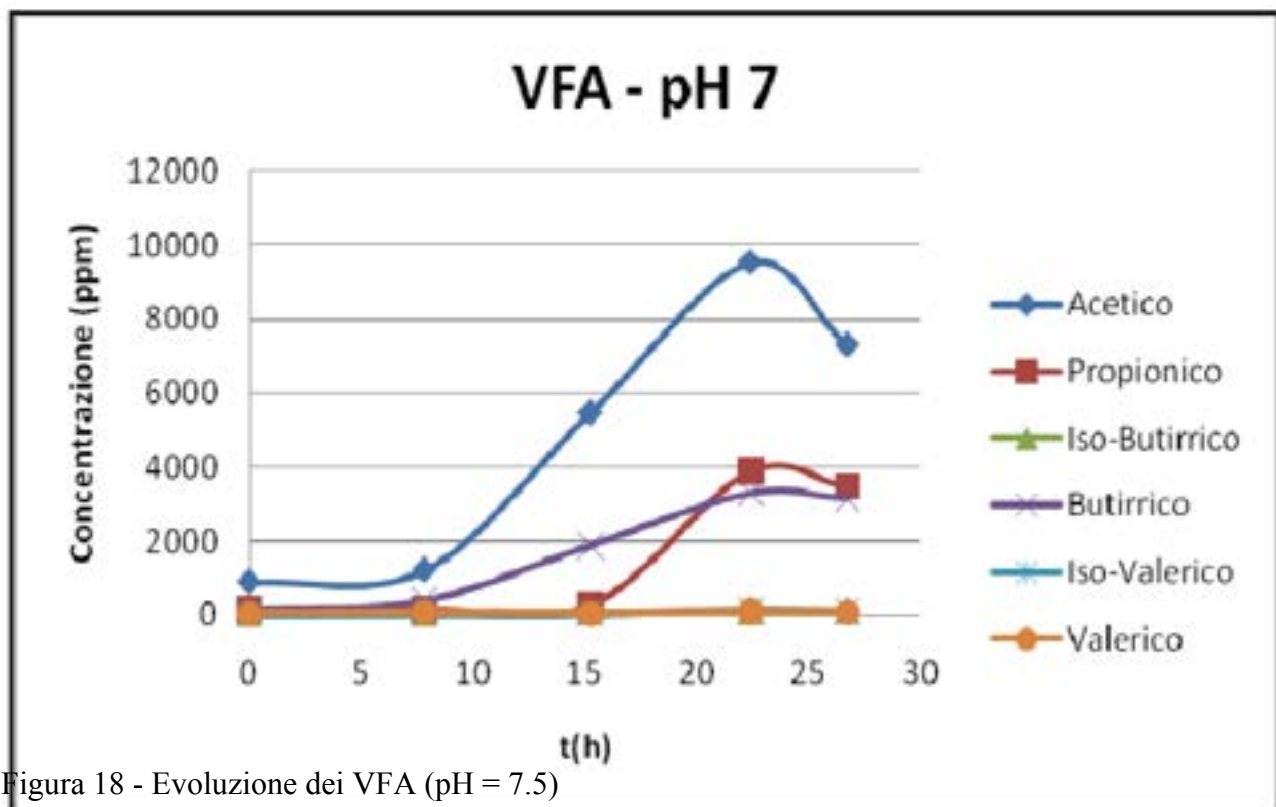
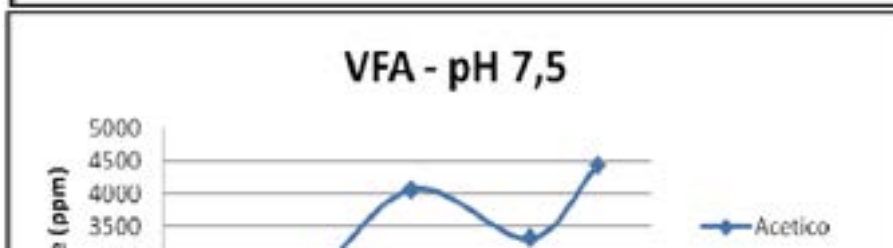


Figura 18 - Evoluzione dei VFA (pH = 7.5)

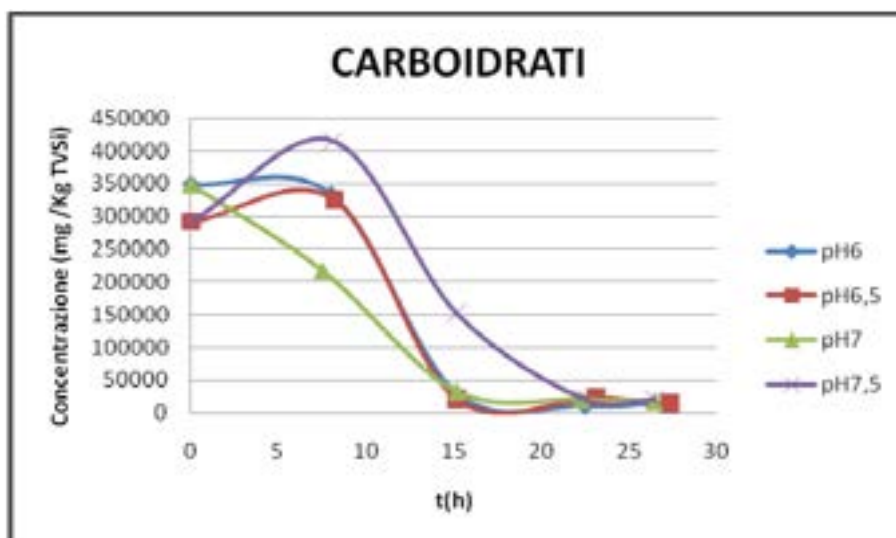


### *Evoluzione dei carboidrati*

L'analisi dei risultati sperimentali ha permesso di verificare una elevata degradazione dei carboidrati in tutte e quattro le prove, a testimonianza dell'elevata biodegradabilità di tali composti nelle condizioni tipiche del processo anaerobico di produzione dell' $H_2$ .

I valori delle rese di degradazione osservati nelle diverse prove sperimentali risultano tra loro molto simili, sicché l'influenza delle condizioni di pH sul grado di abbattimento dei carboidrati può essere ritenuto trascurabile.

Figura 19 - Evoluzione dei carboidrati in funzione delle condizioni di pH



L'efficienza d'abbattimento risulta essere prossima al 90%, nel caso della prova con pH controllato a 6,0 si è raggiunto un valore di rimozione pari al 95,5%.

### **PROVE IN SEMI-CONTINUO PER LA PRODUZIONE DI $H_2$**

Sulla base dei risultati ottenuti nelle prove in batch, si è scelto di effettuare dei test in semi-continuo con un valore di pH controllato a 7, in quanto si è osservato che in tali condizioni la produzione cumulata di H<sub>2</sub> risulta, insieme alla prova condotta a pH 6,5, la più elevata.

Inoltre dall' interpretazione della cinetica di produzione del biogas mediante l'equazione di Gompertz modificata, è emerso che la prova in batch a pH controllato a 7 è caratterizzata da un tempo di acclimatazione della biomassa ( $\lambda$ ) inferiore e da una produzione massima teorica ( $P_s$ ) maggiore rispetto alle altre prove.

Infine, è stato considerato che un digestato con un pH pari a 7 è certamente più idoneo alla produzione di metano nel secondo stadio. In tutte le prove effettuate il reattore è stato alimentato inizialmente con la stessa miscela utilizzata per le prove in batch; successivamente si è provveduto ad effettuare giornalmente il rinnovo della metà del volume di miscela presente nel reattore utilizzando soltanto la FORSU, mantenendo pertanto un tempo di residenza idraulica di 48 ore.

Sono state effettuate due prove in semi-continuo, una prima prova (SC1) della durata di 4 giorni ed una seconda prova (SC2) della durata di 7 giorni e alimentata con un campione di FORSU sottoposto a pretrattamento di omogeneizzazione. Entrambe le prove hanno evidenziato un decremento nel tempo della produzione di H<sub>2</sub>, probabilmente causato dal progressivo dilavamento della biomassa dal reattore.

### ***Produzione di biogas nella prova SC1***

In Figura 20 e seguenti, viene riportata l'evoluzione della produzione specifica di biogas e di H<sub>2</sub>, nonché della concentrazione di H<sub>2</sub>, ottenuta nella prova SC1.

Figura 20 - Evoluzione della produzione di H<sub>2</sub> e biogas

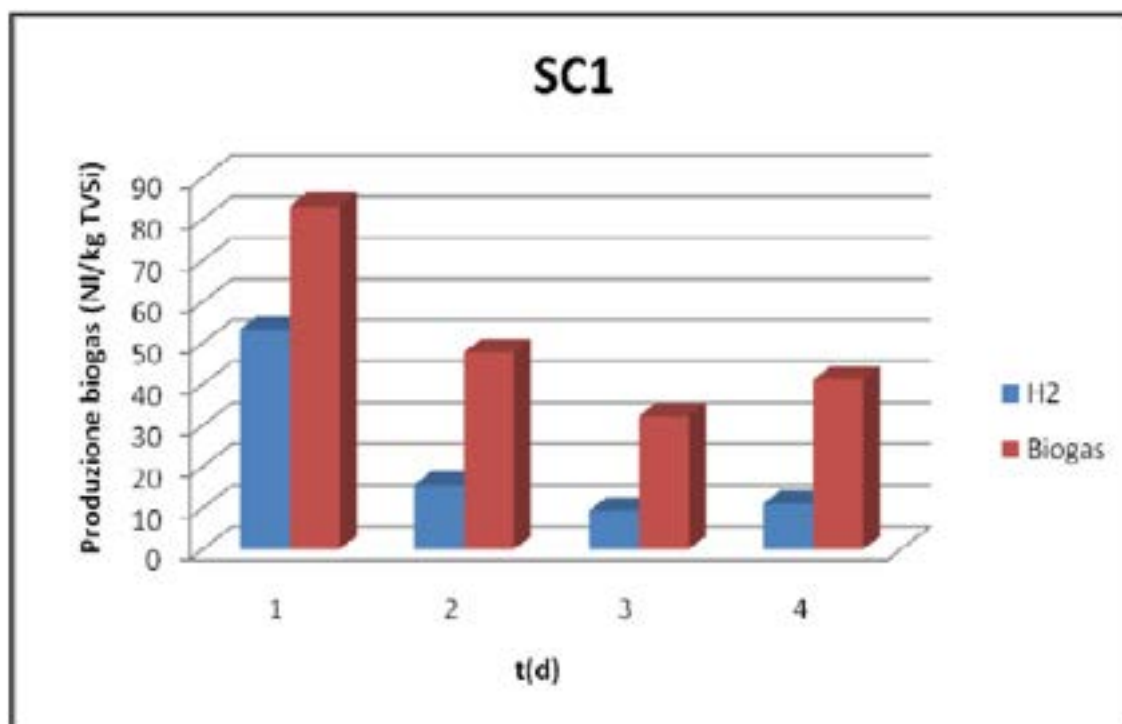
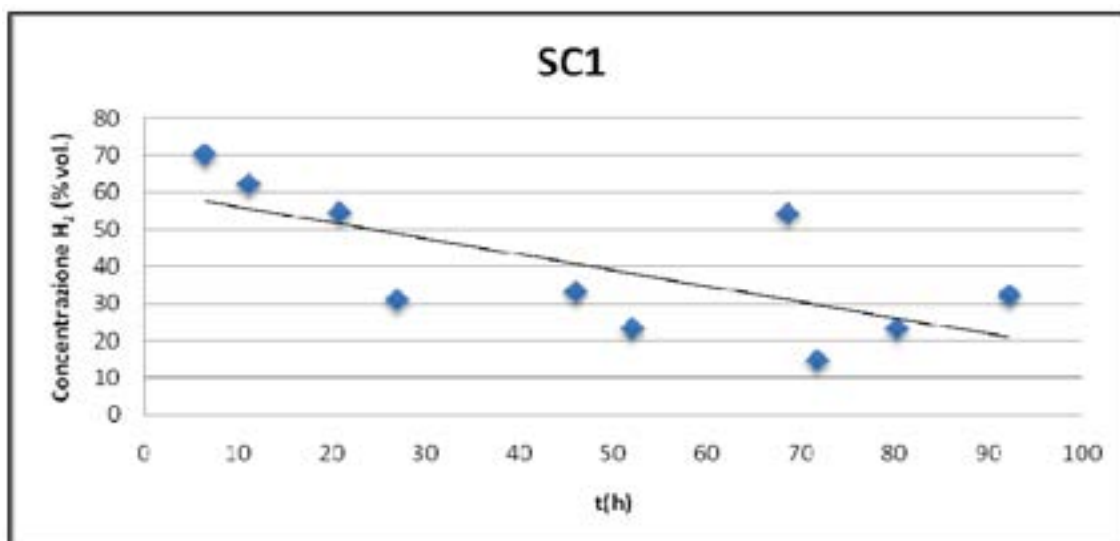


Figura 21 - Evoluzione della produzione di H<sub>2</sub> e biogas



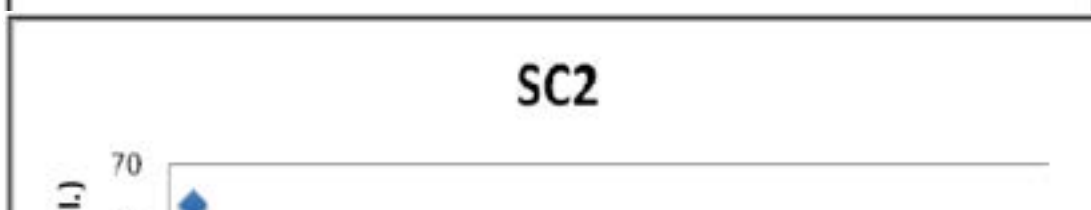
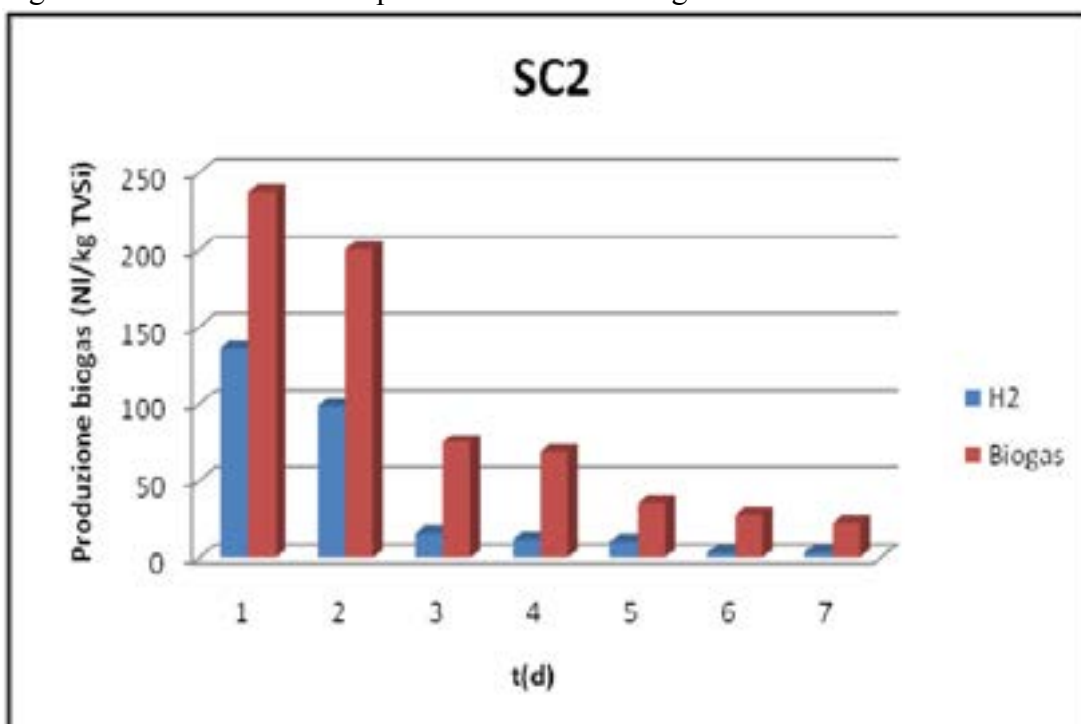
Si nota come sia la produzione specifica di idrogeno che la concentrazione dello stesso nel biogas tendono a decrescere nel tempo.

### ***Produzione di biogas nella prova SC2***

Visto l'andamento della prova SC1 si è deciso di effettuare un'altra prova in semi-continuo SC2 di una durata maggiore. La prova è stata alimentata con una FORSU resa più omogenea mediante un pretrattamento meccanico al fine di renderla prontamente idrolizzabile da parte dei microrganismi in modo da evitare la progressiva diminuzione della produzione di H<sub>2</sub>.

In Figura 22 e in Figura 23 vengono riportati rispettivamente l'andamento della produzione specifica di biogas e idrogeno e l'andamento della concentrazione di H<sub>2</sub> presente nel biogas.

Figura 22 - Evoluzione della produzione di H<sub>2</sub> e biogas



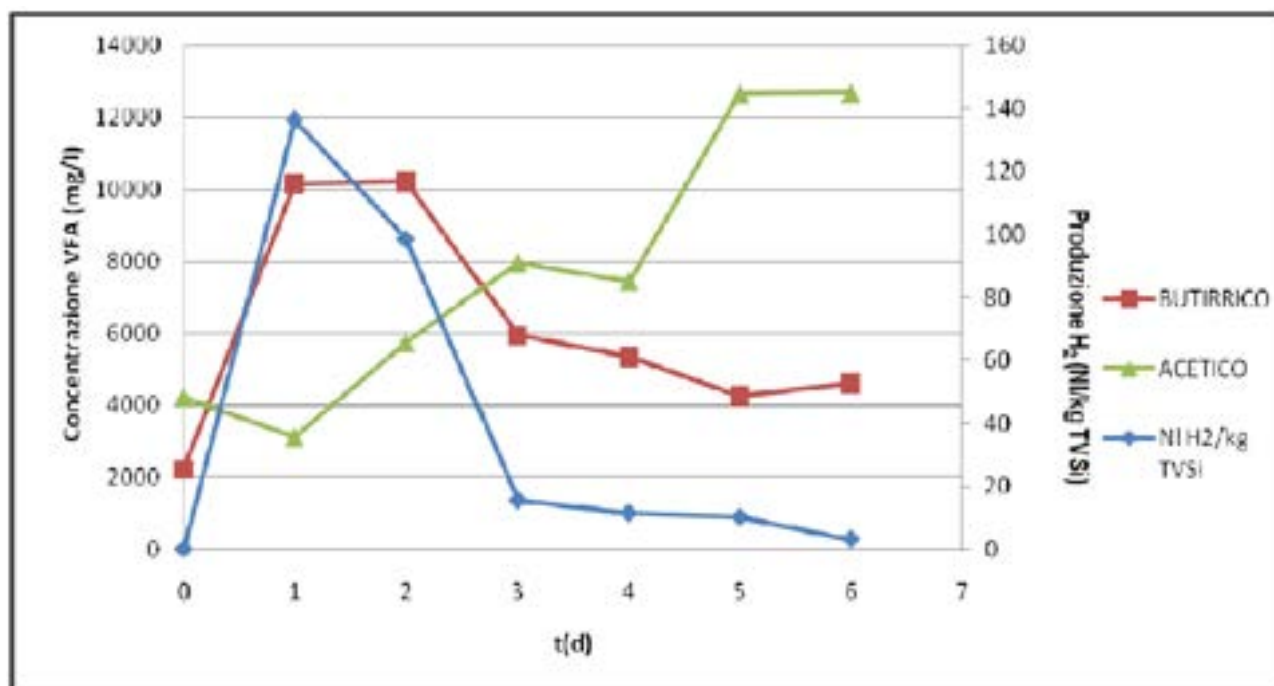
Purtroppo la maggiore omogeneizzazione della FORSU non ha evitato la progressiva diminuzione della produzione specifica di H<sub>2</sub> nel tempo. Al contrario è stato osservato un aumento considerevole della produzione specifica nelle prime 48 ore dovuta probabilmente ad una più veloce idrolisi dei carboidrati.

### ***Evoluzione dei VFA (prova SC2)***

Come riscontrato in letteratura si nota che esiste una relazione tra la produzione di acido butirrico e la produzione specifica di idrogeno.

Nel grafico è possibile verificare che nelle prime 24 ore si ha un aumento costante della concentrazione di acido butirrico fino a circa 10000 mg/l, tale aumento di concentrazione coincide con l'aumento della produzione specifica di H<sub>2</sub> (cfr.

Figura 24).

Figura 24 - Evoluzione della produzione di H<sub>2</sub>, acido acetico e butirrico nella prova SC2

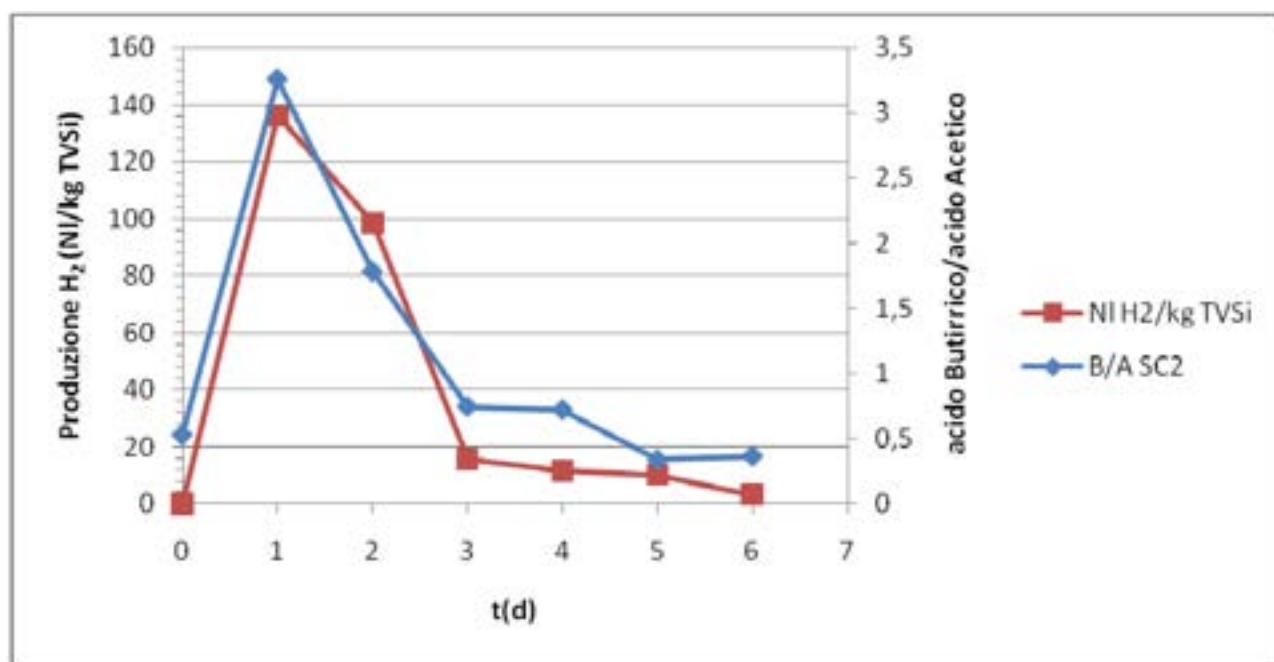
Questo andamento testimonia che nelle prime 24 ore nel reattore si instaura una fermentazione butirrica dovuta alla presenza di batteri idrogenoproduttori della specie dei Clostridium.

Per contro nel grafico viene evidenziato che dopo il primo giorno, a seguito dell'alimentazione del reattore con sola FORSU, si ha una diminuzione della concentrazione di acido butirrico e della produzione di idrogeno, mentre la concentrazione di acido acetico cresce costantemente sino a 13000 mg/l.

Ciò è dovuto presumibilmente al progressivo dilavamento della biomassa all'interno del reattore che modifica il tipo di percorso metabolico attraverso il quale si sviluppa la fermentazione dei carboidrati.

Molto interessante è anche l'andamento nel tempo del rapporto tra l'acido butirrico e l'acido acetico, infatti, tale rapporto al fine di ottenere elevate produzioni di H<sub>2</sub> deve essere compreso tra 2 e 4. Nella Figura 25 viene dimostrata l'effettiva correlazione che esiste tra l'andamento della produzione specifica di H<sub>2</sub> e l'andamento del rapporto tra l'acido butirrico e l'acido acetico.

Figura 25 - Andamento del rapporto tra le concentrazioni di acido butirrico e acido acetico rispetto alla produzione specifica di H<sub>2</sub> (prova SC2)



### ***Produzione di H<sub>2</sub> in prove con diverse modalità di rinnovo della miscela***

Al fine di comprendere quali siano effettivamente le condizioni operative migliori di un processo di digestione anaerobica a doppio stadio, si è deciso di confrontare due prove in semi-continuo alimentate in modo differente; una prova (SC3) è stata alimentata giornalmente con 250 g di una miscela FORSU-inoculo identica alla miscela iniziale, mentre l'altra (SC4), dopo l'alimentazione iniziale, è stata alimentata giornalmente con 250 g di FORSU.

Entrambe sono state mantenute ad un valore di pH controllato pari a 7 e ad una temperatura di 39 °C, mentre, l'alimentazione è stata effettuata ogni 24 ore, considerando un tempo di residenza idraulica di 48 ore, per una durata complessiva di 7 giorni.

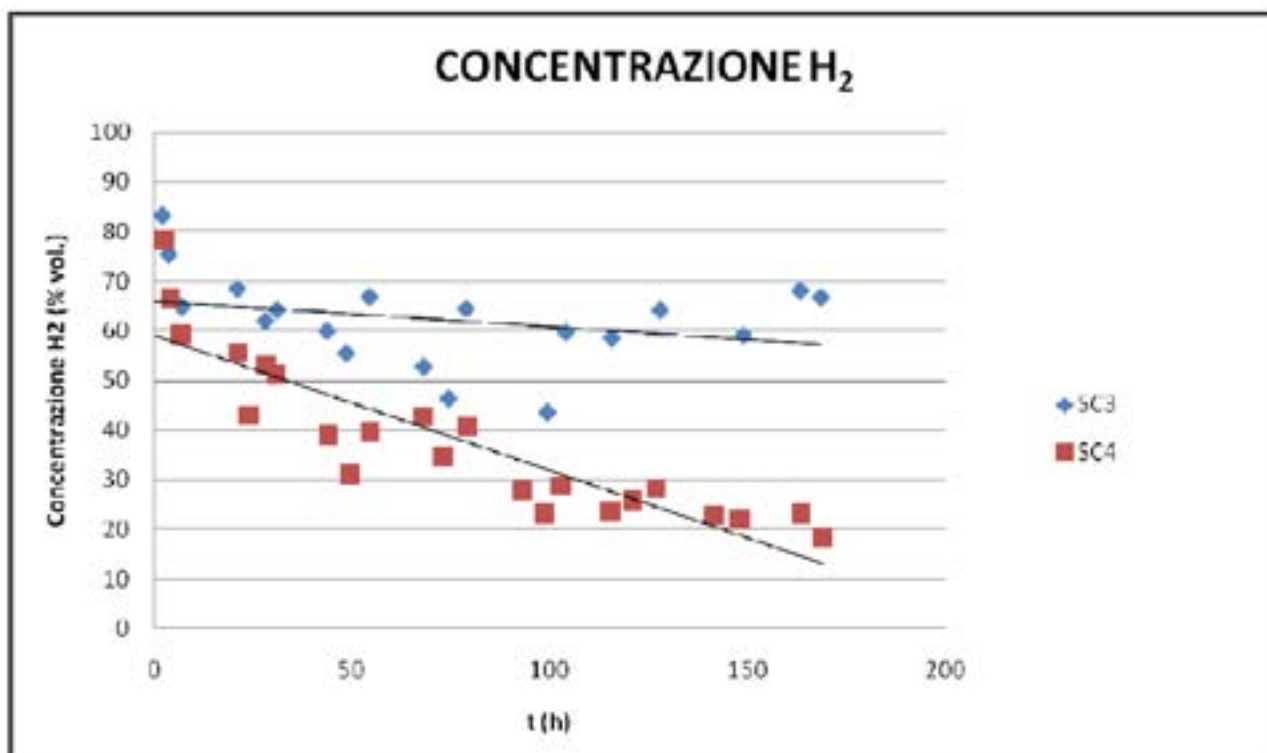
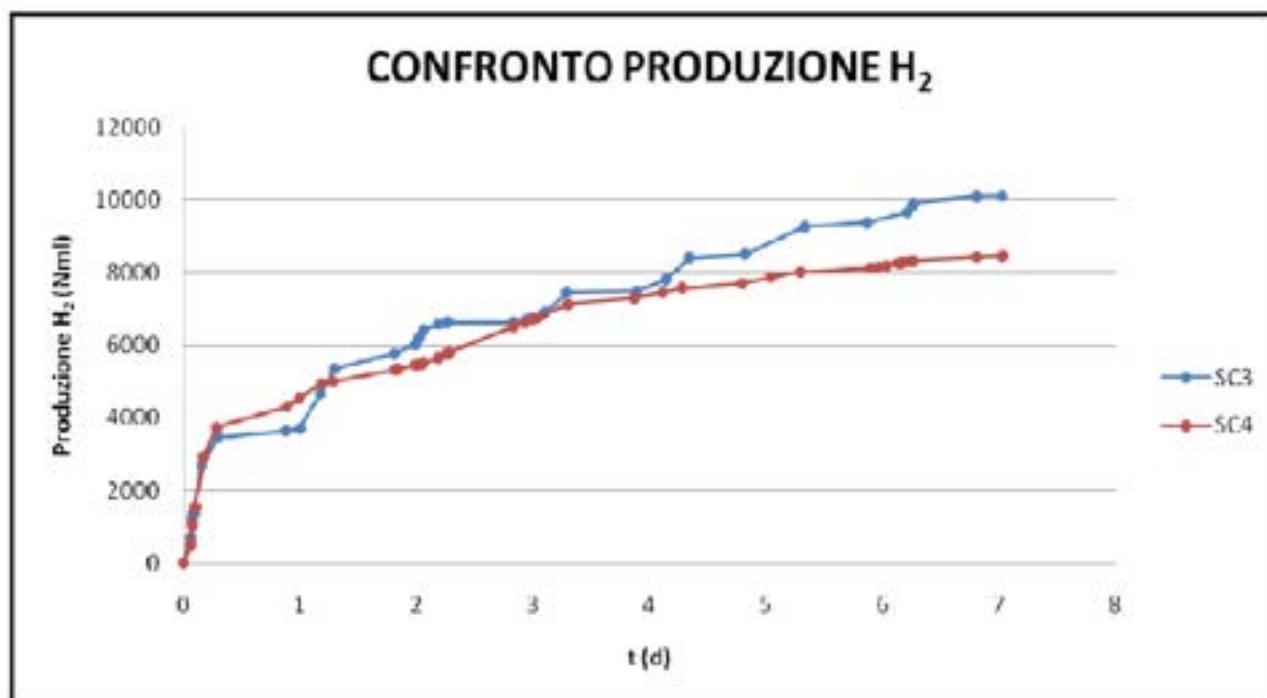
### ***Evoluzione della produzione di biogas***

Dall'analisi

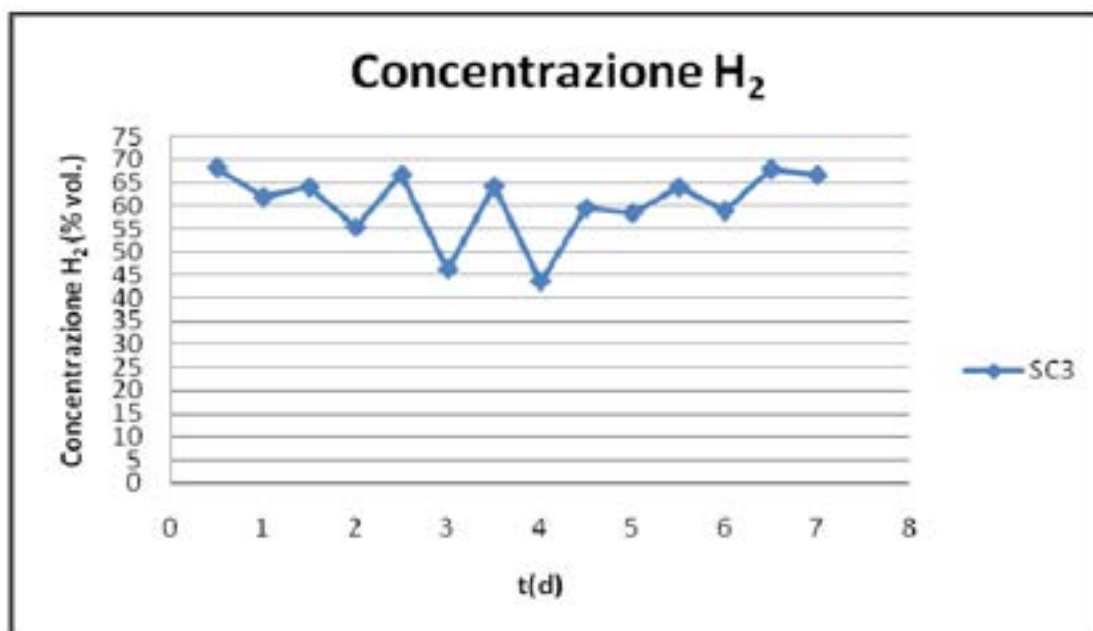
della

---

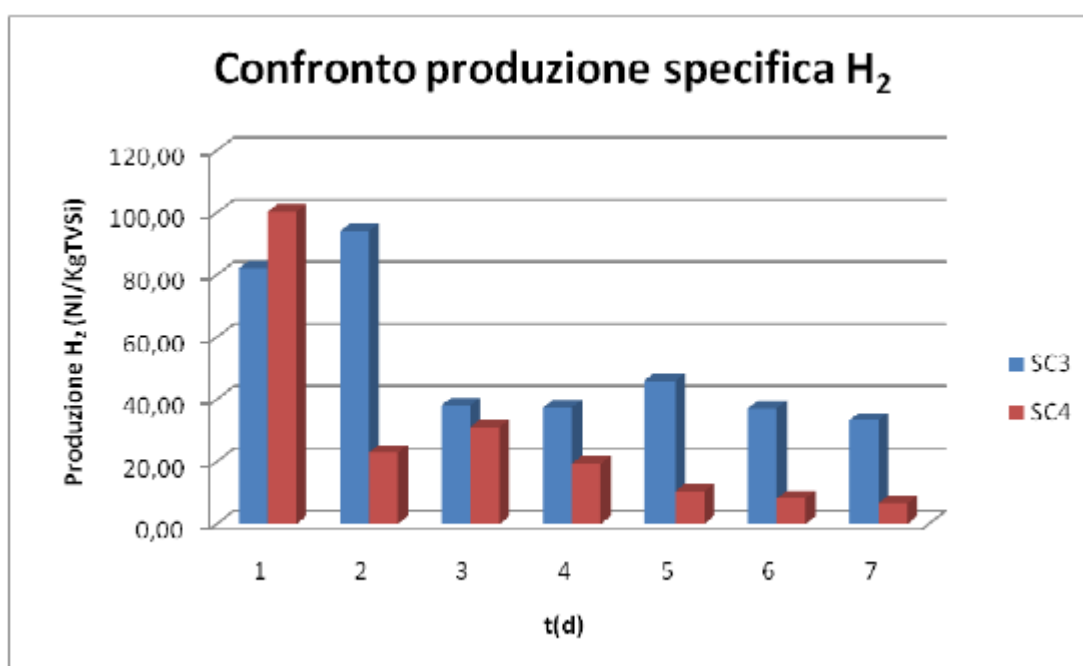
Figura 26 e della Figura 27, è possibile osservare come la prova alimentata con la miscela contenente inoculo e FORSU abbia dato luogo a concentrazioni di idrogeno nel biogas più elevate e costanti nel tempo ed anche a una maggiore produzione cumulata. Inoltre, nella prova SC3, risulta evidente che le concentrazioni di H<sub>2</sub> tendono a diminuire in corrispondenza dell'alimentazione per poi aumentare di nuovo dopo circa 12 ore dalla stessa (cfr. Figura 28).

Figura 26 – Concentrazione di H<sub>2</sub> nel biogas prodotto nelle prove SC3 e SC4Figura 27 – Produzione cumulata di H<sub>2</sub> prodotto nelle prove SC3 e SC4

Tale andamento conferma il corretto funzionamento del processo di digestione anaerobica in semi-continuo.

Figura 28 – Andamento della produzione di H<sub>2</sub> prodotto nella prova SC3

La differenza tra le due prove SC3 e SC4 in termini di produzione di idrogeno si accentua maggiormente se valutata facendo riferimento alle produzioni specifiche rispetto alla quantità di TVS alimentati (cfr.

Figura 29 – Produzione specifica di H<sub>2</sub> nelle prove SC3 e SC4

### Dosaggio di Na(OH)

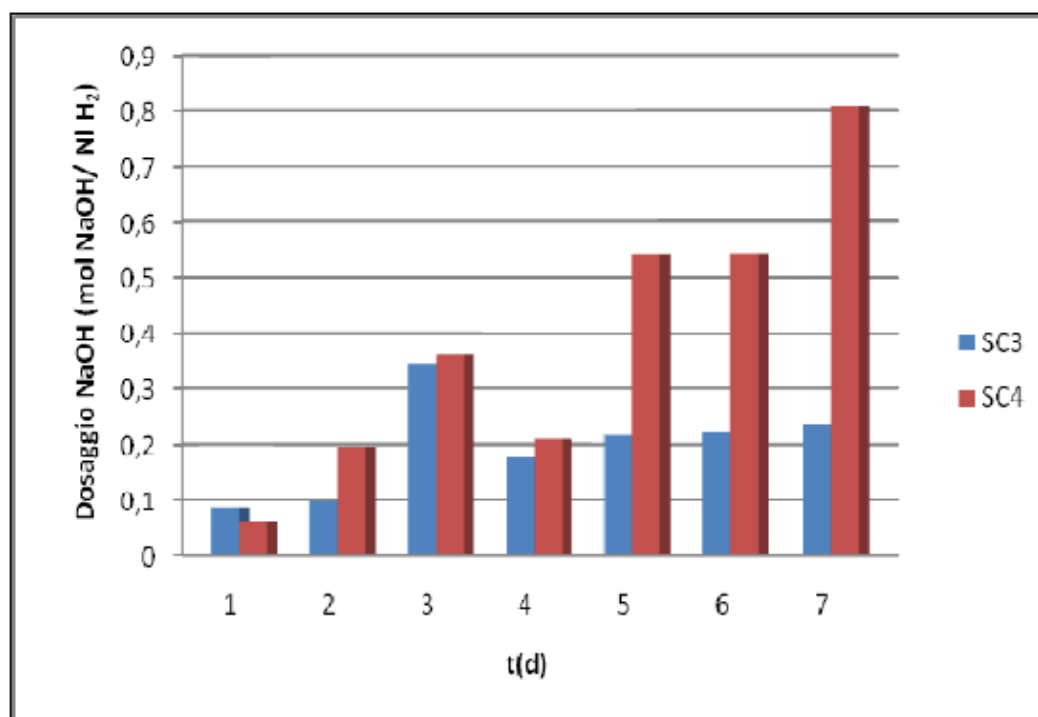
Nel corso delle prove SC3 e SC4 si è provveduto a misurare anche la quantità di NaOH dosata per mantenere il pH al valore di set-point stabilito. Si può notare nel grafico seguente (cfr. Figura 30) come il dosaggio del reagente sia stato più elevato nella prova alimentata con sola FORSU (1677,1 ml ovvero 0,8385 mol NaOH/l miscela) rispetto a quella alimentata con la miscela FORSU + inoculo (1561,4 ml ovvero 0,7805 mol NaOH/l miscela).

Figura 30 – Quantità di NaOH aggiunta nelle prove SC3 e SC4



La Figura 31 mostra la quantità di NaOH immessa nel reattore rapportata al volume di H<sub>2</sub> prodotto.

Figura 31 – Quantità di NaOH specifico aggiunta nelle prove SC3 e SC4



Si può notare come il confronto tra le due prove sia nettamente a vantaggio della prova SC3, che, oltre a necessitare di una quantità minore di NaOH, risulta essere molto più stabile nel tempo.

### *Evoluzione dei VFA*

Di seguito viene riportato l'andamento delle concentrazioni dei VFA in fase liquida per le singole specie analizzate. I grafici di Figura 32 e seguenti mostrano come sia stato possibile riscontrare la presenza in quantità apprezzabili dei soli acido acetico, butirrico e propionico.

Figura 32 – Evoluzione dell'acido acetico per le prove SC3 e SC4

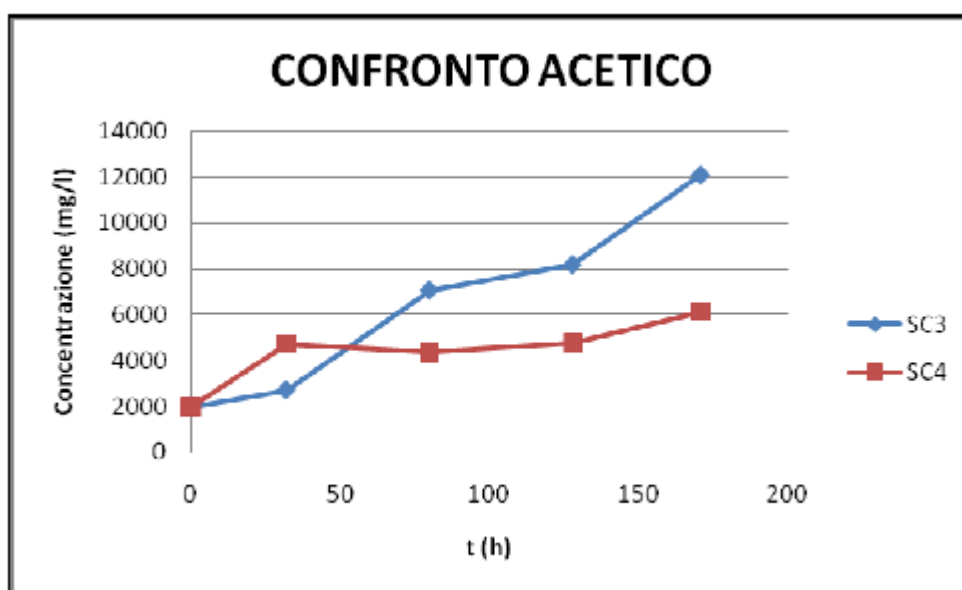


Figura 33 – Evoluzione dell'acido butirrico per le prove SC3 e SC4

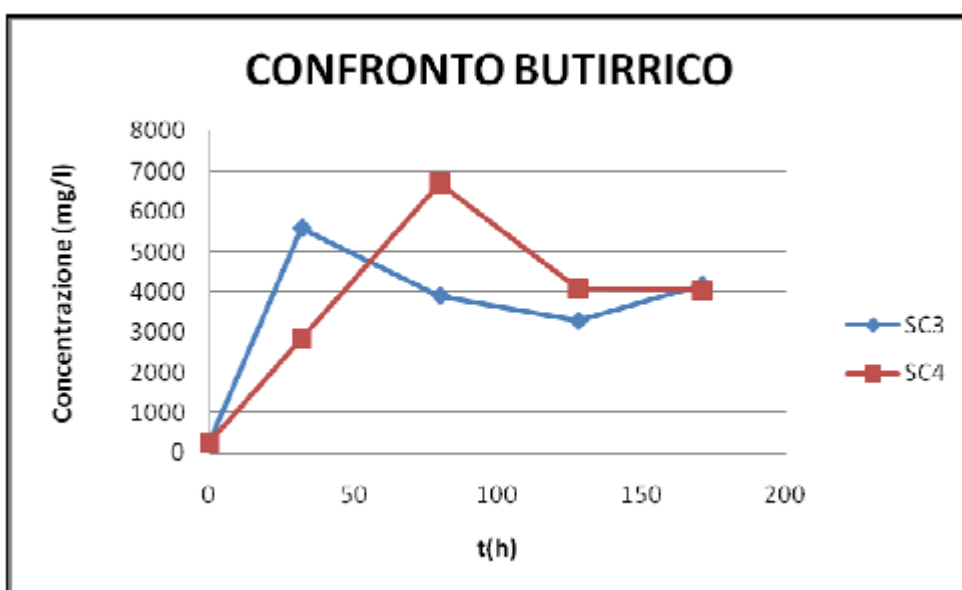


Figura 34 – Evoluzione dell'acido butirrico per le prove SC3 e SC4

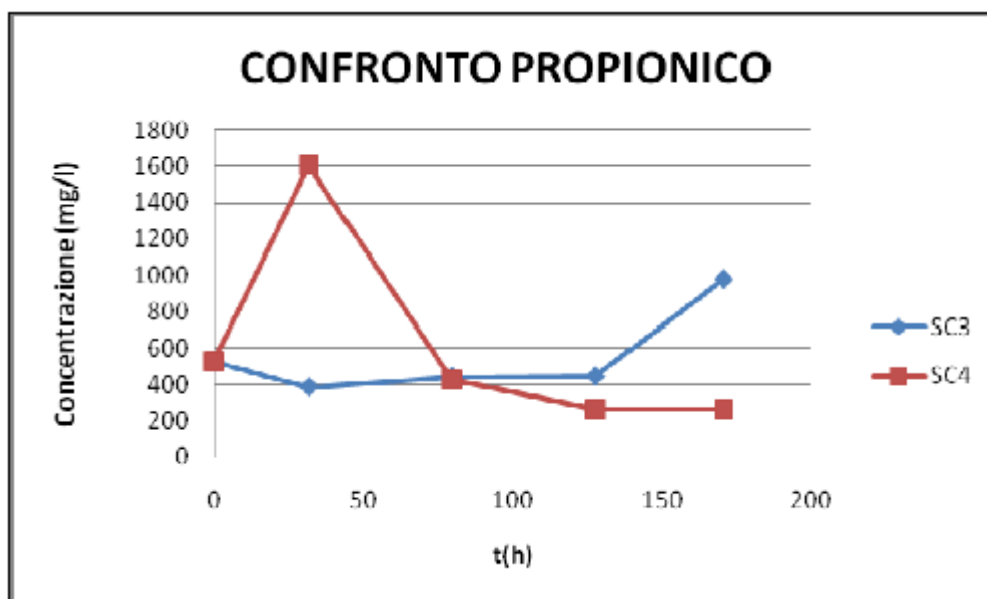
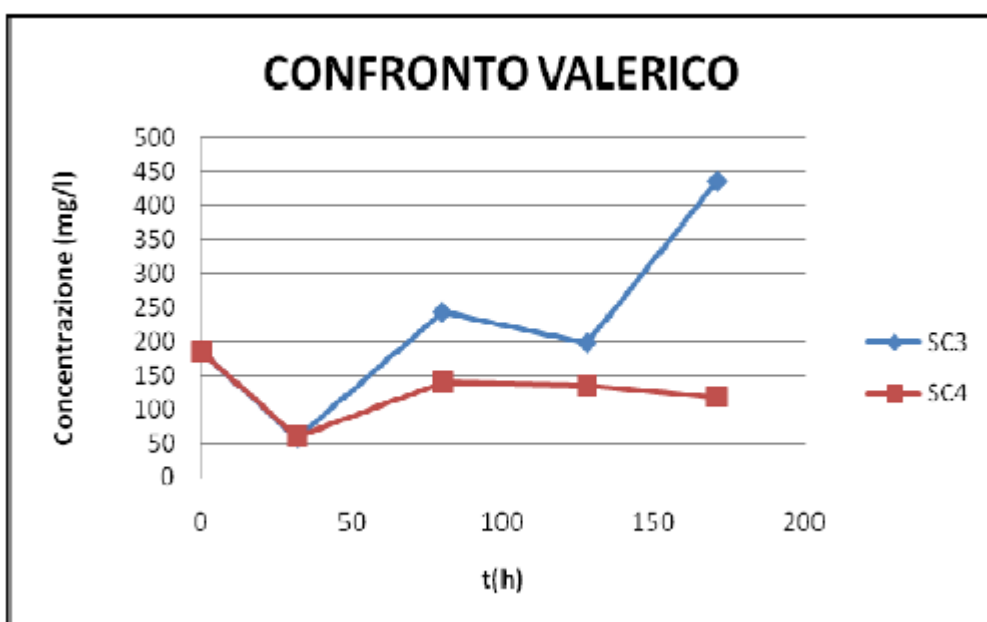


Figura 35 – Evoluzione dell'acido butirrico per le prove SC3 e SC4



Dall'analisi delle figure è possibile evidenziare un andamento crescente nel tempo della concentrazione di acido acetico in entrambe le prove ma con valori doppi nella prova SC3 (12000 mg/l) rispetto alla prova SC4 (6000 mg/l). Per quanto riguarda la concentrazione di acido butirrico è stato osservato che essa raggiunge nelle due prove SC3 e SC4 il valore massimo, rispettivamente, nel primo giorno e nel terzo giorno, per poi stabilizzarsi in entrambe le prove a valori prossimi ai 4000 mg/l. Di seguito vengono mostrati per entrambe le prove SC3 e SC4 gli andamenti della produzione specifica di H<sub>2</sub> rispetto al valore del rapporto tra le concentrazioni di acido butirrico e acetico.

Figura 36 – Evoluzione del rapporto tra VFA e della produzione specifica di H<sub>2</sub> (prova SC3)

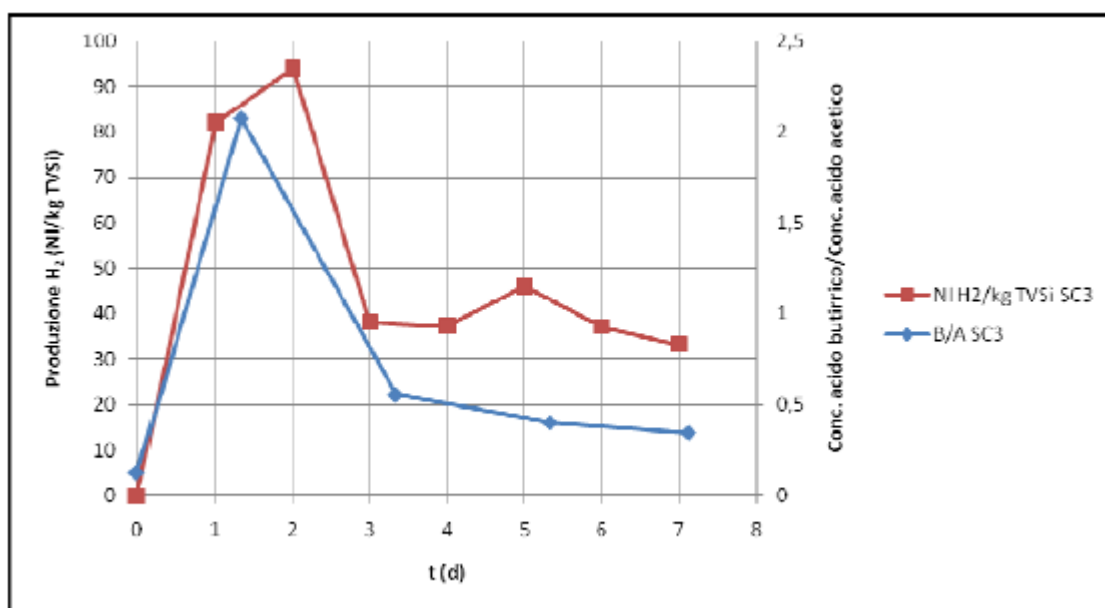
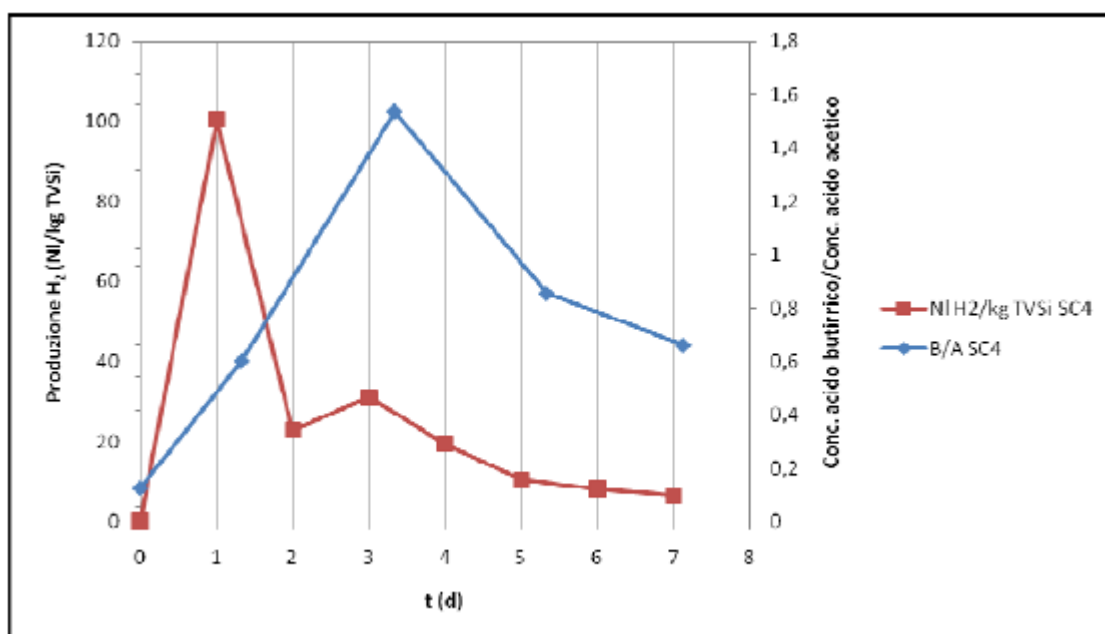


Figura 37 – Evoluzione del rapporto tra VFA e della produzione specifica di H<sub>2</sub> (prova SC4)



La Figura 36 mostra che nella prova SC3 il rapporto tra l'acido butirrico e l'acido acetico (B/A) ha raggiunto un valore massimo superiore a 2 e coincidente con il valore massimo di produzione specifica di H<sub>2</sub>. Dopo il secondo giorno si è verificata una diminuzione significativa del rapporto B/A dovuta all'aumento della concentrazione di acido acetico con conseguente inibizione della fermentazione butirrica.

Tuttavia, nella prova SC3 l'inibizione dei microrganismi idrogeno produttori è stata attenuata alimentando il reattore con nuova biomassa presente nel fango della miscela di alimentazione.

A conferma di ciò la produzione specifica di idrogeno dopo il terzo giorno si è mantenuta costante ad un valore di circa 40 NI H<sub>2</sub> /kg TVSi. Al contrario, nel caso della prova SC4 si può notare (cfr.

Figura 37) che il rapporto B/A ha raggiunto un valore massimo di 1,5 e che tale valore non coincide con la massima produzione specifica di idrogeno.

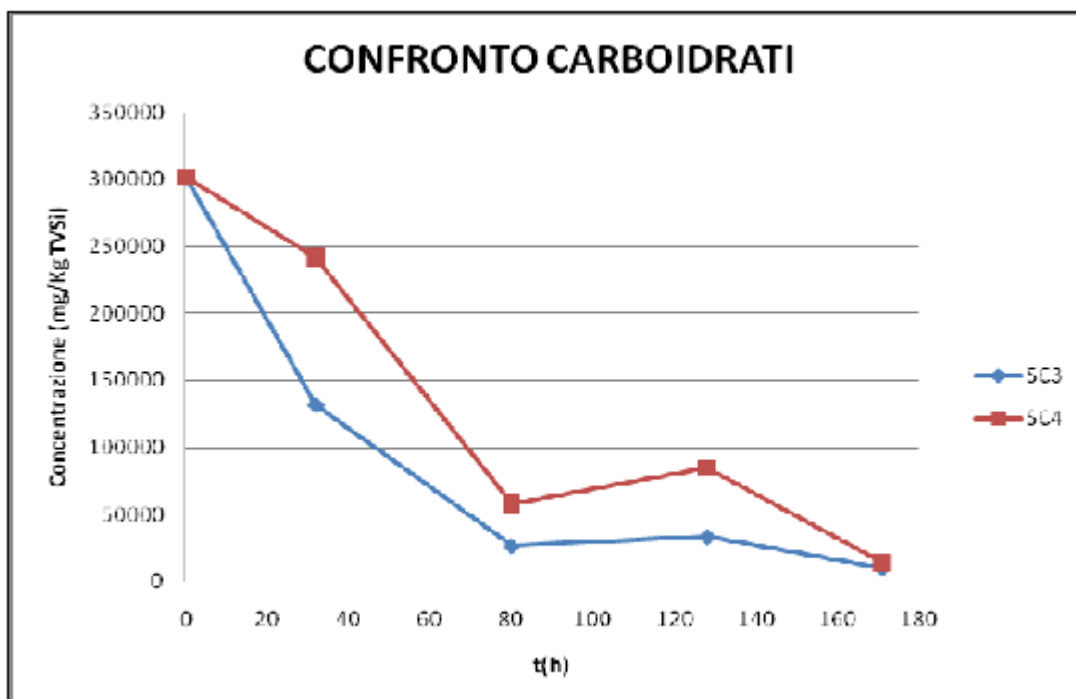
In questo caso l'inibizione dei microrganismi idrogeno-produttori si è verificata dopo il primo giorno e in particolare dopo la prima alimentazione con sola FORSU.

La produzione specifica di idrogeno è diminuita significativamente durante l'intera durata della prova sino a raggiungere valori prossimi a 10 NI /kg TVSi.

### ***Evoluzione dei carboidrati***

Di seguito (cfr. Figura 38) vengono riportati gli andamenti della concentrazione di carboidrati nelle due prove

Figura 38 – Evoluzione dei carboidrati nelle prove SC3 e SC4



E' possibile notare che in entrambe le prove si hanno elevate efficienze di rimozione dei carboidrati.

Il forte abbattimento nelle ore iniziali della prova è dovuto all'elevato carico organico contenuto nella miscela iniziale con la quale sono state alimentate entrambe le prove.

E' possibile notare come all'elevato abbattimento della concentrazione di carboidrati corrispondano anche elevate produzioni specifiche di H<sub>2</sub> in entrambe le prove. Ciò è indice di un corretto funzionamento del processo in quanto i batteri produttori di idrogeno utilizzano i carboidrati per la loro crescita e per la produzione di acidi organici. Infatti, è stato dimostrato che esiste una

correlazione tra un alto contenuto in carboidrati nella frazione organica e una maggiore produzione di idrogeno.

### Produzione di CH<sub>4</sub> nel secondo stadio di digestione

Di seguito (cfr. Figura 39 e Figura 40) vengono riportati l'andamento della produzione specifica di metano e la concentrazione di CH<sub>4</sub> presente nel biogas prodotto dalla prova M1.

Figura 39 – Evoluzione della produzione specifica di CH<sub>4</sub>

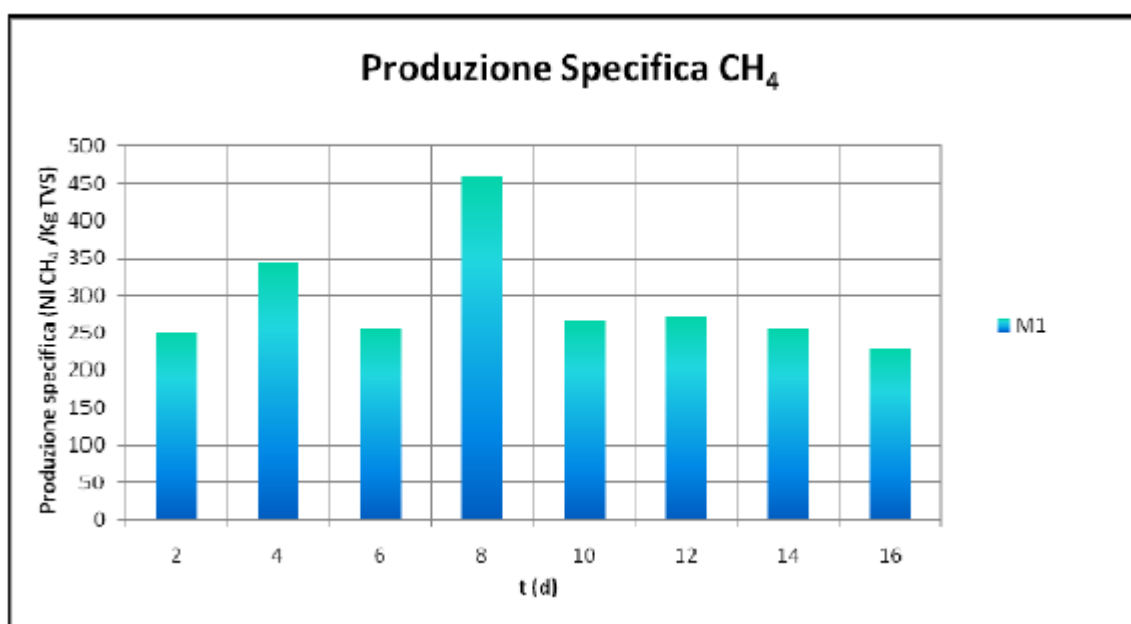
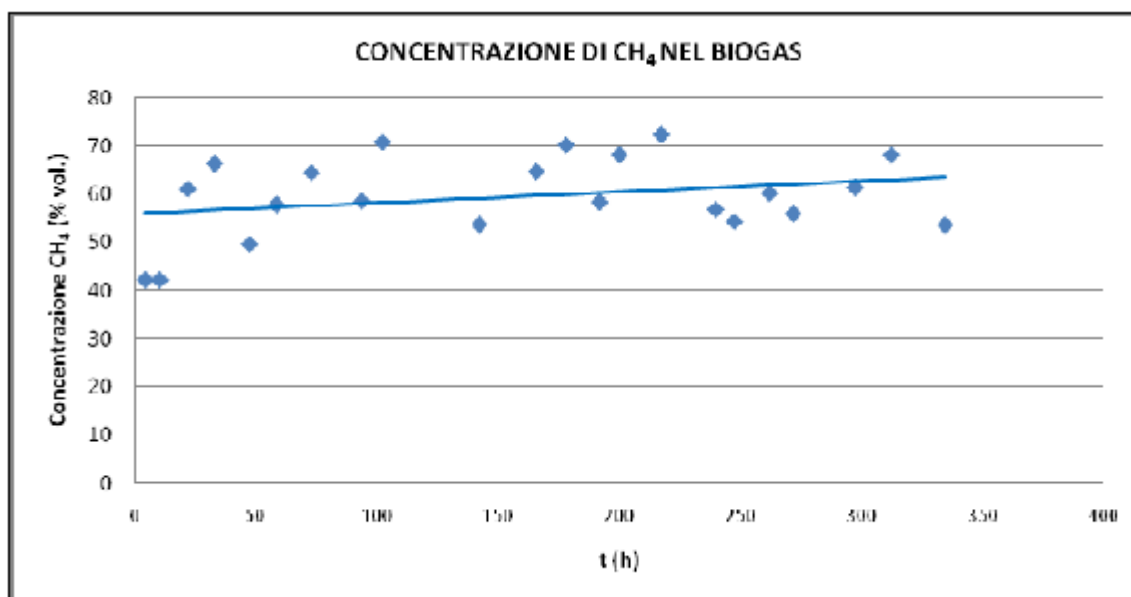


Figura 40 – Evoluzione della concentrazione di CH<sub>4</sub>



E' possibile notare un andamento costante sia della produzione specifica di metano che della sua concentrazione nel biogas, in particolare sono state riscontrate una produzione specifica media di 292 NI CH<sub>4</sub> /Kg TVSi e una concentrazione media di metano nel biogas del 59,5%.

Questi risultati confermano pienamente il corretto funzionamento della digestione anaerobica nel secondo stadio.

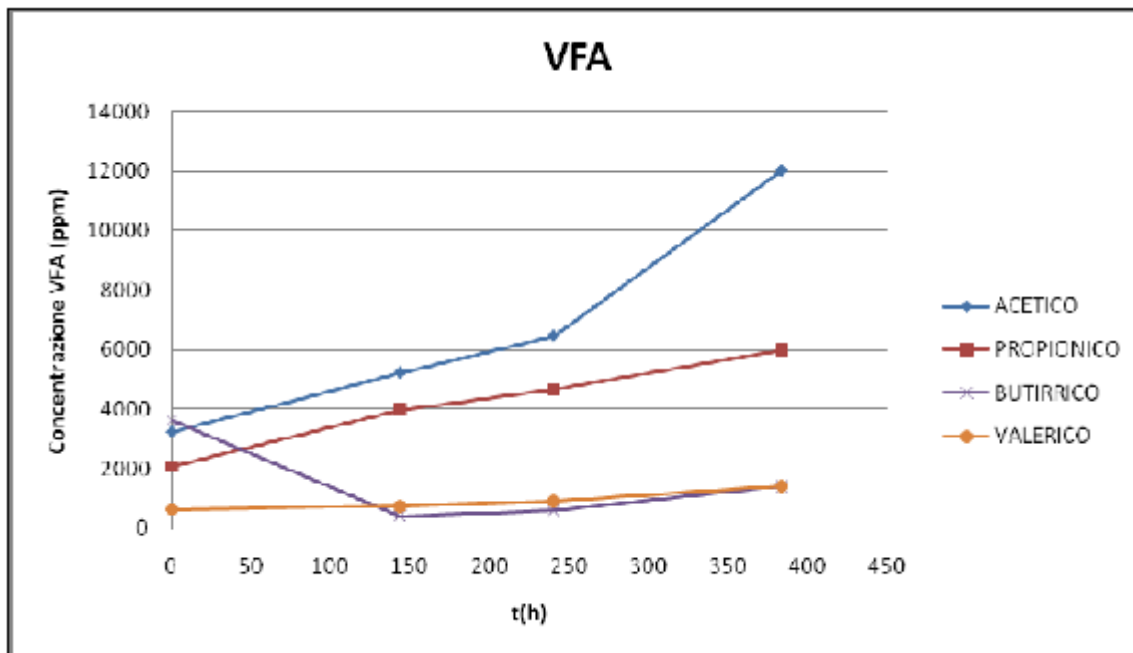
### ***Evoluzione dei VFA***

Come mostrato nel grafico di Figura 41 si ha un aumento costante nel tempo della concentrazione di acido acetico e propionico all'interno del reattore, mentre, si ha un decremento della concentrazione di acido butirrico. Il crescente aumento degli acidi acetico e propionico all'interno del reattore è dovuto, probabilmente, alle crescenti concentrazioni degli stessi acidi nel digestato con il quale è stata alimentata la prova M1. Infatti, tale digestato proviene dal reattore SC3 nel quale le analisi dei VFA hanno riscontrato un andamento crescente delle concentrazioni di acido acetico e propionico e un andamento decrescente delle concentrazioni di acido butirrico.

Durante il corso della prova la produzione specifica più elevata di CH<sub>4</sub> (450 NI/kgTVSi) è stata ottenuta in corrispondenza di una concentrazione di acido acetico di circa 6000 ppm.

In seguito, nonostante il crescente aumento delle concentrazioni di acido acetico e propionico la produzione specifica di CH<sub>4</sub> si è comunque mantenuta

Figura 41 – Evoluzione dei VFA nella prova M1



Si osserva un aumento costante nel tempo della concentrazione di acido acetico e propionico all'interno del reattore, mentre, si ha un decremento della concentrazione di acido butirrico.

Il crescente aumento degli acidi acetico e propionico all'interno del reattore è dovuto, probabilmente, alle crescenti concentrazioni degli stessi acidi nel digestato con il quale è stata alimentata la prova M1. Infatti, tale digestato proviene dal reattore SC3 nel quale le analisi dei VFA hanno riscontrato un andamento crescente delle concentrazioni di acido acetico e propionico e un andamento decrescente delle concentrazioni di acido butirrico.

Durante il corso della prova la produzione specifica più elevata di CH<sub>4</sub> (450 NI/kgTVSi) è stata ottenuta in corrispondenza di una concentrazione di acido acetico di circa 6000 ppm.

In seguito, nonostante il crescente aumento delle concentrazioni di acido acetico e propionico la produzione specifica di CH<sub>4</sub> si è comunque mantenuta stabile intorno a valori di (260 NI/kg TVSi), quindi non sono stati riscontrati particolari problemi di inibizione o tossicità della biomassa.

Ciò è dovuto al fatto che il digestato con il quale è stato alimentato il reattore era mantenuto comunque a pH 7 attraverso l'utilizzo dell'NaOH. Il costante aumento delle concentrazioni dei VFA all'interno del reattore Il costante aumento delle concentrazioni dei VFA all'interno del reattore il processo di acetogenesi sia continuato all'interno della prova M1.

Aumentando il tempo di residenza idraulica della sostanza organica nel reattore si potrebbero ottenere efficienze più elevate in termini di produzione specifica di CH<sub>4</sub>.

### ***Evoluzione dei carboidrati***

L'andamento dei carboidrati all'interno del reattore della prova metanigena risulta essere praticamente costante nel tempo con una concentrazione media di 3270 mg Carboidrati/ kg TVS.

---

Si tratta di una concentrazione media molto bassa che conferma il corretto funzionamento dell'intero processo di digestione anaerobica a doppio stadio.

### **CONFRONTO TRA DIGESTIONE CONVENZIONALE A SINGOLO STADIO E PROCESSO A DOPPIO STADIO**

Alcune preliminari valutazioni sulle potenziali rese energetiche del processo possono essere effettuate confrontando i risultati ottenuti in termini di produzione totale di biogas ( $H_2$  e  $CH_4$ ) dalle prove a doppio stadio con i corrispondenti di un processo di metanogenesi convenzionale a singolo stadio. Nelle migliori condizioni sperimentali il processo in semi-continuo a doppio stadio ha consentito di ottenere una produzione specifica di idrogeno, pari a  $56 \text{ NI } H_2 / \text{kgTVSi}$ , e una produzione specifica di metano pari a  $292 \text{ NI } CH_4 / \text{kgTVSi}$ . Tali valori corrispondono ad un contenuto energetico complessivo del biogas pari a circa  $10600 \text{ kJ} / \text{kgTVSi}$ . Per una stima di massima dei vantaggi del processo a due stadi, tale valore può essere confrontato con le rese di produzione del processo convenzionale desumibili dalla letteratura scientifica, variabili tra 230 (Bolzonella et al., 2003<sup>1</sup>) e  $336 \text{ NI } CH_4 / \text{kgTVSi}$  (Davidsson et al., 2007<sup>2</sup>), cui corrisponde un contenuto energetico del biogas compreso nell'intervallo 7900 e  $11500 \text{ kJ} / \text{kgTVSi}$ .

È chiaro tuttavia che tali valutazioni dovrebbero inoltre essere inquadrare all'interno di una valutazione più ampia che riguarda anche le modalità di valorizzazione energetica del biogas ottenuto, dei costi ad esse associati, nonché del bilancio ambientale complessivo.

### **CONCLUSIONI**

Le attività condotte nell'ambito del tema di ricerca "Celle a combustibile per applicazioni stazionarie cogenerative" hanno permesso di individuare le condizioni operative ottimali da adottare ai fini della produzione combinata di  $H_2$  e  $CH_4$  attraverso un processo di digestione anaerobica a doppio stadio della frazione organica di rifiuti urbani e di fanghi di supero provenienti da impianti di trattamento delle acque reflue civili. In particolare, si è verificata la possibilità di selezionare la biomassa dedicata alla produzione di  $H_2$  e di  $CH_4$ , rispettivamente nel primo e nel secondo stadio di digestione, direttamente a partire da fango di supero, ottenendo in tal modo una duplice valorizzazione di tale tipologia di residuo.

La elaborazione dei risultati ottenuti nelle prove in reattore discontinuo condotte nel corso della campagna sperimentale, ha permesso di verificare che in corrispondenza di pH 7, controllato in continuo, si ottiene la migliore stabilità del processo metabolico sia nel primo sia secondo stadio di digestione.

Le prove alimentate in semi-continuo con sola FORSU hanno evidenziato una progressiva diminuzione della produzione specifica di  $H_2$  dovuta al graduale dilavamento della biomassa all'interno del reattore. Per ovviare a tale inconveniente, il reattore è stato alimentato ogni volta con una miscela costituita da FORSU e da inoculo in modo da mantenere costante la concentrazione di

---

<sup>1</sup> Bolzonella D., Innocenti L., Pavan P., Traverso P., Cecchi F. (2003). Semi-dry thermophilic anaerobic digestion of the organic fraction of municipal solid waste: focusing on the start-up phase. *Biores. Techn.*, vol. 86, n. 2, pp. 123-129.

<sup>2</sup> Davidsson A., Gruvberger C. Christensen T. H., Hansen T. L., la Cour Jansen J. (2007). Methane yield in source-sorted organic fraction of municipal solid waste. *Waste Manag.*, vol. 27, pp. 406-414.

---

biomassa all'interno dello stesso. In questo modo è stato possibile rendere stabile il processo di digestione in semi-continuo ed ottenere una produzione media di 56 NI H<sub>2</sub> / kg TVS alimentati.

Nel confronto tra la prova alimentata in semi-continuo con sola FORSU e quella alimentata con la miscela di FORSU e inoculo emerge che l'utilizzo dell'inoculo nell'alimentazione garantisce una migliore stabilità del processo di digestione, una resa migliore in termini di produzione specifica di H<sub>2</sub> e necessita di una quantità minore di NaOH per mantenere il pH al valore di set-point.

La sperimentazione condotta sul secondo stadio della digestione anaerobica utilizzando il digestato proveniente dal primo stadio ha confermato una corretta evoluzione del processo di metanogenesi.