



Università degli Studi di Cagliari

DOTTORATO DI RICERCA

Geo-ingegneria e Tecnologie Ambientali

Ciclo XXVII

TITOLO TESI

Produzione di H₂ e CH₄ da frazioni biodegradabili di rifiuti urbani e
da siero lattiero-caseario

Settore/i scientifico disciplinari di afferenza

ICAR/03

Presentata da:	Marco Friargiu
Coordinatore Dottorato	Prof. Ing. Aldo Muntoni
Tutor	Prof. Ing. Aldo Muntoni
Relatore	Prof. Ing. Aldo Muntoni – Dott. Ing. Giorgia De Gioannis

Esame finale anno accademico 2013 – 2014

Produzione di H₂ e CH₄ da frazioni biodegradabili di rifiuti urbani e da siero lattiero-caseario

Copyright © 2015 Università degli Studi di Cagliari – Via Università 40, - 09124 Cagliari (CA), Italia – web: www.unica.it

Proprietà letteraria, tutti i diritti riservati. La struttura ed il contenuto del presente volume non possono essere riprodotti, neppure parzialmente, salvo espressa autorizzazione. Non ne è altresì consentita la memorizzazione su qualsiasi supporto (magnetico, magnetico-ottico, ottico, cartaceo, etc.).

Benché l'autore abbia curato con la massima attenzione la preparazione del presente volume, Egli declina ogni responsabilità per possibili errori ed omissioni, e per eventuali danni dall'uso delle informazioni ivi contenute.

INDICE GENERALE

INDICE GENERALE	iv
INDICE DELLE TABELLE	ix
INDICE FIGURE.....	xi
SOMMARIO	xv
ABSTRACT	xix
RINGRAZIAMENTI.....	xxiii
ABOUT THE AUTHOR	xxiv
LISTA DELLE ABBREVIAZIONI	xxv
1 INTRODUZIONE	1
1.1 Premessa	1
1.2 Finalità ed articolazione del lavoro.....	3
2 LA FRAZIONE ORGANICA DEI RIFIUTI URBANI	5
2.1 Introduzione.....	5
2.2 Riferimenti normativi.....	5
2.3 Caratteristiche, produzione e raccolta della frazione organica dei rifiuti urbani	10
2.3.1 Dati di produzione	10
2.3.2 Raccolta della FORSU	15
2.4 I trattamenti della frazione organica dei rifiuti urbani	15
3 I RESIDUI DELL'INDUSTRIA LATTIERO-CASEARIA	17
3.1 Introduzione.....	17
3.2 Riferimenti normativi.....	17
3.3 Descrizione della filiera produttiva e caratteristiche dei reflui del processo	18
3.3.1 Quadro nazionale.....	18
3.3.2 Quadro regionale	19
3.3.3 La filiera produttiva.....	20
3.3.4 Caratteristiche del siero.....	25
3.4 Valorizzazione del siero e nuove frontiere di recupero	26
3.4.1 Industria alimentare: siero in polvere.....	26
3.4.2 Industria lattiero casearia: bevanda	32
3.4.3 Smaltimento eternit	32
3.4.4 Imballaggi plastici	32
4 LA DIGESTIONE ANAEROBICA.....	33

4.1	Introduzione.....	33
4.2	Fasi della digestione anaerobica	35
4.3	Parametri del processo	44
4.4	Cinetiche del processo.....	49
4.5	Aspetti Impiantistici	53
4.5.1	Definizioni generali.....	53
4.5.2	Parametri operativi	54
4.5.3	Parametri chimico-fisici	56
4.5.4	Criteri di dimensionamento	58
4.5.5	Classificazione impianti	60
4.5.6	Impianti commerciali	69
4.5.7	Esempio di impianto reale: FORSU.....	77
4.5.8	Esempio di impianto reale: Siero (Cheese Whey).....	80
4.6	Biogas.....	82
4.6.1	Produzione di calore: caldaie	84
4.6.2	Generazione di energia elettrica	84
4.6.3	Cogenerazione	86
4.7	Post-Trattamenti del biogas	88
4.7.1	Cleaning	88
4.7.2	Upgrading	91
4.7.3	Condizionamento.....	97
4.8	Post-Trattamenti del digestato	98
5	PROCESSO BIOLOGICO PER LA PRODUZIONE DI IDROGENO	100
5.1	Introduzione.....	100
5.2	Cenni generali.....	100
5.3	I processi per produrre Idrogeno	102
5.3.1	Sottoprodotto industria chimica	102
5.3.2	Steam reforming	102
5.3.3	Elettrolisi dell'acqua	103
5.3.4	Gassificazione biomasse	103
5.4	Processi biologici di produzione di H ₂	104
5.4.1	Biofotolisi dell'acqua da parte di alghe e cianobatteri.....	105
5.4.2	Fotofermentazione da parte di batteri fotosintetici	105
5.5	Dark fermentation: processo, ottimizzazione e limiti	106

5.5.1	Descrizione del processo.....	106
5.5.2	Fattori che influenzano le rese del processo	109
5.5.3	Ottimizzazione del processo	114
5.6	Prospettive	115
5.7	Applicazione a scala pilota	116
6	COMPOSTAGGIO	118
6.1	Introduzione.....	118
6.2	Il processo di compostaggio	118
6.3	Valutazione economico-ambientale degli scenari di gestione della FORSU	125
7	PARTE SPERIMENTALE: OBIETTIVI	129
8	MATERIALI E METODI.....	130
8.1	Introduzione.....	130
8.2	Materiali: Digestione Anaerobica	130
8.2.1	Campionamento e caratterizzazione del substrato: Siero	130
8.2.2	Caratterizzazione del substrato: FORSU	131
8.2.3	Campionamento e caratterizzazione dell'inoculo: miscela aerata	132
8.2.4	Campionamento e caratterizzazione dell'inoculo: fango metanigeno	132
8.3	Metodiche analitiche: Digestione Anaerobica.....	133
8.3.1	pH.....	133
8.3.2	Solidi totali.....	133
8.3.3	Solidi volatili	134
8.3.4	Filtrazione	135
8.3.5	COD	135
8.3.6	Azoto totale.....	136
8.3.7	Azoto ammoniacale.....	136
8.3.8	TOC solubile.....	137
8.3.9	TOC totale.....	137
8.3.10	Carboidrati	138
8.3.11	Acidi volatili.....	139
8.3.12	Composizione biogas	141
8.3.13	Apparato strumentale	142
8.4	Substrato siero: Prove di digestione Anaerobica.....	147
8.4.1	Prove batch- Produzione di H ₂	147
8.4.2	Prove in Semi-continuo- Primo stadio di produzione di H ₂	147

8.4.3	Prove in Semi-continuo- Secondo stadio di produzione di CH ₄	147
8.4.4	Schema riepilogativo prove: substrato siero	148
8.5	Prove substrato FORSU: Digestione Anaerobica	149
8.5.1	Prove batch – Primo stadio di produzione di H ₂	149
8.5.2	Prove batch – Secondo stadio di produzione di CH ₄	150
8.5.3	Prove batch – Digestione anaerobica monostadio - produzione di CH ₄	150
8.5.4	Prove in Semi-continuo- Primo stadio di produzione di H ₂	150
8.5.5	Prove in Semi-continuo- Secondo stadio di produzione di CH ₄	151
8.5.6	Schema riepilogativo substrato FORSU	151
8.6	Procedure operative: Digestione Anaerobica	152
8.6.1	Prove batch: Stadio idrogenogeno.....	152
8.6.2	Prove batch: Stadio metanigeno	153
8.6.3	Prove in semi-continuo: Stadio idrogenogeno.....	153
8.6.4	Prove in semi-continuo: Stadio metanigeno	153
8.7	Compostaggio: Materiali.	154
8.8	Metodiche analitiche: Compostaggio.....	155
8.8.1	Condizioni interne	155
8.8.2	FAS e Densità.....	155
8.8.3	Contenuto d’acqua.....	156
8.8.4	pH e conduttività elettrica.....	156
8.8.5	TOC solubile.....	156
8.8.6	Nitrati e Fosfati.....	157
8.8.7	Ammoniaca.....	157
8.8.8	TOC totale.....	157
8.8.9	Solidi volatili	157
8.8.10	Test respirometrico statico.....	157
8.8.11	Test di germinazione	158
8.8.12	Acidi umici e acidi fulvici.....	159
8.8.13	Metalli pesanti	160
9	RISULTATI	161
9.1	Introduzione.....	161
9.2	Prove substrato siero	162
9.2.1	<i>Prove batch: Stadio idrogenogeno</i>	162
9.2.2	<i>Prove in semi-continuo: Stadio idrogenogeno</i>	163

9.2.3	<i>Prove in semi-continuo: Stadio metanigeno</i>	171
9.2.4	<i>Considerazioni finali - siero</i>	174
9.3	Prove substrato FORSU	176
9.3.1	<i>Prove batch: Stadio idrogenogeno</i>	176
9.3.2	<i>Prove batch: Stadio metanigeno</i>	205
9.3.3	<i>Prove in semi-continuo: Stadio idrogenogeno</i>	209
9.3.4	<i>Prove in semi-continuo: Stadio metanigeno</i>	217
9.4	Post trattamento del digestato	230
9.4.1	<i>Compostaggio: risultati</i>	230
9.4.2	<i>Compostaggio: considerazioni finali</i>	245
9.5	Sintesi riepilogativa dei risultati ottenuti	246
9.5.1	<i>Considerazioni generali sui materiali: substrati e inoculi</i>	246
9.5.2	<i>Substrato siero: prove in semi-continuo Stadio Idrogenogeno</i>	246
9.5.3	<i>Substrato siero: prove in semi-continuo Stadio Metanigeno</i>	247
9.5.4	<i>Substrato FORSU: prove in batch Stadio Idrogenogeno</i>	248
9.5.5	<i>Substrato FORSU: prove in batch Stadio Metanigeno</i>	248
9.5.6	<i>Substrato FORSU: prove in semi-continuo Stadio Idrogenogeno</i>	249
9.5.7	<i>Substrato FORSU: prove in semi-continuo Stadio Metanigeno</i>	249
9.5.8	<i>Compostaggio</i>	250
10	CONCLUSIONI	251
10.1	Premessa.....	251
10.2	Attività sperimentale	253
10.3	Sviluppi futuri.....	259
	BIBLIOGRAFIA.....	261

INDICE DELLE TABELLE

Tabella 2.1 Evoluzione storica della gestione dei RSU in Europa. EUROSTAT Anno 2013	11
Tabella 2.2 Variazione quantitativo di FORSU raccolta. ARPAS, Anno 2012.....	13
Tabella 2.3 Impianti di bio-stabilizzazione e compostaggio in Sardegna. RAS, Anno 2012	14
Tabella 3.1 Numero di stabilimenti, quantitativi prodotti e fatturato. Anno 2012	19
Tabella 3.2 Produzione di latte e formaggi per regione. (dati in quintali annui). ISTAT 2013	20
Tabella 3.3 Produzione di latte in Sardegna (dati in litri). ISTAT, 2013.	20
Tabella 3.4 Unità operative settore lattiero-caseario in Sardegna. ISTAT, 2013.	20
Tabella 3.5 Utilizzi del siero nel triennio 2011-2013	25
Tabella 3.6: Componenti principali di siero e scotta (A.I.N.T. Nord Barese/Ofantino)	25
Tabella 3.7: Composizione chimica di siero e scotta (E.N.E.A).....	25
Tabella 3.8: Caratteristiche chimiche di siero e scotta (Seminario valorizzazione siero e scotta – Università di Milano).....	26
Tabella 3.9: Caratteristiche del siero (Ferchichi et al. 2005)	26
Tabella 3.10: Caratteristiche del siero non diluito (Venetsaneas et al., 2009)	26
Tabella 3.11 Principali tipologie di membrane	30
Tabella 4.1 Biogas producibile in funzione della tipologia di substrato. Fonte VDMA	36
Tabella 4.2 Biogas producibile in funzione della tipologia di substrato.	36
Tabella 4.3 Classificazione dei microrganismi	37
Tabella 4.4 Valori dell'energia libera per alcune reazioni chiave del processo di digestione (J. Mata Alvarez, 2003)	43
Tabella 4.5 Vantaggi/svantaggi del processo monostadio	63
Tabella 4.6 Vantaggi e svantaggi sistemi a doppio stadio.....	66
Tabella 4.7 Dati operativi dell'impianto di Bassano del Grappa. ETRA Spa.	73
Tabella 4.8 Rifiuti trattati nell'impianto e digestato in uscita.....	80
Tabella 4.9 Rendimenti del processo, secondo le prove pilota della RWL Water Italia S.r.l.	81
Tabella 4.10 Composizione media biogas da digestione anaerobica.....	82
Tabella 4.11 Confronto tra biogas, gas naturale e gas di città	83
Tabella 4.12 Incentivi per la vendita di biogas da digestori anaerobici. DM 6 Luglio 2012	86
Tabella 4.13 Valori limite Biometano	92
Tabella 4.14 Costi di esercizio delle tecnologie illustrate	96
Tabella 5.1 Densità dell'idrogeno confrontata con altri due combustibili	101
Tabella 5.2 Potere calorifero dell'idrogeno confrontato con altri combustibili.....	101
Tabella 5.3 Contenuto energetico per unità di volume di alcuni combustibili in fase liquida	102
Tabella 5.4 Rese di produzione di idrogeno in funzione della configurazione impiantistica	113
Tabella 5.5 Specifiche dell'impianto pilota giapponese.....	116
Tabella 6.1 Analisi economica tra Compostaggio (scenario A) e Digestione anaerobica+compostaggio (scenario B).....	127
Tabella 6.2 Risultati del LCA tra Compostaggio (scenario A) e Digestione anaerobica+compostaggio (scenario B).....	127
Tabella 8.1 Caratteristiche medie del siero	131
Tabella 8.2 Composizione della FORSU riprodotto in laboratorio	131

Tabella 8.3 Caratteristiche medie della FORSU	132
Tabella 8.4 Caratteristiche medie della miscela aerata	132
Tabella 8.5 Caratteristiche medie dell'inoculo metanigeno	133
Tabella 8.6 Riepilogo prove batch – Produzione di Idrogeno.....	147
Tabella 8.7 Riepilogo prove semi-continuo – Primo stadio di produzione di Idrogeno	147
Tabella 8.8 Elenco test secondo stadio – siero di latte	148
Tabella 8.9 Riepilogo prove in semi-continuo doppio stadio, Substrato: siero	149
Tabella 8.10 Prove batch – Primo stadio di produzione di idrogeno.....	149
Tabella 8.11 Prova batch - Secondo stadio di produzione di metano.....	150
Tabella 8.12 Prove batch di digestione anaerobica monostadio	150
Tabella 8.13 Prova in semi-continuo - Primo stadio di produzione di idrogeno	150
Tabella 8.14 Prove in semi-continuo - Secondo stadio di produzione di metano.....	151
Tabella 8.15 Riepilogo prove, Substrato: FORSU.....	151
Tabella 8.16 Caratteristiche del digestato e dello strutturante: densità, umidità e FAS.	155
Tabella 9.1 Riepilogo globale delle prove effettuate	161
Tabella 9.2 Concentrazioni di VFA rilevate nell'effluente della prima fase (pH 7,5)	168
Tabella 9.3 Concentrazioni di VFA rilevate nell'effluente della terza fase (pH 5,5).....	169
Tabella 9.4 Confronto tra energia ottenibile da un impianto pilota monostadio e dalla sperimentazione bi-stadio	176
Tabella 9.5 Elenco prove batch stadio idrogenogeno, eseguite sulla FORSU	177
Tabella 9.6 Produzione specifica di idrogeno rispetto ai solidi volatili, per le quattro prove.....	199
Tabella 9.7 Parametri ottenuti dall' interpolazione dei dati sperimentali tramite Gompertz modificata	201
Tabella 9.8 Valori di VFA rilevati negli effluenti delle prove	203
Tabella 9.9 Confronto rispetto a prove batch di dark fermentation tratte dalla letteratura	204
Tabella 9.10 Confronto produzioni specifiche tra prove batch secondo stadio	206
Tabella 9.11 Confronto produzioni specifiche tra prove batch monostadio	208
Tabella 9.12 Caratterizzazione della miscela alimentante il primo stadio	210
Tabella 9.13 Parametri operativi della prova	211
Tabella 9.14	217
Tabella 9.15 Accumulo di acido acetico nell'effluente	223
Tabella 9.16 Determinazione del grado di stabilità sulla base del BOD ₄ (Jourdan, 1988 S. 158) ..	240
Tabella 9.17 Grado, velocità e indice di umificazione a inizio e fine prova	243
Tabella 9.18 Concentrazioni di metalli pesanti nel digestato.....	243
Tabella 9.19 Confronto tra le concentrazioni di metalli pesanti misurate e i limiti di legge	244
Tabella 9.20 Confronto rispetto ai limiti di legge	245
Tabella 9.21 Riepilogo dei risultati delle prove batch (primo stadio) eseguite sulla FORSU	248
Tabella 9.22 Riepilogo dei risultati delle prove batch di metanizzazione eseguite sulla FORSU...	249
Tabella 10.1 Confronto rispetto alla letteratura	258

INDICE FIGURE

Figura 2.1 Strategie di gestione dei rifiuti solidi urbani in Europa. (dati in kg RSU pro capite); EUROSTAT Anno 2012	11
Figura 2.2 Ripartizione del rifiuto intercettato tramite raccolta differenziata. ISPRA Anno 2013 ...	12
Figura 2.3 Quantitativi di FORSU intercettata, nelle singole regioni italiane, tramite RD. CIC, Anno 2014.....	13
Figura 3.1 Schema della filiera casearia, dal latte fino al siero.....	21
Figura 3.2 Schema della filiera casearia, dal siero fino a scotta e latticello.....	24
Figura 4.1 Strategie di gestione del rifiuto in funzione del contenuto di umidità.	34
Figura 4.2 Rappresentazione schematica degli step del processo di biodegradazione della materia organica complessa (Siegrist et al., 1993)	39
Figura 4.3 Focus sui microrganismi coinvolti negli step del processo	41
Figura 4.4 Tasso del processo di digestione anaerobica al variare della temperatura	48
Figura 4.5 Disposizione dei microrganismi rispetto al substrato	52
Figura 4.6 Idrolizzazione di un frammento di cellulosa	52
Figura 4.7 Sequenza sezioni impiantistiche	61
Figura 4.8 Schematizzazione del processo di digestione Waasa a singolo stadio	70
Figura 4.9 Rappresentazione schematica del sistema Dranco	71
Figura 4.10 Rappresentazione schematica digestore Valorga.....	72
Figura 4.11 Schema impianto Bassano del Grappa. ETRA Spa.	73
Figura 4.12 Rappresentazione schematica del sistema Kompogas.....	74
Figura 4.13 Schema del processo Bekon.....	74
Figura 4.14 Diagramma del processo multistadio BTA	75
Figura 4.15 Schematizzazione processo BIOPERCOLAT	76
Figura 4.16 Distribuzione dei digestori in Europa (Capacità totale di trattamento e capacità media di trattamento). Anno 2011	77
Figura 4.17 Schema dell'impianto di Villacidro della Villaservice Spa.	79
Figura 4.18 Schema dell'impianto di Lake Turtle (WI) della GreenWhey Energy.....	81
Figura 4.19 Visione d'insieme dell'impianto pilota della RWL Water Italia S.r.l.	82
Figura 4.20 Esempio di impianto di co-generazione a servizio di abitazione e stalla	86
Figura 4.21 Confronto tra co-generazione e produzione separata di calore ed elettricità	87
Figura 4.22 Schema e immagine di un sistema e di un motore per la co-generazione.....	87
Figura 4.23 Schema del cleaning del biogas prima della co-generazione.....	88
Figura 4.24 Schema della colonna di desolfurazione	89
Figura 4.25 Possibili utilizzi del biometano derivante dall'upgrading del biogas	91
Figura 4.26 Tecniche di separazione della CO ₂	92
Figura 4.27 Schema del sistema PSA	93
Figura 4.28 Schema di un sistema di Assorbimento fisico	94
Figura 4.29 Schema di un sistema di Assorbimento chimico.....	94
Figura 4.30 Schematizzazione delle membrane e del processo di separazione	95
Figura 4.31 Possibili usi della CO ₂	96
Figura 4.32 Sistema di odorizzazione ad iniezione	97

Figura 9.14 Andamento temporale del contenuto di H ₂ nel biogas	178
Figura 9.15 Produzione specifica di idrogeno rispetto all'unità di volume del reattore	178
Figura 9.16 Produzione specifica di idrogeno rispetto ai SV della FORSU	179
Figura 9.17 Risultato dell'interpolazione dei dati sperimentali secondo l'equazione di Gompertz modificata	180
Figura 9.18 Andamento della rimozione dei SV nel corso della prova	181
Figura 9.19 Andamento della rimozione del TOC totale nel corso della prova	181
Figura 9.20 Andamento del TOC solubile nel corso della prova.....	182
Figura 9.21 Andamento della rimozione dei carboidrati solubili nel corso della prova	182
Figura 9.22 Andamento temporale del contenuto di H ₂ nel biogas	183
Figura 9.23 Produzione specifica di idrogeno rispetto all'unità di volume del reattore	184
Figura 9.24 Produzione specifica di idrogeno rispetto ai solidi volatili del rifiuto	185
Figura 9.25 Risultato dell'interpolazione dei dati sperimentali secondo l'equazione di Gompertz modificata	185
Figura 9.26 Andamento della rimozione dei SV nel corso della prova	186
Figura 9.27 Andamento della rimozione del TOC totale nel corso della prova	187
Figura 9.28 Andamento del TOC solubile nel corso della prova.....	188
Figura 9.29 Andamento della rimozione dei carboidrati solubili nel corso della prova	188
Figura 9.30 Andamento temporale del contenuto di H ₂ nel biogas	189
Figura 9.31 Produzione specifica di idrogeno rispetto all'unità di volume del reattore	190
Figura 9.32 Produzione specifica di idrogeno rispetto ai SV della FORSU	190
Figura 9.33 Risultato dell'interpolazione dei dati sperimentali secondo l'equazione di Gompertz modificata	191
Figura 9.34 Andamento della rimozione dei SV nel corso della prova	192
Figura 9.35 Andamento della rimozione del TOC totale nel corso della prova	192
Figura 9.36 Andamento della rimozione dei carboidrati solubili nel corso della prova	193
Figura 9.37 Andamento temporale del contenuto di H ₂ nel biogas	194
Figura 9.38 Produzione specifica di idrogeno rispetto all'unità di volume del reattore	194
Figura 9.39 Produzione specifica di idrogeno rispetto ai SV della FORSU	195
Figura 9.40 Risultato dell'interpolazione dei dati sperimentali secondo l'equazione di Gompertz modificata	196
Figura 9.41 Andamento della rimozione dei SV nel corso della prova	197
Figura 9.42 Andamento della rimozione del TOC totale nel corso della prova	197
Figura 9.43 Andamento della rimozione dei carboidrati solubili nel corso della prova	198
Figura 9.44 Produzione specifica cumulata di idrogeno rispetto ai solidi volatili, per le quattro prove	199
Figura 9.45 Andamento della produzione specifica di idrogeno rispetto ai solidi volatili, per le quattro prove.....	200
Figura 9.46 Confronto grafico tra i VFA rilevati negli effluenti prove	202
Figura 9.47 Produzione cumulata rispetto ai solidi volatili, per secondo stadio e monostadio	209
Figura 9.48 Produzione cumulata rispetto al volume di reattore, per secondo stadio e monostadio	209
Figura 9.49 Andamento della produzione di idrogeno rispetto ai solidi volatili	211
Figura 9.50 Andamento della produzione di idrogeno rispetto al volume del reattore	212

Figura 9.51 Andamento del contenuto di idrogeno nel biogas	212
Figura 9.52 Andamento dei solidi volatili in ingresso e in uscita dal reattore	213
Figura 9.53 Andamento dei VFA in uscita dal reattore	214
Figura 9.54 Andamento dell'acido acetico in ingresso e in uscita dal reattore	215
Figura 9.55 Andamento dell'acido propionico in ingresso e in uscita dal reattore	215
Figura 9.56 Andamento dell'acido butirrico in ingresso e in uscita dal reattore	216
Figura 9.57 Andamento della concentrazione di metano nel biogas	217
Figura 9.58 Andamento della produzione di metano rispetto ai solidi volatili	218
Figura 9.59 Andamento della produzione di metano rispetto al volume del reattore	218
Figura 9.60 Andamento dei solidi volatili in ingresso e in uscita dal reattore	219
Figura 9.61 Andamento della concentrazione di acido acetico nell'effluente	220
Figura 9.62 Andamento della concentrazione di metano nel biogas	221
Figura 9.63 Andamento della produzione di metano rispetto ai solidi volatili	222
Figura 9.64 Andamento della produzione di metano rispetto al volume del reattore	222
Figura 9.65 Andamento dei solidi volatili in ingresso e in uscita dal reattore	223
Figura 9.66 Andamento della produzione di metano rispetto ai solidi volatili	224
Figura 9.67 Andamento della concentrazione di metano nel biogas	225
Figura 9.68 Andamento della produzione di metano rispetto al volume del reattore	226
Figura 9.69 Andamento della concentrazione di metano nel biogas	227
Figura 9.70 Andamento della produzione di metano rispetto ai solidi volatili	228
Figura 9.71 Andamento della produzione di metano rispetto al volume del reattore	229
Figura 9.72 Andamento dei solidi volatili in uscita dal reattore	230
Figura 9.73 Veduta dei reattori utilizzati per le prove di compostaggio	231
Figura 9.74 Andamento della concentrazione di ossigeno	232
Figura 9.75 Andamento della concentrazione di anidride carbonica	232
Figura 9.76 Andamento della concentrazione di metano	233
Figura 9.77 Risultati del monitoraggio della temperatura	233
Figura 9.78 Contenuto di umidità del materiale sottoposto a compostaggio	234
Figura 9.79 Andamento del pH del materiale sottoposto a compostaggio	235
Figura 9.80 Andamento della conduttività elettrica del materiale sottoposto a compostaggio	236
Figura 9.81 Andamento del TOC solubile	237
Figura 9.82 Andamento del TOC totale	237
Figura 9.83 Andamento della concentrazione di fosfati	238
Figura 9.84 Andamento della concentrazione di azoto ammoniacale	239
Figura 9.85 Risultati del test respirometrico	240
Figura 9.86 Risultati del test di germinazione	241

SOMMARIO

Attualmente uno dei principali obiettivi nel campo della ricerca scientifica è trovare fonti di energia pulite e rinnovabili così da superare la dipendenza dai combustibili fossili.

L'idrogeno e il metano prodotti tramite processi biologici sono considerati delle interessanti alternative, specialmente se tali processi sono applicati a substrati quali i residui biodegradabili disponibili a basso costo e largamente disponibili.

La digestione anaerobica è una tecnologia oramai ben consolidata per gestire i rifiuti organici in maniera ecosostenibile, in quanto permette di raggiungere una discreta stabilizzazione della sostanza organica sfruttando il potenziale energetico del substrato. L'interesse della comunità scientifica verso la digestione anaerobica dei residui biodegradabili ha avuto nuovo impulso negli ultimi decenni (Mata-Alvarez et al., 2000; Mata-Alvarez, 2002; De Baere, 2003; Bolzonella et al., 2006; Karagiannidis and Perkoulidis, 2009).

Il processo di digestione anaerobica può essere condotto secondo una configurazione a due stadi, separando la fase di acidogenesi (produzione di VFA nella fase liquida e rilascio di H_2 e CO_2 in fase gassosa) dalla metanogenesi (in cui il carico organico residuo è convertito in un biogas ricco di CH_4 e CO_2) (Han and Shin, 2004a; Liu et al., 2006; Gómez et al., 2006, 2009; Ueno et al., 2007; Chu et al., 2008; Wang and Zhao, 2009; Lee et al., 2010b; Dong et al., 2011).

Ciò si traduce nella possibilità di recuperare non solo il metano, ma anche l'idrogeno. Considerando l'aspetto puramente energetico, la produzione combinata di $H_2 + CH_4$ è, in linea teorica, più redditizia rispetto a una digestione anaerobica monostadio convenzionale finalizzata alla produzione di solo metano (Dong et al., 2011).

L'idrogeno è un vettore energetico pulito caratterizzato dal più alto contenuto energetico per unità di massa rispetto agli altri combustibili conosciuti (142 kJ/g); i vantaggi ambientali legati al suo utilizzo sono evidentemente massimi se viene ottenuto tramite processi biologici applicati a substrati rinnovabili e di scarto che necessitano una stabilizzazione biologica.

La produzione di idrogeno per via fermentativa è stata studiata per varie tipologie di rifiuti organici, inclusi gli scarti di cibo, la frazione organica dei rifiuti urbani (FORSU), e residui di origine agro-industriali, tutti aventi come comune denominatore un elevato contenuto in carboidrati unito ad una ampia disponibilità (Okamoto et al., 2000; Lay et al., 2003; Kim et al., 2004a; Liu et al., 2006; Alibardi et al., 2010, 2011; Kim et al., 2011a; Nazlina et al., 2011; De Gioannis et al., 2013).

Qualsiasi sia il substrato in oggetto, l'implementazione su scala reale del processo richiede la possibilità di ottenere rese di conversione elevate e stabili. Essendo l'idrogeno un prodotto intermedio della digestione anaerobica che viene naturalmente e completamente consumato per produrre metano e dato che ad alcune delle stesse reazioni fermentative è associata una produzione nulla o addirittura il consumo di idrogeno, l'identificazione delle condizioni operative ideali per lo sviluppo e la selezione di specifici batteri fermentativi inibendo nel contempo l'attività dei microrganismi metanigeni e fermentativi indesiderati è un obiettivo imprescindibile. Tale obiettivo deve essere peraltro perseguito a costi relativamente bassi e assicurando che l'effluente del processo abbia caratteristiche tali da non inficiarne ulteriori trattamenti finalizzati a completare il recupero energetico. A tal proposito, i parametri operativi di maggior interesse sono temperatura, pH, eventuale presenza e pre-trattamento dell'inoculo, rapporto tra substrato ed inoculo (F/M), configurazione del reattore, concentrazione del substrato, tempo di ritenzione idraulica e carico organico alimentato.

In particolare l'influenza del pH sulla produzione fermentativa di idrogeno è tuttora oggetto di studio con risultati spesso contrastanti. L'influenza del pH è tale da condizionare il grado di idrolisi del substrato, l'attività dell'enzima idrogenase così come il percorso metabolico predominante (Kim et al., 2011b). Variazioni nel pH si riflettono inoltre sul grado di degradazione del substrato, sulla sintesi delle proteine e di altri prodotti metabolici (Mu et al., 2006). Inoltre nel caso di presenza di biomassa anaerobica mista la proporzione tra le varie specie varia in funzione del pH (Fang and Liu, 2002; Shin and Youn, 2005; Mu et al., 2006; Nazlina et al., 2011). Valori estremi di pH, sia in campo acido che basico, condizionano negativamente l'attività dei batteri idrogeno-produttori, in quanto l'ATP è utilizzata per mantenere la neutralità della cellula batterica anziché per produrre H₂ (Nazlina et al., 2011); bassi valori di pH possono inoltre portare a inibizione dell'attività dell'enzima idrogenase (Khanal et al., 2004; Nazlina et al., 2011). Studi presenti in letteratura (Yu et al., 2002; Khanal et al., 2004; Rechtenbach et al., 2008; Rechtenbach and Stegmann, 2009; Guo et al., 2010) concordano sul fatto che il percorso metabolico che porta alla produzione di idrogeno, quello acetico-butirrico, sia generalmente favorito per pH compresi tra 4,5 e 6, mentre per pH prossimi alla neutralità tra i prodotti metabolici aumenta la presenza di acido propionico e di etanolo (associabili a consumo di idrogeno il primo e produzione nulla il secondo). Oltre al pH anche le caratteristiche di substrato e inoculo incidono sull'instaurarsi delle reazioni fermentative e di conseguenze sulle rese di produzione di idrogeno (Nazlina et al., 2011), questa influenza è tanto maggiore quanto più elevata è la complessità del substrato testato. I risultati degli studi sull'effetto del pH sulla produzione di idrogeno sono spesso di difficile raffronto tra loro per via di differenti condizioni operative (tipo di substrato e eventuale inoculo, entità dell'inoculo e suo eventuale pre-

trattamento, modalità di controllo del pH), di conseguenza vi è necessità di eseguire studi sistematici in merito.

Anche gli effetti del rapporto tra substrato e inoculo sulla digestione anaerobica della FORSU sono scarsamente documentati (Boulangier et al. 2012), ancor meno lo sono gli studi condotti nello specifico sulla sua influenza rispetto alla produzione fermentativa di idrogeno. La proporzione tra substrato e inoculo è comunemente espressa come F/M (food to microorganism ratio) o ISR (inoculum to substrate ratio). Pan et al. (2008) riporta gli effetti dell'F/M sulla produzione di idrogeno in condizioni mesofile da food waste individuando il valore ottimale di 6 corrispondente a una produzione di 39 ml H₂/g SV. Incrementi nel valore dell'F/M scelto hanno portato a una diminuzione delle rese.

Nel corso della presente attività di ricerca, è stata studiata la produzione combinata di idrogeno e metano a partire da due residui con caratteristiche molto differenti quali siero lattiero-caseario, derivante da un formaggio misto ovino-vaccino, e FORSU. Alcuni parametri, tra cui in particolare pH e rapporto F/M sono stati analizzati in dettaglio in modo da individuare le condizioni operative ottimali in grado di ottimizzare le rese di produzione di H₂, soprattutto, e CH₄ per entrambi i substrati considerati. Relativamente alla FORSU, è stata inoltre verificata la possibilità di produrre un compost di buona qualità a partire dalla fase solida del digestato.

Nella prima parte della ricerca, l'attività si è concentrata sul trattamento di un siero derivante dalla produzione di un formaggio misto ovino-vaccino. Il siero è il principale sottoprodotto dell'industria lattiero casearia i cui componenti principali sono lattosio (45-50 g/l), proteine (6-8 g/l), lipidi (4-5 g/l) e sali minerali (8-10% del peso secco).

Esperimenti preliminari di fermentazione eseguiti in modalità batch, hanno confermato come la produzione di idrogeno a partire dal siero sia possibile anche senza ricorrere a specifici inoculi. Inoltre è stato evidenziato come variazioni delle caratteristiche del siero e del pH fossero in grado di condizionare in maniera significativa le rese. Successivamente sono stati condotti test in modalità semi-continua in modo da approssimare meglio le condizioni operative reali. Per il primo stadio, operante in regime mesofilo con HRT di 2 giorni, tre sono stati i pH testati (7,5; 6,5; 5,5). Nel test con pH controllato in continuo sul valore 5,5, è stata ottenuta una resa media di 80,8 NI H₂/kg TOC (38,4 NI H₂/kg SV) mentre nel secondo stadio, operante in condizioni mesofile senza controllo del pH e adottando un HRT di 10 giorni, la resa media è stata pari a 660,7 NI CH₄/kg TOC (383,6 NI CH₄/kg SV).

La seconda parte dell'attività di ricerca ha riguardato il trattamento della FORSU, la quale rappresenta una fonte di sostanza organica biodegradabile caratterizzata da elevato contenuto di carboidrati e ampia diffusione (Okamoto et al., 2000; Lay et al., 2003; Kim et al., 2004; Liu et al., 2006; Li et al., 2008a; Li et al., 2008b; Zhu et al., 2008; Wang and Zhao, 2009; Kim et al., 2011a; Nazlina et al., 2011).

La FORSU è stata riprodotta in laboratorio, al fine di poter meglio confrontare i risultati delle varie prove, adottando la seguente composizione: 8% di carne, 72% di frutta e verdura, 8% di pane e 12% di pasta cotta (in peso). Inizialmente sono stati eseguiti dei test in modalità batch, usando come inoculo miscela aerata non pre-trattata ($T = 39^{\circ}\text{C}$; $\text{pH} = 6.5$, valore ottimale dedotto da prove eseguite in precedenza), adottando quattro rapporti F/M (4, 7, 12 e 18) al fine di individuare il valore in grado di ottimizzare le rese di produzione di idrogeno. Il rapporto F/M ottimale è risultato essere 7, con una corrispondente produzione di $89.9 \text{ NI H}_2/\text{kg SV}$. Quindi l'effluente del primo stadio (operante al F/M ottimale di 7) è stato alimentato, insieme all'inoculo metanigeno (F/M = 0.5), al secondo reattore al fine di valutare la produzione di metano. I risultati ottenuti in termini di rese di idrogeno e metano sono stati confrontati con il metano prodotto da un test di digestione monostadio convenzionale. I risultati hanno confermato il raggiungimento di una resa di metano maggiore per il secondo stadio rispetto al monostadio ($354 \text{ NI CH}_4/\text{kg SV}$ vs $271 \text{ NI CH}_4/\text{kg SV}$).

Sulla base delle informazioni ottenute dai test batch, è stato predisposto un test doppio stadio in semi-continuo in modo avvicinarsi maggiormente alle condizioni operative su scala reale.

Nel primo stadio operante in semi-continuo ($T = 39^{\circ}\text{C}$; $\text{HRT} = 2$ giorni; $\text{pH} = 6.5$; $\text{F/M} = 18$), la produzione media è stata $31,8 \text{ NI H}_2/\text{kg SV}$ mentre nel secondo stadio una produzione stabile di metano pari a $432 \text{ NI CH}_4/\text{kg SV}$ è stata ottenuta impostando un HRT pari a 25 giorni ($T = 39^{\circ}\text{C}$; $\text{pH} =$ non controllato).

In ultimo, la fase solida del digestato in uscita dal processo doppio stadio in semi-continuo, dopo esser stato disidratato e miscelato con materiale strutturante, è stata sottoposta a compostaggio. Il prodotto finale è stato analizzato al fine di verificare la qualità del compost ottenuto a valle della digestione anaerobica. Il compost ottenuto è risultato stabile ($\text{BOD}_4 = 2 \text{ mg O}_2/\text{l}$), e non ha evidenziato particolari problemi di fitotossicità (indice di germinazione = 50%).

ABSTRACT

Nowadays one of the main technical tasks is finding clean and renewable energy sources in order to overtake the dependence from fossil fuels. Bio-hydrogen and bio-methane production are considered interesting energetic alternatives, especially if the biological processes are applied to low cost and widely available substrates such as biodegradable wastes.

Anaerobic digestion (AD) is a well-known technology to manage organic waste in an environmentally sustainable way, since it allows to achieve a certain level of stabilization of the organic matter and to exploit the energetic potential of the substrate; AD of biodegradable organic residues has therefore received renewed attention by the scientific and technical community over the last decades (Mata-Alvarez et al., 2000; Mata-Alvarez, 2002; De Baere, 2003; Bolzonella et al., 2006; Karagiannidis and Perkoulidis, 2009).

If degradation of biodegradable organic substrates is appropriately operated in a two-staged mode (see e.g., Han and Shin, 2004a; Liu et al., 2006; Gómez et al., 2006, 2009; Ueno et al., 2007; Chu et al., 2008; Wang and Zhao, 2009; Lee et al., 2010b; Dong et al., 2011), separation of the acidogenic phase (producing through dark fermentation (DF) hydrogen and carbon dioxide as the gaseous products while releasing volatile fatty acids into the liquid solution) from the methanogenic stage (in which the residual and dissolved biodegradable organic matter from the first stage is finally converted into methane and carbon dioxide) can be accomplished.

By means of the separation of the two biological phases, it is possible to obtain hydrogen besides methane gas, both to be exploited with various techniques. Considering the energetic aspect, combined $H_2 + CH_4$ production is, from a theoretical point of view, more favourable than conventional anaerobic digestion (Dong et al., 2011).

Hydrogen gas, in particular, is considered a clean energy carrier characterized by the highest energy content per unit weight of any known fuel (142 kJ/g), and positive environmental implications from H_2 utilization can be obtained from production through biological processes and from renewable sources.

Various potentially biodegradable organic residues have been tested for fermentative H_2 production, including food waste (FW), the organic fraction of municipal solid waste (OFMWS), and various agro-industrial residues, mainly due to their high carbohydrate content and wide availability (see

e.g. Okamoto et al., 2000; Lay et al., 2003; Kim et al., 2004a; Liu et al., 2006; Alibardi et al., 2010, 2011; Kim et al., 2011a; Nazlina et al., 2011; De Gioannis et al., 2013).

Whatever the substrate under concern, full-scale implementation of fermentative H₂ production requires significant and stable generation rates. Since H₂ is an intermediate by-product of anaerobic digestion and some fermentation reactions have low or null H₂ production, identification of suitable conditions to harvest specific fermentative bacteria and/or inhibit the H₂-consuming biomass is mandatory. Achieving optimal and stable H₂ generation while keeping treatment costs low and producing an effluent suitable for further treatment, is probably the main technical issue to be addressed. To this regard, operational parameters including temperature, pH, presence of inoculum and its eventual pre-treatment, substrate to inoculum ratio (F/M), reactor configuration, substrate concentration, hydraulic retention time (HRT) and organic loading rate should be the subject for optimization of process efficiency.

In particular, the influence of pH on fermentative H₂ production is quite controversial in the literature. Generally, pH is a key parameter in fermentation that affects the degree of substrate hydrolysis, the activity of hydrogenase, as well as the metabolic pathways (Kim et al., 2011b). Changes in pH are thus reflected by variations in substrate and energy utilization, synthesis of proteins and various storage products, and metabolites production (Mu et al., 2006). In mixed anaerobic cultures, the operating pH also affects the relative proportions of microbial species (Fang and Liu, 2002; Shin and Youn, 2005; Mu et al., 2006; Nazlina et al., 2011). Highly acidic or basic pH values can negatively affect the activity of hydrogen-producing bacteria, since ATP is used to ensure cell neutrality rather than to produce H₂ (Nazlina et al., 2011); low pHs can also result in inhibition of the hydrogenase activity (Khanal et al., 2004; Nazlina et al., 2011). Literature studies (see e.g., Yu et al., 2002; Khanal et al., 2004; Rechtenbach et al., 2008; Rechtenbach and Stegmann, 2009; Guo et al., 2010) generally agree upon the fact that H₂-producing pathways involving acetate and butyrate production are favoured at pHs of approximately 4.5-6.0, while neutral or higher pHs promote ethanol and propionate production (associated to either H₂-neutral or H₂-consuming pathways). The effects of pH on the metabolic pathways and the associated fermentation yield have also been reported to depend on the specific characteristics of the inoculum and substrate (Nazlina et al., 2011), in particular for complex substrate compositions. The results of studies on the effect of pH on H₂ production often show inconsistencies due to the different experimental conditions (substrate/inoculum type, amount and pre-treatment method, pH control strategy), so that systematic investigations on this specific issue are still missing.

Also, the effects of the ratio between substrate and inoculum also indicated as F/M (food to microorganism ratio), S/I or S/X (substrate to inoculum ratio), I/S and ISR (inoculum to substrate ratio) are poorly documented for anaerobic digestion of FW (Boulanger et al., 2012) and only few works are conducted specifically on dark fermentation of FW. Pan et al. (2008) has reported the effect of F/M (food to microorganism ratio) on hydrogen production of mixed food waste, finding that the optimal F/M ratio in mesophilic conditions was 6, with an H₂ production of 39 ml/g VS. Further increase of the F/M resulted in diminished H₂ production.

During the present research activity, combined H₂ and CH₄ production from two residues having different characteristics, cheese whey (CW) and municipal solid waste organic fraction (OFMSW), was studied. Various factors (in particular pH and F/M ratios) were studied in order to enhance H₂ and CH₄ yields, in particular to assess the optimal operating conditions for fermentative hydrogen production from the two substrates considered. As far as OFMSW was concerned, also the possibility of producing a compost of good quality from the solid phase of the anaerobic digestate was assessed.

In the first part of the research, the activity focused on CW treatment. Cheese whey is a by-product of cheese manufacturing and its main components are lactose (45-50 g/l), proteins (6-8 g/l), lipids (4-5 g/l) and mineral salts (8-10% dried extract). The CW treated in this study, is the effluent from cheese production using a mixture of sheep and cow milk.

Preliminary dark fermentation batch tests confirmed that hydrogen production from CW is possible even without any specific inoculum and strongly affected by multiple factors including substrate characteristics, as well as pH. Afterwards, semi-continuous anaerobic digestion tests were performed obtaining a stable hydrogen and methane production. For the first stage, three test were conducted, under mesophilic conditions with an HRT of 2 days, at the following pHs (7.5; 6.5; 5.5). The test operated with pH continuously controlled at 5.5 reached the maximum average yield of 80.8 Nl H₂/kg TOC (38.4 Nl H₂/kg VS) while in the second stage, operating under mesophilic conditions without pH control and adopting a HRT of 10 days, the average yield was 660.7 Nl CH₄/kg TOC (383.6 Nl CH₄/kg VS).

The second part of the research activity was devoted to the OFMSW treatment. OFMSW may represent a relatively inexpensive and suitable source of biodegradable organic matter mainly due to its high carbohydrate content and wide availability (Okamoto et al., 2000; Lay et al., 2003; Kim et al., 2004; Liu et al., 2006; Li et al., 2008a; Li et al., 2008b; Zhu et al., 2008; Wang and Zhao, 2009; Kim et al., 2011a; Nazlina et al., 2011).

Synthetic OFMSW was produced in laboratory, in order to make easier the comparison between the results of different tests, according to the following recipe: 8% of meat, 72% of fruit and vegetables, 8% of bread and 12% of cooked pasta (on a wet weight basis). Batch dark fermentation tests using untreated activated sludge as source of inoculum ($T = 39^{\circ}\text{C}$; $\text{pH} = 6.5$) were performed at four F/M ratios (4; 7; 12 and 18) in order to assess the optimal one. The optimal F/M ratio resulted to be 7, corresponding to the maximum H_2 yield of $89.9 \text{ NI H}_2/\text{kg VS}$. Then, the effluent of the first stage (operated with the optimal F/M) was fed, mixed with methanogenic inoculum (F/M ratio = 0.5), to the second stage reactor to investigate methane production. The attained H_2 and CH_4 production was compared to the CH_4 production achieved with a conventional single-stage batch reactor. The results confirm an higher CH_4 yield for the second stage, $354 \text{ NI CH}_4/\text{kg VS}$ versus $271 \text{ NI CH}_4/\text{kg VS}$ for the single-stage.

After a detailed analysis of the informations obtained from the batch tests, a double stage system was operated under semi-continuous conditions in order to better approximate the full scale operation. In the first semi-continuous stage, ($T = 39^{\circ}\text{C}$; $\text{HRT} = 2 \text{ days}$; $\text{pH} = 6.5$; $\text{F/M} = 18$), the average yield was $31,8 \text{ NI H}_2/\text{kg VS}$ while in the second one a stable methane production of $432 \text{ NI CH}_4/\text{kg VS}$ was obtained at $\text{HRT} = 25 \text{ days}$ ($T = 39^{\circ}\text{C}$; pH not set).

Finally, the solid phase of the digestate coming out from the double stage operated under semi-continuous conditions was composted after dewatering and mixing with a bulking agent. The final product was analysed for the main compost properties. The obtained compost reached a good stability ($\text{BOD}_4 = 2 \text{ mg O}_2/\text{l}$) and did not showed problems of phytotoxicity (germination index = 50%).

RINGRAZIAMENTI

Al termine di questi tre anni, pensieri e ringraziamenti vanno:

Ai miei Tutor e Co-Tutor, per il supporto e la guida ricevuta durante il dottorato: prof. Muntoni e Dott. Ing. De Gioannis.

A tutti i ragazzi con cui ho avuto il piacere di lavorare: a partire da Marco e Remedina, passando per Mario e Nicola e per finire con Valeria. Con un particolare ringraziamento a Daniela.

Ai colleghi dottorandi e ricercatori con cui ho avuto il piacere di dividere l'ufficio dottorandi e il laboratorio.

Un ringraziamento anche a Trenitalia, che mi ha permesso di arrivare quotidianamente (in ritardo) in città.

Al tipo del Corso che parla da solo e al filippino col bassotto che mi hanno accompagnato quotidianamente.

Alla mia famiglia e a tutti gli amici.

Ma soprattutto a Valeria, che dall'inizio alla fine mi ha accompagnato in questo percorso di crescita permettendomi di superare i dubbi e i momenti di difficoltà.

ABOUT THE AUTHOR

Marco Friargiu ha conseguito con lode la laurea specialistica in Ingegneria per l'Ambiente e il Territorio nel 2011 presso l'Università degli Studi di Cagliari con una tesi dal titolo "Effetto del pH sulla produzione biologica di idrogeno da residui lattiero-caseari" al termine dell'attività sperimentale svolta all'interno del laboratorio del Dipartimento di Ingegneria Civile e Ambientale ed Architettura della Facoltà di Ingegneria.

Dopo la laurea ha lavorato per due mesi come ricercatore contrattista presso lo stesso Dipartimento.

All'inizio del 2012 è stato vincitore con borsa del XXVII ciclo del Dottorato di ricerca in Geo-ingegneria e Tecnologie Ambientali. La sua attività di ricerca si è incentrata sullo studio dei processi di digestione anaerobica finalizzati alla produzione di idrogeno e metano a partire da substrati di scarto di origine urbana e agro-industriale. Durante il dottorato ha avuto la possibilità di seguire con profitto corsi specialistici, scuole di dottorato, partecipando a seminari di settore, e presentando il proprio lavoro in occasione di conferenze internazionali.

Marco Friargiu graduated in Environmental Engineering cum laude in 2011 discussing a thesis entitled "Effect of pH on the biological production of hydrogen from cheese whey". He conducted his research at the laboratory of the Civil, Environmental, and Architectural Engineering department (DICAAR).

At the end of 2011 he worked two months as a researcher at the same department.

In 2012 he began the Ph.D. course in Geo-Engineering and environmental technologies. His research activity has been focused on the study of double stage anaerobic digestion processes applied to urban wastes and agro-industrial residues. During the Ph.D. he attended doctoral courses, participated to workshops and presented his work at international conferences.

LISTA DELLE ABBREVIAZIONI

ACT	Active composting time
ARPAS	Agenzia regionale per la protezione dell'ambiente: Sardegna
ATP	Adenosina trifosfato
BMP	Biochemical methane potential
BOD	Biochemical oxygen demand
CIC	Consorzio italiano compostatori
COD	Chemical oxygen demand
CSTR	Continuous stirred tank reactor
CW	Cheese whey
CWP	Siero in polvere
DA	Digestione anaerobica
DICAAR	Dipartimento ingegneria civile ambientale e architettura
FA	Fulvic acid
FAS	Free air space
FD	Ferredossina
FORSU	Frazione organica dei rifiuti solidi urbani
FW	Food waste
F/M	Food over microorganism ratio
GC	Gas cromatografo
GI	Germination index
HA	Humic acid
HI	Humification index
HRT	Hydraulic retention time
HyMeC	Hydrogen methane compost
IC	Inorganic carbon
ISPRA	Istituto superiore per la protezione e la ricerca ambientale
ISR	Inoculum to substrate ratio
LTV	Evaporatori a lunghi tubi verticali
MUD	Modello unico di dichiarazione ambientale

NAD ⁺	Nicotinammide adenina dinucleotide (forma ossidata)
NADH	Nicotinammide adenina dinucleotide (forma ridotta)
NF	Nanofiltrazione
OFMSW	Organic fraction of municipal solid waste
OLR	Organic loading rate
ORP	Potenziale di ossido riduzione
RD	Raccolta differenziata
SMR	Steam methane reforming
SRT	Solid retention time
ST (TS)	Solidi totali
SV (VS)	Solidi volatili
TC	Total carbon
TKN	Total kjeldahl nitrogen
TOC	Total organic carbon
TN	Total nitrogen
UASB	Up-flow anaerobic sludge blanket reactor
UF	Ultrafiltrazione
VFA	Acidi grassi volatili
ΔG	Energia libera di Gibbs

1 INTRODUZIONE

1.1 **Premessa**

Secondo l'ultimo rapporto del MIT (Massachusetts Institute of Technology - 2014 Energy and Climate Outlook) la domanda di energia nel 2050 raddoppierà come conseguenza della crescita demografica ed economica della popolazione mondiale, e continuerà ad essere soddisfatta per l'80% da fonti fossili. Si stima che, come conseguenza, le emissioni di gas ad effetto serra possano aumentare fino a 77 miliardi di tonnellate equivalenti di CO₂ nel 2050 e arrivare a 92 miliardi di tonnellate nel 2100. L'indicazione degli scienziati dell'IPCC (International Panel of Climate Change) è di cercare di contenere le emissioni di gas ad effetto serra per limitare il riscaldamento globale entro la soglia critica dei 2 gradi adottando politiche più incisive delle attuali basate anche sul finanziamento e la promozione di tecnologie sostenibili per la produzione e l'utilizzo di energia rinnovabile.

In effetti, nell'ultimo decennio la potenza installata su scala globale proveniente da fonti rinnovabili è cresciuta dell'85%, superando la soglia dei 1.700 gigawatt di potenza, ovvero il 30% del totale, e nel 2015 le fonti rinnovabili alimentano ormai oltre la metà della potenza installata.

L'aumento della popolazione mondiale e delle attività produttive, cui è connesso l'aumento della domanda energetica, ha anche un altro ben noto effetto: la produzione di sempre maggiori quantitativi di residui di varia natura. Una parte quantitativamente significativa di tali residui, quali ad esempio la frazione putrescibile dei rifiuti urbani e gran parte dei rifiuti agroindustriali, è biodegradabile e, quindi, suscettibile di trasformazioni biochimiche cui sono associabili problematiche ed opportunità.

In generale, la possibilità di riciclare e valorizzare i rifiuti permette di ridurre costi di smaltimento, salvaguardare materie prime e limitare impatti ambientali.

Nello specifico, la necessità di stabilizzare i rifiuti biodegradabili si coniuga con la possibilità di valorizzarli energeticamente. La sintesi di tale convergenza tra necessità ed opportunità è rappresentata dal processo di digestione anaerobica durante il quale la sostanza organica viene degradata con contestuale produzione di miscele gassose ad elevata valenza energetica.

INTRODUZIONE

Da almeno 20 anni la digestione anaerobica di residui ha recuperato quell'interesse che, pur rimanendo vivo a livello di ricerca, era venuto meno a livello impiantistico a partire dalla seconda metà degli anni '90, con particolare riferimento alla frazione organica dei rifiuti urbani.

La produzione di residui biodegradabili in Europa ammonta a circa 2500 milioni di tonnellate all'anno, 60% delle quali di provenienza agro-industriale ed il restante 40% costituiti da frazione organica dei rifiuti urbani, scarti dell'industria alimentare e fanghi di depurazione. In Italia il settore ha visto uno sviluppo impetuoso negli anni 2010-2012, con la realizzazione di impianti medio-grandi (intorno a 1 MWe), operanti per lo più la co-digestione di letame, residui agro-industriali, biomassa vegetale, frazione organica dei rifiuti urbani. Alla fine del 2012 erano operativi circa 1000 impianti medio-grandi.

Da un punto di vista strategico, lo sfruttamento ai fini energetici dei residui biodegradabili rappresenta un'opportunità da cogliere nel tentativo di implementare lo scenario teorizzato dall'economista Jeremy Rifkin, che da svariati anni studia le condizioni energetiche mondiali ed auspica l'arrivo della "terza rivoluzione industriale" e del "Worldwide energy web", un modello in cui ogni azienda, attività, casa od utenza, su qualsiasi scala, dovrà necessariamente evolversi da mero consumatore di energia a consumatore/produttore di energia. Questo è anche il principio della generazione distribuita, recepito anche dalla Unione Europea, ovvero la produzione di energia elettrica in unità di autoproduzione di piccole dimensioni disperse o localizzate in più punti del territorio e allacciate direttamente alla rete elettrica di distribuzione, particolarmente applicabile a realtà industriali e agroindustriali di piccola/media taglia attraverso lo sfruttamento energetico dei propri residui. Il siero lattiero-caseario è attualmente classificato dalla legislazione italiana come sottoprodotto ed è riutilizzato in diversi processi che permettono di estrarre prodotti di valore da esso, ma non riutilizzato all'interno della stessa realtà produttiva attraverso processi che consentirebbero di trarne vantaggio in termini energetici.

L'industria lattiero-casearia contribuisce grandemente alla produzione di reflui liquidi ad alto carico organico. Nel 2012 nei paesi dell'Unione Europea ne sono state prodotte 90,7 milioni di tonnellate. L'Italia è il terzo produttore Europeo di formaggio dopo Germania e Francia, con una produzione annua di 1,2 milioni di tonnellate nel 2012. La produzione di formaggio origina due flussi principali di reflui liquidi: il siero e un'acqua reflua derivante da operazioni di raffreddamento e pulizia di tubazioni, vasche ecc.. Di questi, il siero è considerato il più problematico a causa dei valori elevati di richiesta biologica (BOD) e chimica (COD) di ossigeno. La produzione specifica media è di circa 0,9 l per litro di latte lavorato o per chilogrammo di formaggio prodotto. Una gestione appropriata del siero è necessaria alla luce dei divieti di scarico diretto sul terreno o in

INTRODUZIONE

corpi idrici. La digestione anaerobica rappresenta una opzione interessante che consentirebbe la valorizzazione energetica dell'elevato contenuto di carboidrati (lattosio in particolare). Tale soluzione presenta però delle problematiche rilevanti quali l'elevato carico organico, la bassa alcalinità, la tendenza ad una rapida acidificazione, l'accumulo di metaboliti di degradazione del lattosio (acido propionico, etanolo ed acido acetico) che potrebbero inficiare la fermentazione del refluo o richiedere una appropriata diluizione o la correzione della alcalinità. L'articolazione del trattamento di digestione anaerobica del siero su due stadi potrebbe consentire di ovviare almeno in parte a queste problematiche, oltre, come detto sopra, a consentire di recuperare anche idrogeno.

Nel caso della frazione putrescibile dei rifiuti urbani, attualmente la strategia di gestione più in linea con i dettami di un moderno sistema di gestione integrata dei rifiuti è la raccolta differenziata seguita da stabilizzazione al fine di recuperare un materiale, il compost di qualità, da riutilizzare in agricoltura. Tale soluzione, per quanto ambientalmente e tecnicamente adeguata, si caratterizza per problematiche legate alla natura energivora del processo di compostaggio ed alle difficoltà che spesso si incontrano nel piazzare il prodotto finale sul mercato a un prezzo ragionevole. A questo va aggiunto che la raccolta differenziata della frazione organica è la più onerosa tra quelle delle varie frazioni merceologiche che compongono il rifiuto urbano, a causa della natura putrescibile che costringe ad elevate frequenze di raccolta, conferimenti in piccoli contenitori e impossibilità di stoccaggio per lunghi periodi. Da diversi anni, quindi, viene valutato, ed in alcuni casi applicato, un approccio differente che prevede che la fase aerobica di compostaggio sia preceduta da una fase anaerobica finalizzata al recupero energetico. Gli ultimi dati ISPRA del 2013, riportano circa 3,4 mln di tonnellate raccolte tramite RD di cui il 70% viene trattato tramite compostaggio. Inoltre, sono attualmente operativi una ventina di impianti di digestione anaerobica alimentati dalla FORSU.

La produzione di idrogeno dalla frazione organica dei rifiuti urbani nel primo stadio di un processo di digestione anaerobica richiede la verifica che la eterogeneità del substrato ed i brevi tempi di ritenzione necessari siano compatibili con una adeguata idrolisi e, in ultimo, con rese adeguate di idrogenogenesi senza dover necessariamente ricorrere ad accorgimenti operativi particolarmente onerosi.

1.2 Finalità ed articolazione del lavoro

La presente tesi illustra i risultati dell'attività sperimentale di ricerca svolta presso i laboratori del Dipartimento di Ingegneria Civile, Ambientale ed Architettura dell'Università degli Studi di Cagliari.

INTRODUZIONE

Come brevemente illustrato in premessa, il dottorato di ricerca svolto ha avuto come tematica lo studio di un processo di digestione anaerobica finalizzato alla produzione combinata di idrogeno e metano da due substrati organici di scarto, di origine civile (frazione organica dei rifiuti solidi urbani) ed agro-industriale (siero lattiero-caseario derivante da formaggio misto ovino-caprino), e lo studio del compostaggio applicato ai residui solidi che ne derivano.

La ricerca si inserisce a cavallo di due settori strategici quali la gestione dei rifiuti e la produzione di energia pulita da fonti rinnovabili, ampiamente disponibili e di basso pregio.

La finalità principale è stata quella di ottimizzare le rese produttive di idrogeno e metano dai residui considerati, superando le criticità emerse connesse alla natura stessa dei substrati impiegati e ottimizzando alcuni parametri operativi su scala di laboratorio.

La prima parte del manoscritto, presenta un quadro descrittivo, oltre che normativo, relativo alle caratteristiche e alla gestione della frazione organica dei rifiuti urbani (capitolo 2) e dei residui dell'industria lattiero casearia, con riferimento specifico al siero (capitolo 3).

Nei tre capitoli successivi si presentano gli aspetti principali del processo di digestione anaerobica (capitolo 4), della produzione fermentativa di idrogeno (capitolo 5), e del compostaggio (capitolo 6). Viene riportata una panoramica sulle applicazioni a scala reale, considerandone benefici e svantaggi e raffrontandole tra loro.

Un breve richiamo sugli obiettivi della ricerca (capitolo 7), introduce la parte sperimentale. Questa si articola in due parti: nei materiali e metodi (capitolo 8) si riportano le caratterizzazioni di substrati ed inoculi, oltre alle metodiche analitiche utilizzate; mentre nel capitolo dei risultati (capitolo 9) questi vengono riportati in forma tabellare e/o grafica e discussi.

L'ultimo capitolo condensa i ragionamenti fatti nel capitolo 9, proponendo ulteriori spunti di riflessione e tirando le somme sui tre anni di attività.

2 LA FRAZIONE ORGANICA DEI RIFIUTI URBANI

2.1 Introduzione

In questo capitolo viene analizzata la vasta tematica riguardante la frazione organica dei rifiuti urbani, a partire dal quadro nazionale di riferimento di derivazione europea, passando ad una presentazione dei dati di produzione con un occhio particolare alla situazione regionale, e concludendo con un accenno alle tecniche di gestione più diffuse, compostaggio e digestione anaerobica.

2.2 Riferimenti normativi

Nel processo di presa di coscienza delle problematiche ambientali connesse alla scorretta gestione dei rifiuti, l'Unione Europea ha svolto un ruolo trainante sia per gli stati membri che per le nazioni extra europee in via di sviluppo alla ricerca di un approccio sostenibile alla tematica rifiuti.

Il concetto di gestione integrata è stato introdotto in Italia con il Decreto Ronchi del 1997 in recepimento di alcune direttive comunitarie riguardanti rifiuti, pericolosi e non, ed imballaggi (91/156/CEE; 91/698/CEE; 94/62/CE).

La finalità della gestione integrata è quella di contrastare l'incremento della produzione di rifiuti, proponendo un quadro giuridico volto a controllare tutto il ciclo dei rifiuti, dalla produzione allo smaltimento, ponendo l'accento sul recupero e il riciclaggio.

Le evoluzioni normative successive hanno portato all'attuale direttiva di riferimento, la 2008/98/CE del Parlamento europeo e del Consiglio, del 19 novembre 2008, la quale abroga alcune direttive, quali la 75/439/CEE concernente gli oli usati, la 91/689/CEE relativa ai rifiuti pericolosi, e la 2006/12/CE relativa ai rifiuti. Essa mira a proteggere l'ambiente e la salute umana attraverso la prevenzione dei possibili effetti nefasti derivanti dalla produzione e della gestione dei rifiuti. Gli stati membri devono adottare delle misure per il trattamento dei loro rifiuti conformemente alla seguente gerarchia:

- Prevenzione;
- Preparazione per il riutilizzo;
- Riciclaggio;
- Recupero di altro tipo, per esempio recupero di energia;
- Smaltimento;

LA FRAZIONE ORGANICA DEI RIFIUTI URBANI

Gli Stati membri possono attuare misure legislative atte a rafforzare questa gerarchia. Tuttavia, essi devono garantire che la gestione dei rifiuti non metta a rischio la salute umana e non comprometta l'ambiente.

Di seguito vengono riportate alcune definizioni chiave indicate dalla direttiva:

- Rifiuto: qualsiasi sostanza od oggetto di cui il detentore si disfi o abbia l'intenzione o l'obbligo di disfarsi.
- Rifiuto organico: rifiuti biodegradabili di giardini e parchi, rifiuti alimentari e di cucina prodotti da nuclei domestici, ristoranti, servizi di ristorazione, punti vendita al dettaglio e rifiuti simili prodotti dagli impianti dell'industria alimentare.
- Gestione dei rifiuti: la raccolta, il trasporto, il recupero lo smaltimento dei rifiuti, compresi la supervisione di tali operazioni e gli interventi successivi alla chiusura dei siti di smaltimento nonché le operazioni effettuate in qualità di commercianti o intermediari.
- Prevenzione: misure prese prima che una sostanza, un materiale o un prodotto sia diventato un rifiuto.
- Recupero: qualsiasi operazione il cui principale risultato sia di permettere ai rifiuti di svolgere un ruolo utile.
- Riciclaggio: qualsiasi operazione di recupero attraverso cui i materiali di rifiuto sono ritrattati per ottenere prodotti, materiali o sostanze da utilizzare per la loro funzione originaria o per altri fini.

Per quanto riguarda la gestione dei rifiuti ogni produttore o altro detentore di rifiuti deve provvedere personalmente al loro trattamento oppure a consegnarli ad un commerciante, ad un ente o a un'impresa. Gli Stati membri possono collaborare, se necessario, per creare una rete di impianti di smaltimento dei rifiuti al fine di permettere l'indipendenza dell'Unione europea in materia di trattamento dei rifiuti.

Qualsiasi ente o impresa che intende effettuare il trattamento dei rifiuti deve ottenere l'autorizzazione dell'autorità competente, che determina in particolare il tipo e la quantità di rifiuti trattabili, il metodo da utilizzare, nonché le operazioni di monitoraggio e di controllo.

Le autorità competenti sono tenute a predisporre uno o più piani di gestione dei rifiuti, volti a coprire l'intero territorio geografico dello Stato membro interessato. Tali piani contengono in particolare il tipo, la quantità e la fonte dei rifiuti, i sistemi di raccolta esistenti e i criteri di riferimento.

LA FRAZIONE ORGANICA DEI RIFIUTI URBANI

Devono inoltre essere elaborati dei programmi di prevenzione, al fine di garantire la crescita economica limitando gli impatti ambientali connessi alla produzione dei rifiuti.

Inoltre si punta a rafforzare le misure in materia di prevenzione e di riduzione degli impatti ambientali derivanti dalla produzione e dalla gestione dei rifiuti. Il recupero dei rifiuti deve infine essere incoraggiato, al fine di preservare le risorse naturali.

Nel caso specifico dei rifiuti organici la direttiva, all'art. 22, richiede agli stati membri di adottare misure atte ad incoraggiare:

- la raccolta separata dei rifiuti organici ai fini del compostaggio e dello smaltimento;
- il trattamento dei rifiuti organici in modo da realizzare un livello elevato di protezione ambientale;
- l'utilizzo di materiali sicuri per l'ambiente ottenuti dai rifiuti organici.

Altra normativa fondamentale a livello europeo è la 99/31/CE relativa alle discariche dei rifiuti. Tale direttiva introduce per la prima volta l'obbligo al pretrattamento dei rifiuti biodegradabili da conferire in discarica, descrivendo quindi qualità e quantità dei rifiuti ammessi; si introducono inoltre nuove procedure autorizzative, gestionali e di chiusura e post-chiusura delle discariche.

A livello nazionale la normativa di riferimento per la gestione dei rifiuti è il D.Lgs. 152 del 3 Aprile 2006: Norme in materia ambientale. Questa norma ha abrogato una serie di provvedimenti precedenti, tra cui Il DPR 915/82, prima legge di riferimento sui rifiuti, riguardante lo smaltimento, e il D.Lgs. 22/97 "Decreto Ronchi" legge quadro sui rifiuti fino alla sua abrogazione.

Il decreto è organizzato in 6 parti:

- Parte prima: disposizioni comuni;
- Parte seconda: procedure per la valutazione ambientale strategica (VAS), per la valutazione di impatto ambientale e per l'autorizzazione ambientale integrata (IPPC);
- Parte terza: norme in materia di difesa del suolo e lotta alla desertificazione, di tutela delle acque dall'inquinamento e di gestione delle risorse idriche;
- Parte quarta: Norme in materia di gestione dei rifiuti e di bonifica dei siti contaminati;
- Parte quinta: Norme in materia di tutela dell'aria e di riduzione delle emissioni in atmosfera;
- Parte sesta: Norme in materia di tutela risarcitoria contro i danni all'ambiente.

LA FRAZIONE ORGANICA DEI RIFIUTI URBANI

Il titolo 1 della parte quarta del decreto afferma che la gestione dei rifiuti costituisce attività di pubblico interesse al fine di assicurare un'elevata protezione dell'ambiente nonché al fine di preservare le risorse naturali. Inoltre si afferma che i rifiuti devono essere recuperati o smaltiti senza pericolo per la salute dell'uomo e senza usare procedimenti o metodi che potrebbero recare pregiudizio all'ambiente ed in particolare:

- a) senza determinare rischi per l'acqua, l'aria, il suolo, nonché per la fauna e per la flora;
- b) senza causare inconvenienti da rumori o odori;
- c) senza danneggiare il paesaggio e siti di particolare interesse, tutelati in base alla normativa vigente.

Il decreto sancisce anche che la gestione dei rifiuti deve essere effettuata conformemente ai principi di precauzione, di prevenzione, di proporzionalità, di responsabilizzazione e di cooperazione di tutti i soggetti coinvolti nella produzione, nella distribuzione, nell'utilizzo e nel consumo di beni da cui originano i rifiuti, nel rispetto dei principi di ordinamento nazionale e comunitario, con particolare riferimento al principio comunitario chi inquina paga. A tal fine la gestione dei rifiuti è effettuata secondo i criteri di efficienza, efficacia, economicità e trasparenza.

Si richiamano di seguito:

- art. 179 (modificato dal D.Lgs. n. 205 del 3 dicembre 2010), indica i “Criteri di priorità nella gestione dei rifiuti”:
 - Prevenzione;
 - Preparazione per il riutilizzo;
 - Riciclaggio;
 - Recupero di altro tipo, ad esempio per il recupero di energia;
 - Smaltimento.
- art 182 “Smaltimento dei rifiuti”, al comma 2 dice che i rifiuti da avviare allo smaltimento finale devono essere il più possibile ridotti sia in massa che in volume, potenziando la prevenzione e le attività di riutilizzo, di riciclaggio e di recupero e prevedendo, ove possibile, la priorità per quei rifiuti non recuperabili generati nell'ambito di attività di riciclaggio o di recupero.
- art 182-ter “Rifiuti organici”:

LA FRAZIONE ORGANICA DEI RIFIUTI URBANI

La raccolta separata dei rifiuti deve essere effettuata con contenitori a svuotamento riutilizzabili o con sacchetti compostabili o certificati a norma UNI EN 1343-2002.

Ai fini di quanto previsto dal comma 1, le regioni e le provincie autonome, i comuni e gli ATO, ciascuno per le proprie competenze e nell'ambito delle risorse disponibili allo scopo della legislazione vigente, adottano entro centottanta giorni dalla data di entrata in vigore della parte quarta del presente decreto misure volte ad incoraggiare:

- la raccolta separata dei rifiuti organici;
 - il trattamento dei rifiuti organici in modo da realizzare un livello elevato di protezione ambientale;
 - l'utilizzo di materiali sicuri per l'ambiente ottenuti dai rifiuti organici, ciò al fine di proteggere la salute umana e l'ambiente.
- art. 183 (modificato dal D.Lgs. n. 205 del 3 dicembre 2010), sono presenti tutte le definizioni utili nel contesto della gestione dei rifiuti tra le quali è utile richiamare:
 - Raccolta differenziata: la raccolta in cui un flusso di rifiuti è tenuto separato in base al tipo ed alla natura dei rifiuti al fine di facilitarne il trattamento specifico;
 - Smaltimento: qualsiasi operazione diversa dal recupero anche quando l'operazione ha come conseguenza secondaria il recupero di sostanze o di energia;
 - Recupero: qualsiasi operazione il cui principale risultato sia di permettere ai rifiuti di svolgere un ruolo utile, sostituendo altri materiali che sarebbero stati altrimenti utilizzati per assolvere una particolare funzione o di prepararli ad assolvere tale funzione, all'interno dell'impianto o nell'economia in generale.

Nel campo del trattamento della frazione organica dei rifiuti, il compostaggio permette di ottenere, se viene effettuata la raccolta differenziata a valle, un recupero di materia sotto forma di compost (possibilmente di qualità), che risulta un ottimo ammendante per l'agricoltura, sicuro per l'ambiente e la salute umana. Se la FORSU viene invece sottoposta a digestione anaerobica si ottiene un recupero di tipo energetico in quanto il biogas prodotto può essere convertito in quasi tutte le forme di energia utili: calore, elettricità e cogenerazione (produzione congiunta di elettricità e calore). Se poi si associa a valle della digestione anaerobica il compostaggio del digestato si ottiene anche il recupero di materia attraverso il compost di qualità.

Quindi la FORSU rappresenta un rifiuto completamente recuperabile e utile sia per la produzione di energia, sia come ammendate per l'agricoltura. E' invece severamente vietato smaltirlo in discarica senza alcun tipo di trattamento, essendo un rifiuto reattivo, in quanto

LA FRAZIONE ORGANICA DEI RIFIUTI URBANI

biodegradabile (problemi di produzione di percolato e di biogas sia durante la fase di attività che di chiusura della discarica), oltre che ingombrante dal punto di vista dell'occupazione di suolo.

La direttiva 2009/28/CE si occupa di produzione di energia dal trattamento dei rifiuti mirando ad istituire un quadro comune per la produzione e la promozione di energia a partire dalle fonti rinnovabili. L'obiettivo auspicabile per ogni stato membro è espresso attraverso il tritico "20-20-20", esso si esplicita nei seguenti punti, da raggiungersi entro il 2020:

- riduzione del 20% il consumo dell'energia primaria;
- riduzione del 20% delle emissioni dei gas climalteranti;
- aumentare al 20% della quota di fonti rinnovabili.

In tale contesto il biogas prodotto dalla digestione anaerobica della FORSU è considerato a tutti gli effetti energia da fonte rinnovabile come dice l'art.2 della direttiva 2009/28/CE. In questo articolo vengono elencate alcune definizioni tra cui:

- "energia da fonti rinnovabili" energia proveniente da fonti rinnovabili non fossili, vale a dire energia eolica, solare, aerotermica, geotermica, idrotermica e oceanica, idraulica, biomassa, gas di discarica, gas residuati dai processi di depurazione e biogas;
- "biomassa" la frazione biodegradabile dei prodotti, rifiuti e residui di origine biologica provenienti dall'agricoltura (comprendente sostanze vegetali e animali), dalla silvicoltura e dalle industrie connesse, comprese la pesca e l'acquacoltura, nonché la parte biodegradabile dei rifiuti industriali e urbani.

2.3 Caratteristiche, produzione e raccolta della frazione organica dei rifiuti urbani

2.3.1 Dati di produzione

Nonostante il completo quadro normativo a disposizione degli stati membri, il recepimento, ma soprattutto la messa in pratica delle direttive europee risulta essere ancora parziale.

Dall'analisi della figura 2.1 emerge come lo smaltimento in discarica, pur occupando l'ultimo posto nella scala gerarchica, resti la tipologia di gestione più diffusa (il 35% dei rifiuti nella zona EU 28), in particolare nei paesi di più recente ingresso nell'Unione.

LA FRAZIONE ORGANICA DEI RIFIUTI URBANI

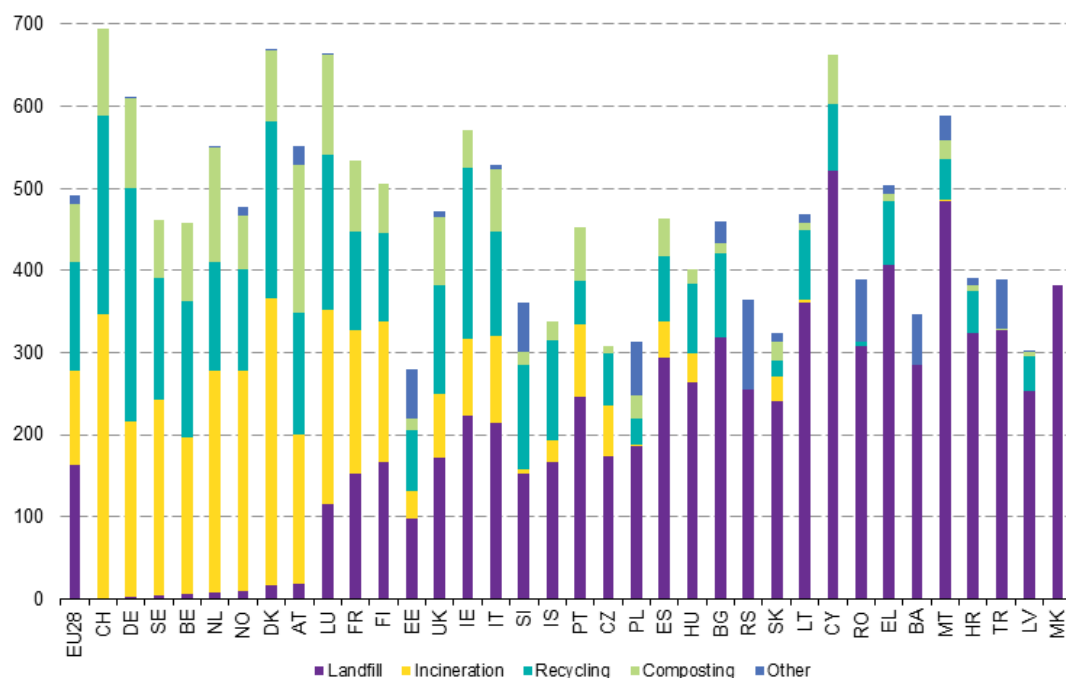


Figura 2.1 Strategie di gestione dei rifiuti solidi urbani in Europa. (dati in kg RSU pro capite); EUROSTAT Anno 2012

Osservando però l'evoluzione temporale, riportata nella tabella 2.1, si può notare come le politiche adottate a partire dall'inizio degli anni 90 abbiano portato, in meno di vent'anni, a una riduzione del 45% del rifiuto conferito in discarica e a incrementi del 150% sia del rifiuto riciclato che di quello trattato tramite compostaggio.

Tabella 2.1 Evoluzione storica della gestione dei RSU in Europa. EUROSTAT Anno 2013

Municipal waste landfilled, incinerated, recycled and composted in the EU-27																	change (%) 1995-2012		
1995	1996	1997	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011		2012	
million tonnes																			
Landfill	143	140	142	140	139	139	134	131	124	117	109	109	106	99	96	93	86	81	-43%
Incineration	32	33	35	35	36	39	40	41	41	44	48	51	52	55	56	57	60	58	81%
Recycling	25	28	32	35	40	40	42	46	47	49	52	54	59	60	61	63	65	66	162%
Composting	14	16	17	18	19	24	24	26	26	28	29	31	32	35	35	34	34	36	149%
Other	12	14	13	11	12	11	12	12	12	13	16	13	11	10	7	7	6	6	-50%
kg per capita																			
Landfill	300	294	297	290	289	288	278	269	255	239	221	220	213	199	192	186	171	162	-46%
Incineration	67	69	72	74	75	80	82	85	85	90	98	104	105	110	111	114	119	116	72%
Recycling	53	59	66	72	82	83	88	95	97	99	105	109	119	120	122	125	129	132	150%
Composting	30	34	36	37	40	49	50	53	54	58	60	63	64	71	70	68	68	71	137%
Other	24	30	27	24	25	24	24	24	24	27	33	27	22	20	15	13	13	11	-53%

Analizzando ora la situazione italiana, dagli ultimi dati ISPRA relativi all'anno 2013, viene confermato il trend positivo di crescita del quantitativo di FORSU e scarti verdi raccolti separatamente tramite raccolta differenziata. Nell'ultimo decennio, un incremento medio del 10% annuo ha portato dai 2 mln di t del 2003 alle oltre 5,2 mln di t del 2013, pari al 42% del totale dei rifiuti differenziati. Limitandosi alla sola FORSU nel 2013 sono state raccolte 3,4 mln di t, pari a 56 kg pro capite annui.

LA FRAZIONE ORGANICA DEI RIFIUTI URBANI

Il grafico a torta in Figura 2.2 mostra la ripartizione percentuale maggiormente in dettaglio.

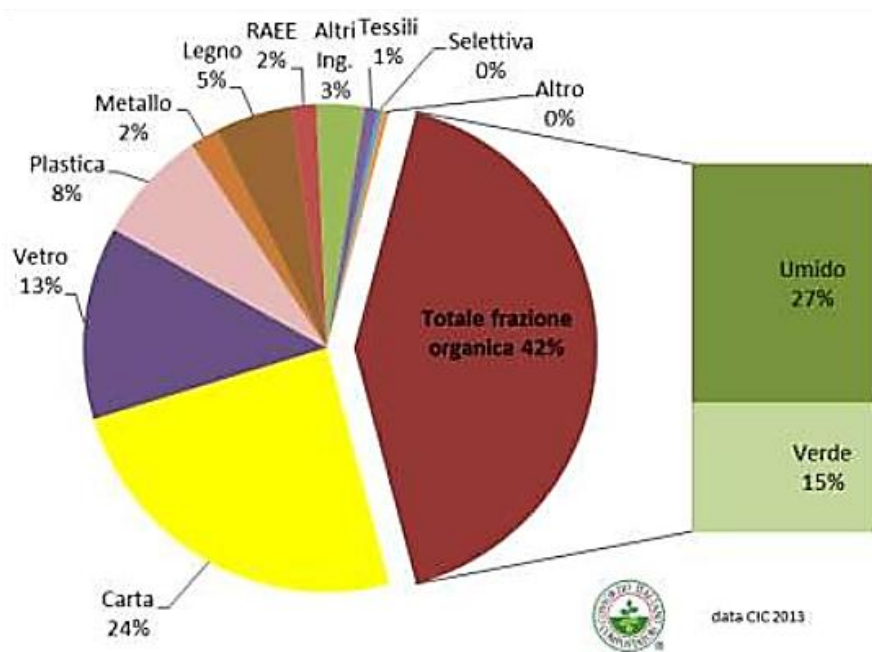


Figura 2.2 Ripartizione del rifiuto intercettato tramite raccolta differenziata. ISPRA Anno 2013

Questo trend di incremento è dovuto principalmente al diffondersi sempre più capillare del sistema di raccolta dei rifiuti porta a porta che, rispetto ai contenitori stradali, impone al cittadino l'obbligo di differenziare. La situazione regionale di produzione pro capite, come si vede dalla figura 2.3, pone ai primi posti la Sardegna, nonostante nella città più popolosa, Cagliari, non sia stato ancora implementato questo sistema che come detto permette un incremento notevole delle rese di intercettazione.

LA FRAZIONE ORGANICA DEI RIFIUTI URBANI

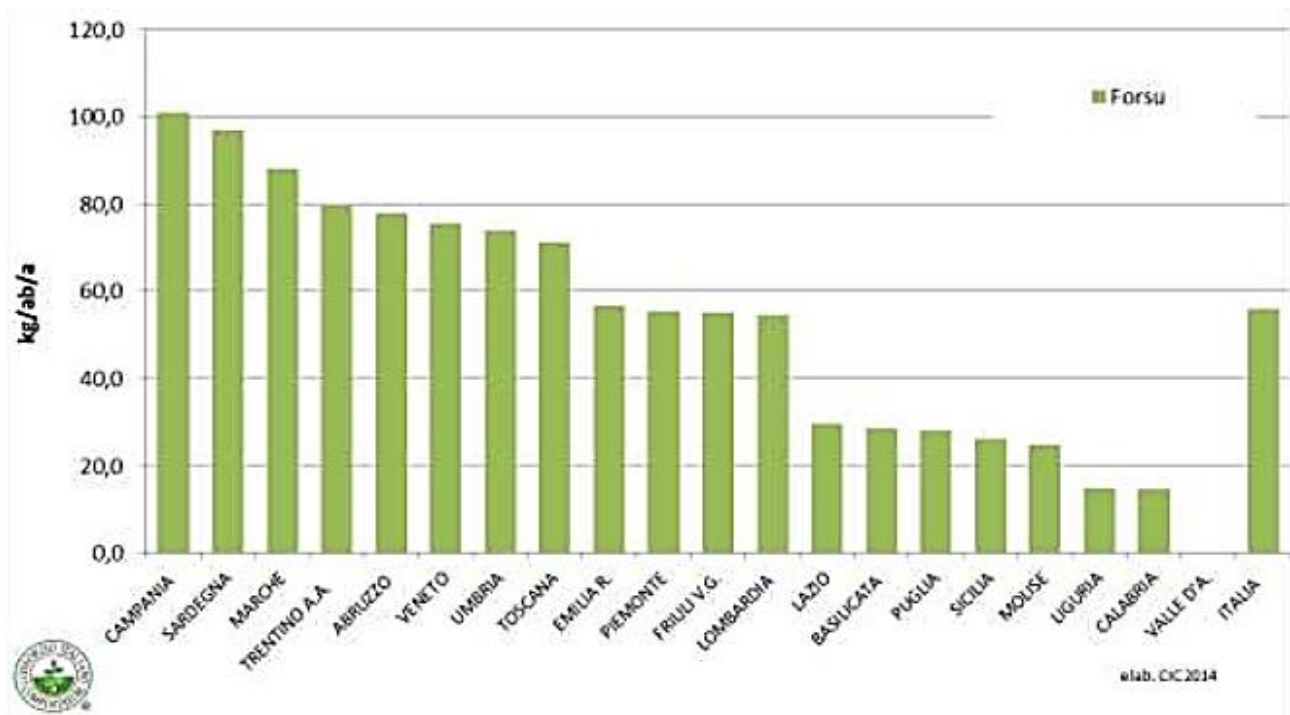


Figura 2.3 Quantitativi di FORSU intercettata, nelle singole regioni italiane, tramite RD. CIC, Anno 2014

E' possibile approfondire la situazione sarda analizzando il rapporto dell'ARPAS relativo all'anno 2012.

La tabella 2.2 mostra un decremento nel quantitativo di FORSU raccolta dal 2011 al 2012, questo decremento è da considerarsi trascurabile, in quanto è solo dell'1% (al netto della diminuzione della popolazione regionale).

Tabella 2.2 Variazione quantitativo di FORSU raccolta. ARPAS, Anno 2012.

	Popolazione ISTAT	Scarto alimentare (FORSU)
2012	1.640.379	159.233,19
2011	1.674.927	164.156,18
differenza 2012-2011 %	-2,06%	-3,00%

Di questa quantità totale, 34000 tonnellate sono state inviate all'unico impianto di digestione anaerobica della FORSU in Sardegna, quello di Villacidro.

La tabella 2.3 elenca gli impianti di trattamento dei rifiuti organici operativi in Sardegna. I primi si occupano della stabilizzazione della frazione organica presente nel secco residuo. Gli altri sono impianti di compostaggio, alcuni trattanti FORSU e scarti verdi mentre altri esclusivamente scarti verdi.

LA FRAZIONE ORGANICA DEI RIFIUTI URBANI

Tabella 2.3 Impianti di bio-stabilizzazione e compostaggio in Sardegna. RAS, Anno 2012

	Titolare	Prov.	Gestore	Località	Tipologia di trattamento	Potenzialità autorizzata a recupero (t/anno)
Impianto di trattamento	Comune di Carbonia	CI	De Vizia S.n.c.	Carbonia -Località "Sa Terredda"	stabilizzazione di rifiuti selezionati	
	Consorzio per la Zona Industriale di Macomer	NU	Tossilo S.p.A.	Macomer - Località "Tossilo"	stabilizzazione di rifiuti selezionati	
	Consorzio industriale provinciale di Cagliari (CACIP)	CA	Tecnocasic S.C.P.A	Capoterra - Strada Dorsale Consortile Km. 10,500	compostaggio di rifiuti organici da RD (compost di qualità)	73.000,00
	Consorzio Industriale Provinciale Nord Est Sardegna CIPNES ⁽⁴⁾	OT	CIPNES	Olbia - Località "Spiritu Santu"	compostaggio di rifiuti organici da RD (compost di qualità)	12.500,00
	Unione Comuni Alta Gallura	OT	Secit S.p.A.	Tempio Pausania - S.S. 127 Km. 41,00 Località "Parapinta"	Impianto di trattamento meccanico, biologico aerobico e impianto di compostaggio	23.000,00
	Consorzio Zona di Sviluppo Industriale Chilivani-Ozieri	SS	Secit S.p.A.	Ozieri - Località "Coldianu"	Impianto di trattamento meccanico, biologico aerobico, impianto di compostaggio di rifiuti organici da RD	9.000,00
Impianto di compostaggio	Consorzio Industriale Provinciale Medio Campidano Villacidro	VS	Villaservice S.p.A.	Villacidro - Zona Industriale Località "Cannamenda"	Impianto trattamento meccanico biologico anaerobico (digestore); impianto di compostaggio	51.300,00 (compresa linea di digestione anaerobica)
	Promisa s.r.l	CA	Promisa S.r.l	Quartu S. Elena - Località "Ganni"	Impianto di compostaggio della frazione verde da RD	4.000,00
	Provincia Ogliastra	OG	Ogliastra Compost srl	Osini (Og) – Località Quirra-S.S.125 Km.90,8	Impianto di compostaggio di rifiuti organici da RD	7000,00
	Consorzio Intercomunale di Salvaguardia Ambientale -CISA	VS	CISA Service S.p.A.	Serramanna – Loc. "Pruni Cristi"	Impianto di compostaggio di rifiuti organici da RD	18.000,00
	Sarda Compost s.r.l.	OT	Sarda Compost S.r.l.	Olbia – Località "Spiritu Santu" -	Impianto di compostaggio della frazione verde da RD	15.000,00
	Consorzio Industriale di Oristano	OR	Società Vittadello S.p.A.	Arborea- Località "Masangioni"	Impianto di compostaggio di rifiuti organici da RD	22.000,00
	Comune di San Teodoro	OT	Puliedil srl	San Teodoro - Località "La Canna"	Impianto di compostaggio della frazione verde da RD	4.714,00
	Verde Vita srl ⁽⁵⁾	SS	Verde Vita srl	Porto Torres-Via Domenico Millelire - Z.I. La Marinella	Impianto di compostaggio di rifiuti organici da RD	15.000,00
	STENI Ambiente srl	OT	STENI Ambiente srl	Arzachena - Località Naseddu, Lotto 09	Impianto di compostaggio della frazione verde da RD	900,00

Vista l'incidenza percentuale della FORSU, effettuare una corretta selezione da parte dell'utente che la produce è cruciale per ottenere un effetto trainante in primis sulla separazione delle altre frazioni di rifiuto, limitando i quantitativi di sostanza organica presenti nel secco residuo, che andrà a incenerimento o in discarica. Inoltre effettuare una corretta separazione è cruciale per tutta la filiera di trattamento e recupero della FORSU, sia essa finalizzata alla digestione anaerobica o al compostaggio.

LA FRAZIONE ORGANICA DEI RIFIUTI URBANI

I contaminanti presenti nella FORSU sono principalmente i metalli, i quali non subiscono trasformazioni durante il trattamento biologico del rifiuto e per via della riduzione di massa si ritroveranno in concentrazioni maggiori nel compost o nel digestato. Va precisato come questo problema con la raccolta domiciliare sia molto meno marcato rispetto al passato in cui la totale assenza di raccolta differenziata comportava la commistione del rifiuto organico con tutti gli altri rifiuti.

2.3.2 Raccolta della FORSU

Come detto la raccolta differenziata domiciliare permette di raggiungere standard elevati di efficienza sia in termini di quantitativi che di qualità dei materiali separati. Un aspetto che spesso viene sottovalutato o del tutto trascurato ma che condiziona fortemente la raccolta della FORSU è il tipo di sacchetto utilizzato. Il D.Lgs. 152/06 nella sua parte IV all'art 182 recita:” La raccolta separata dei rifiuti organici deve essere effettuata con contenitori a svuotamento riutilizzabili o con sacchetti compostabili certificati a norma UNI EN 13432”. L'analisi del 2013 del Consorzio Italiano Compostatori ha evidenziato come solo il 50% delle buste usate per la raccolta rispetti la norma. Non deve stupire dunque che a fronte di un grado di purezza dell'umido del 95,2%, circa 1/3 del restante 4,8% di materiali indesiderabili e non-compostabili (MNC) derivi dall'uso di sacchetti in plastica usati impropriamente. Pur essendo l'impianto di trattamento dotato di macchinari per la separazione delle frazioni leggere non tutti i frammenti di plastica derivanti dall'apertura delle buste riescono ad essere rimossi.

2.4 I trattamenti della frazione organica dei rifiuti urbani

Fatto salvo l'impegno nel ridurre il quantitativo di rifiuti prodotti, la gestione più corretta prevede la necessità di favorire le azioni di recupero e riciclaggio delle frazioni merceologiche separate tramite raccolta differenziata.

I trattamenti della FORSU da raccolta differenziata sono digestione anaerobica e compostaggio, i quali verranno trattati approfonditamente nei capitoli dedicati successivi. I limiti imposti allo smaltimento in discarica e all'incenerimento impongono in caso di presenza di rifiuto indifferenziato un trattamento meccanico volto a recuperare la frazione organica per poi sottoporla a stabilizzazione biologica. Si parla appunto di pretrattamenti meccanico-biologici finalizzati alla produzione del così detto compost grigio il cui destino finale sarà lo smaltimento in discarica.

LA FRAZIONE ORGANICA DEI RIFIUTI URBANI

I rifiuti in arrivo all'impianto subiscono una prima cernita manuale per separare eventuali oggetti pericolosi o ingombranti. Attraverso un nastro trasportatore vengono alimentati alla sezione dei trattamenti meccanici, riduzione della pezzatura e separazione componenti estranee.

La riduzione della pezzatura è effettuata per agevolare il successivo trattamento biologico e per liberare le componenti estranee (ad esempio plastica, metalli etc..) che possono essere presenti. I dispositivi più comunemente impiegati sono mulini a martelli o a coltelli. Sarà inoltre presente la sezione di separazione magnetica dei metalli. La sostanza organica tende ad accumularsi nelle granulometrie fini, per questo motivo una vagliatura tramite vagli a tamburo o a cilindro rotante, con diametri compresi tra 40mm e 60mm può essere sufficiente ad isolarla. Al termine dei trattamenti meccanici si avranno quindi due flussi:

- una frazione secca detta “sopravaglio” (circa il 40%) povera in sostanza organica che può essere incenerito, i cui scarti (scorie e ceneri) dovranno poi essere smaltiti in discarica;
- una frazione umida detta “sottovaglio” (circa il 60%) ricca di materiali biodegradabili che subirà un trattamento di stabilizzazione biologico, solitamente di compostaggio che verrà descritto nel capitolo 6, prima di poter essere conferito in discarica. In alternativa può essere adottato anche il processo di digestione anaerobica, analizzato nel capitolo 4.

3 I RESIDUI DELL'INDUSTRIA LATTIERO-CASEARIA

3.1 **Introduzione**

In questo capitolo vengono presentati i residui lattiero caseari, in particolare il siero.

Inizialmente il tema viene affrontato dal punto di vista legislativo, chiarendo la distinzione tra rifiuto e sottoprodotto.

Dopo la presentazione dei dati nazionali e regionali relativi al comparto produttivo caseario, viene descritta la filiera che a partire dal latte porta alla realizzazione dei prodotti finiti ma anche alla generazione di ingenti quantità di residui. Il maggior quantitativo di questi residui è rappresentato dal siero; dopo la presentazione delle sue caratteristiche salienti verranno approfondite le modalità di recupero tradizionali e introdotte alcune nuove applicazioni in sperimentazione, per sfruttare il valore residuo, sia nutritivo che economico, di questo sottoprodotto.

3.2 **Riferimenti normativi**

In passato circa il 50% del siero prodotto veniva smaltito come refluo sottoponendolo a depurazione.

L'azienda doveva dunque sottostare alle disposizioni normative relative ai rifiuti speciali non pericolosi: deposito temporaneo in serbatoi refrigerati, MUD, formulari, registri carico-scarico.

La situazione è cambiata a partire dall'entrata in vigore del D. Lgs. 4/2008, il quale recependo la direttiva comunitaria 2008/98/CE, è andato a modificare il D.Lgs. 152/06 introducendo nell'ordinamento giuridico italiano la definizione di sottoprodotto (art.183 D.Lgs 152/06 comma 1 lett. N):

“Una sostanza od oggetto derivante da un processo di produzione il cui scopo primario non è la produzione di tale articolo può non essere considerato rifiuto ai sensi dell'articolo 3, punto 1, bensì sottoprodotto soltanto se sono soddisfatte le seguenti condizioni:

- a) è certo che la sostanza o l'oggetto sarà ulteriormente utilizzata/o;
- b) può essere utilizzata/o direttamente la sostanza o l'oggetto senza alcun ulteriore trattamento diverso dalla normale pratica industriale;
- c) la sostanza o l'oggetto è prodotta/o come parte integrante di un processo di produzione e

I RESIDUI DELL'INDUSTRIA LATTIERO-CASEARIA

d) l'ulteriore utilizzo è legale, ossia la sostanza o l'oggetto soddisfa, per l'utilizzo specifico tutti i requisiti pertinenti riguardanti i prodotti e la protezione della salute e dell'ambiente e non porterà a impatti complessivi negativi sull'ambiente o la salute umana.”

Dallo stesso articolo, comma 1 lett. A, è tratta la definizione di rifiuto, già riportata nel capitolo precedente:

“qualsiasi sostanza od oggetto che rientra nell'allegato A (categorie di rifiuti – Q8 residui di processi industriali) alla parte quarta del presente decreto e di cui il detentore si disfi o abbia deciso o abbia l'obbligo di disfarsi”

Quindi il sottoprodotto non è e non deve essere considerato un rifiuto.

Si tratta di una importante precisazione in quanto i sottoprodotti rappresentano il 3% del volume di prodotti secchi e il 10% del volume di reflui generati nei processi dell'industria alimentare.

Alcuni esempi di sottoprodotti sono:

- Sottoprodotti di origine animale (residui zootecnici, trasformazione delle carni e del latte);
- Sottoprodotti dell'industria bieticolo-saccarifera (polpe e melasse);
- Sottoprodotti dell'industria molitoria, mangimistica, di produzione del riso e della birra (amidi, crusche, fibra);
- Sottoprodotti dell'industria olearia (farine di semi, sanse, biomasse);
- Sottoprodotti dell'industria viti-vinicola e conserviera vegetale (biomasse di origine vegetale);

In realtà già prima di questo riconoscimento normativo nella pratica comune il siero veniva ceduto, previa autorizzazione da parte delle autorità competenti, agli allevamenti di suini e usato per accelerare l'ingrasso dei maiali per via delle sue caratteristiche nutrizionali.

3.3 Descrizione della filiera produttiva e caratteristiche dei reflui del processo

3.3.1 Quadro nazionale

Il settore lattiero caseario rappresenta da diversi anni il primo comparto alimentare italiano; infatti, con un fatturato di 14,9 miliardi di euro annui, rappresenta da solo l'11,5% del fatturato complessivo prodotto dall'industria alimentare.

I RESIDUI DELL'INDUSTRIA LATTIERO-CASEARIA

Nel 2014 il mercato interno, nonostante la diminuzione dei prezzi, ha mostrato segnali di rallentamento mentre l'esportazione di formaggi italiani all'estero è in aumento; circa il 32% dei formaggi prodotti è destinato al mercato internazionale.

Gli ultimi dati disponibili, relativi all'anno 2013, indicano a fronte di 12,68 miliardi di litri di latte lavorati la seguente distribuzione produttiva:

- 2,6 miliardi di litri di latte confezionato
- 1,6 miliardi di vasetti di yogurt
- 160 milioni di kg di burro
- 1 miliardo di kg di formaggi freschi e stagionati e altri latticini, come panna, ricotta e mascarpone

La tabella 3.1 indica nel dettaglio il numero di attività e le produzioni fatte registrare dal comparto italiano nell'anno 2012.

Tabella 3.1 Numero di stabilimenti, quantitativi prodotti e fatturato. Anno 2012

	Unità di misura	Valore
Unità locali	(n.)	2.076
- Caseifici e centrali del latte	(n.)	1.393
- Stabilimenti di aziende agricole	(n.)	81
- Stabilimenti di enti cooperativi agricoli	(n.)	521
- Centri di raccolta	(n.)	78
Occupati (4)	(n.)	44.116
Produzione Industriale		
- Latte alimentare	(000 t)	2.620
- Formaggi	(000 t)	1.204
- Burro	(000 t)	101
- Yogurt	(000 t)	329
Fatturato Industria lattiero-casearia	(mln €)	14.900
- Peso sul fatturato industria agroalimentare	(% v.)	11,50%

(4) Secondo Eurostat.

3.3.2 *Quadro regionale*

Il settore lattiero-caseario riveste un ruolo fondamentale anche nell'economia regionale, come si può osservare nella tabella 3.2, solo Piemonte, Veneto, Emilia-Romagna e Campania registrano una produzione di formaggi superiore alla Sardegna. Circa il 4% dei formaggi italiani è prodotto in Sardegna; il dato diventa più considerevole se si considerano i soli prodotti ovini, infatti circa i 2/3 del latte ovino italiano ha origini sarde. Dalla tabella 3.3 si nota come una peculiarità, condivisa con la sola Toscana, ovvero la produzione di latte ovino supera quella di latte bovino.

Ad alcune grosse realtà produttive si affiancano numerosi piccoli caseifici e attività a conduzione familiare. Il totale delle attività è riportato in tabella 3.4.

I RESIDUI DELL'INDUSTRIA LATTIERO-CASEARIA

Tabella 3.2 Produzione di latte e formaggi per regione. (dati in quintali annui). ISTAT 2013

Regioni	Latte	Formaggi
Piemonte	847427	949137
Valle d'Aosta/Vallée d'Aoste	8329	27586
Lombardia	7242999	4190308
Liguria	249930	6479
Trentino-Alto Adige	932759	374673
Bolzano/Bozen	484002	257240
Trento	448757	117433
Veneto	2321182	1217303
Friuli-Venezia Giulia	589298	198762
Emilia-Romagna	5508773	1486976
Toscana	758027	289094
Umbria	230439	69810
Marche	570891	135019
Lazio	2220914	329495
Abruzzo	10444	34536
Molise	137006	205833
Campania	882367	831501
Puglia	855830	412306
Basilicata	51900	45378
Calabria	294845	140990
Sicilia	808031	170933
Sardegna	1109180	461284
ITALIA	25630571	11577403

Tabella 3.3 Produzione di latte in Sardegna (dati in litri). ISTAT, 2013.

	Latte di vacca	Latte di pecora	Latte di capra	Latte di bufala	Totale
Totale Sardegna	2131280	2508673	101883	283	4742119

Tabella 3.4 Unità operative settore lattiero-caseario in Sardegna. ISTAT, 2013.

	Caseifici e centrali del latte	Stabilimenti di aziende agricole	Stabilimenti di enti cooperativi agricoli	Totale
Totale Sardegna	59	2	16	77

3.3.3 La filiera produttiva

Il processo di caseificazione inizia dalla raccolta del latte. Il latte è un componente fondamentale all'interno della alimentazione umana, grazie alle sostanze in esso contenuto; infatti è un alimento ricco di proteine, lipidi, carboidrati, vitamine, sali minerali, fibre alimentari ed acqua. In particolare:

- le proteine contenute nel latte sono di elevata qualità biologica, costituite per l'80% da caseina e per il rimanente 20% da proteine del siero;
- i grassi costituiti per il 96-98% da triacilgliceroli, con una predominanza di acidi grassi saturi; in particolare il palmitico è presente per il 25% dei lipidi totali;
- i carboidrati: rappresentati quasi esclusivamente dal lattosio, uno zucchero con un potere dolcificante inferiore a quello del saccarosio.

I RESIDUI DELL'INDUSTRIA LATTIERO-CASEARIA

Per quanto riguarda le vitamine ed i sali minerali invece, il latte è fonte di vitamina A, B2 e B12, nonché di calcio e, in quantità discrete, di magnesio e fosforo. Nella figura 3.1 sono riportate le lavorazioni che portano dall'accettazione del latte nelle centrali di trasformazione fino alla cagliatura, che permette di ottenere il formaggio.

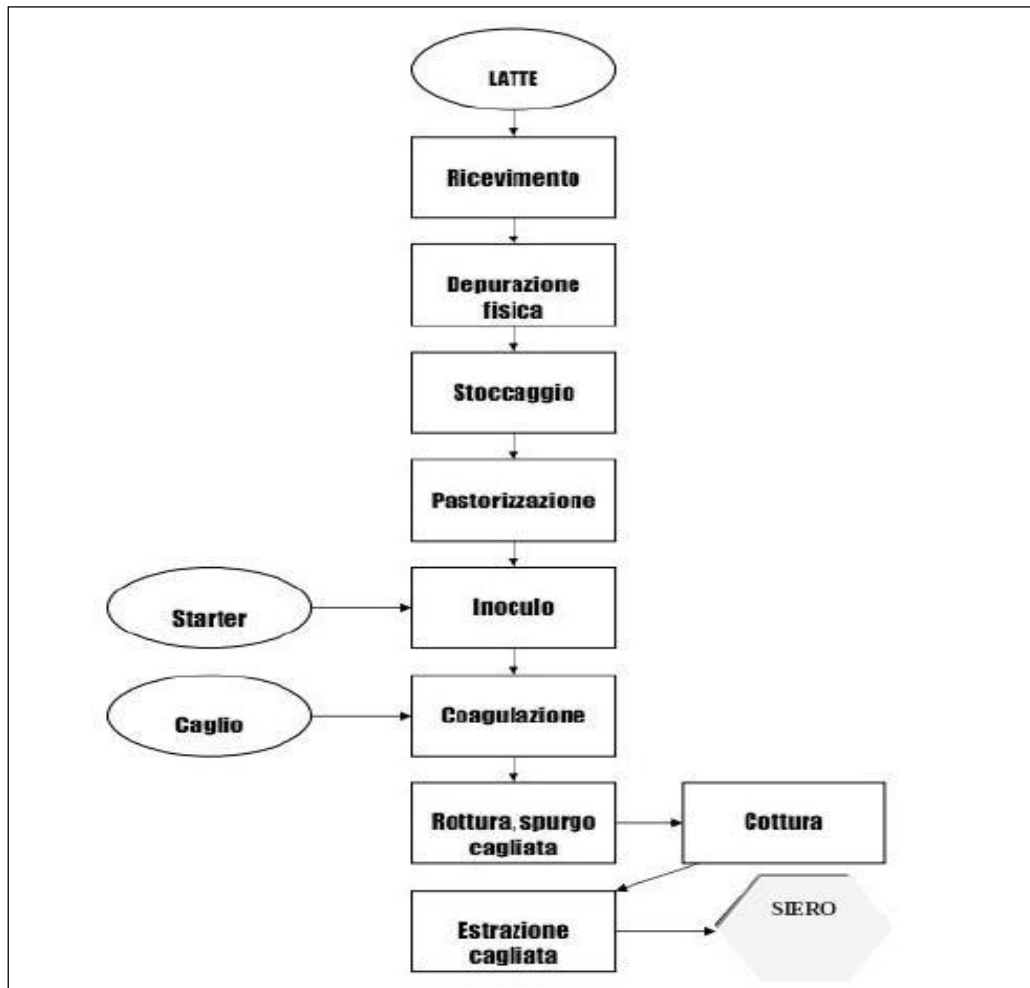


Figura 3.1 Schema della filiera casearia, dal latte fino al siero.

Il latte, che esce sterile dalla mammella, viene contaminato dai batteri presenti negli ambienti di raccolta; si rende quindi necessario l'impiego di adeguati trattamenti (quali la pastorizzazione e la sterilizzazione) prima del suo consumo ed utilizzo.

Dunque per ridurre al minimo la crescita microbica dopo la mungitura, il latte appena raccolto viene immesso in cisterne e raffreddato a 4°C, in attesa di essere trasferito prima alle autobotti ed in seguito verso le centrali di trasformazione.

Giunto alle centrali di trasformazione, il latte può essere sottoposto solo a procedimenti fisici: la pastorizzazione ad esempio, consiste nel portare il latte ad una elevata temperatura per un breve periodo di tempo (almeno 71,7°C per quindici secondi), con un successivo rapido raffreddamento a

I RESIDUI DELL'INDUSTRIA LATTIERO-CASEARIA

temperature minori di 6°C. Così facendo si limita la presenza di microrganismi patogeni sensibili al calore, quali batteri in forma vegetativa, funghi e lieviti, alterando in modo molto contenuto le caratteristiche chimiche, fisiche ed organolettiche dell'alimento.

La pastorizzazione si rende necessaria soprattutto per i formaggi freschi, mentre per quelli a lunga stagionatura può essere sufficiente operare in ambienti rigorosamente igienici (i germi patogeni infatti non sopravvivono a pH acido, NaCl, antibiotici naturali e metaboliti inibenti caratteristici del processo di caseificazione).

L'inserimento del latte all'interno del ciclo di caseificazione avviene dopo la scelta della miscela da usare; infatti per la produzione di formaggio si può usare latte ottenuto da specie diverse (pecore, capre, mucche, bufali), ed è proprio il tipo di latte ad influenzare la composizione chimica ed i caratteri organolettici alla base del processo.

Il primo passo verso la lavorazione vera e propria è la correzione della frazione grassa con l'aggiunta di crema (parte grassa del latte ottenuta dal latte fresco per affioramento spontaneo o centrifugazione). I formaggi denominati “grassi”, devono avere almeno il 3,4% di grassi, mentre i “semi-magri” intorno al 2,5%.

La seconda fase è la coagulazione, che avviene per aggiunta del caglio; il caglio è una miscela composta da vari tipi di enzimi (proteasi soprattutto) in grado di scindere la proteina idrofila presente nel latte (k-caseina), e quindi provocare la coagulazione delle rimanenti caseine.

Il caglio si può ottenere in vari modi, mediante estrazione dallo stomaco degli animali, o per estrazione da particolare muffe in laboratorio; in alcuni casi si può usare anche un caglio vegetale, ottenuto dal lattice delle piante di fico.

La crescita del settore lattiero-caseario, con i conseguenti investimenti scientifici nel settore, ha favorito il predominio della produzione del caglio in laboratorio: le cosiddette colture “starter” infatti sono più semplici da gestire e controllare, oltre che più economiche rispetto a quelle di origine animale.

Ricapitolando, le funzioni assolte dalle colture starter sono:

- l'agevolazione della coagulazione con la produzione di acido lattico dalla fermentazione del lattosio;
- la produzione di composti volatili ed aromatici che contribuiscono alla formazione dell'aroma del prodotto.

I RESIDUI DELL'INDUSTRIA LATTIERO-CASEARIA

Lo stadio successivo è la rottura fisica della cagliata, ovvero della massa gelatinosa di paracaseinato bicalcico ottenuta dall'azione enzimatica, col fine di espellere il siero e di concentrare i grassi.

Viene dunque riscaldata a temperature che vanno dai 40°C ai 60°C, per tempi variabili da un quarto d'ora fino a due ore.

Ultimata la cottura, la cagliata viene estratta dalle vasche di coagulazione del siero e collocata in stampi dove continua a rilasciare siero grazie alla pressatura, che conferisce anche la compattezza e la forma propria del formaggio.

Infine, dopo la salatura a secco (ripetuta più volte a seconda del tipo di formaggio), la forma ottenuta viene fatta maturare per periodi variabili. In questo stadio vengono trasformati i glucidi, le proteine ed i lipidi per azione degli enzimi. I tempi di maturazione variano in base al tipo di prodotto richiesto: possono essere di qualche giorno per i formaggi freschi e molli fino a diversi anni per i formaggi più stagionati.

Come già detto in precedenza, alcune variazioni all'interno del ciclo produttivo portano alla differenziazione del prodotto finale e della sua classificazione. Si possono quindi classificare i formaggi in vari modi; in funzione della consistenza della pasta:

- formaggi a pasta molle: con contenuto di acqua superiore al 45% -70%
- formaggi a pasta semidura: con il contenuto di acqua compreso tra il 35% ed il 45%
- formaggi a pasta dura: dove il contenuto di acqua varia tra il 30% e il 35%

Se invece si adotta una classificazione riferita alla tecnologia di lavorazione abbiamo:

- formaggi a pasta cruda: ottenuti senza alcun riscaldamento della cagliata;
- formaggi a pasta semicruda: quando il riscaldamento non supera i 50°C;
- formaggi a pasta cotta: quando la cagliata viene riscaldata oltre i 50°C;
- formaggi a pasta filata: quando la cagliata viene sottoposta ad una filatura in acqua calda a 80°C circa.

Oppure usando la classificazione secondo il periodo di maturazione:

- formaggi freschi: quando non subiscono stagionatura, consumati poco dopo la loro produzione;
- formaggi a stagionatura breve: quando la stagionatura non supera i 20-40 gg;
- formaggi semi-stagionati: quando la stagionatura non supera i sei mesi;

I RESIDUI DELL'INDUSTRIA LATTIERO-CASEARIA

- formaggi stagionati: quando la stagionatura supera i sei mesi.

Come illustrato in precedenza, il formaggio è il prodotto della coagulazione della cagliata, a seguito della sua separazione dal siero. Il siero da latte è quindi la parte liquida del latte che rimane alla fine di questo processo. Contiene soprattutto lattosio (50 – 75% della frazione secca), proteine (8-14%), sali minerali e tracce di lipidi (rimasti in minima parte dopo la loro coagulazione).

Attualmente il siero di latte viene ampiamente utilizzato come alimento per gli allevamenti suini, ma anche usato per ricavare la polvere di siero, proteine e lattosio destinate all'uso alimentare e zootecnico. Non meno importante è il suo utilizzo per la produzione della ricotta: come intuibile dal nome infatti, la ricotta è ottenuta mediante un secondo trattamento termico del siero. Il processo di coagulazione in questa fase avviene ad alte temperature (80-90°C) e le proteine interessate sono soprattutto l'albumina e la globulina.

Ma il siero non è l'unico reflu prodotto dall'industria casearia, sebbene il più importante; infatti dalla produzione della ricotta si ottiene la scotta, e dalla produzione del burro il latticello.

Nella figura 3.2 è riportato schematicamente l'insieme delle lavorazioni che portano alla produzione della scotta e del latticello.

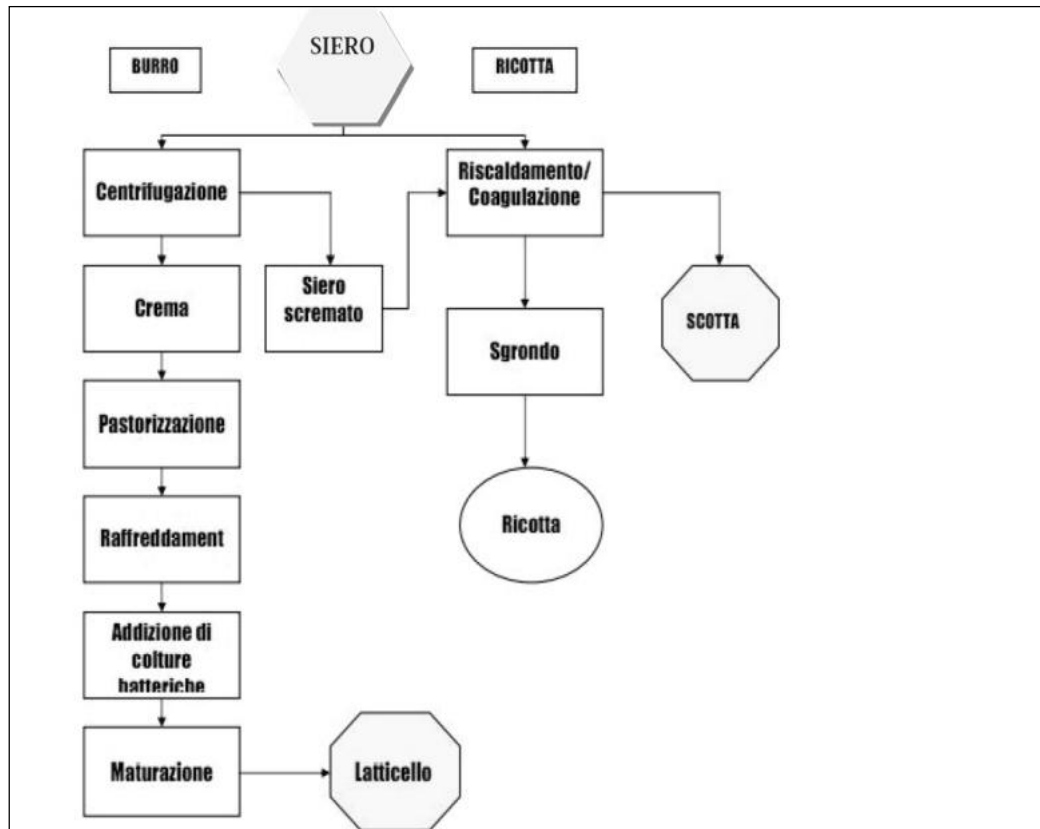


Figura 3.2 Schema della filiera casearia, dal siero fino a scotta e latticello.

3.3.4 Caratteristiche del siero

L'attività casearia origina notevoli quantità di reflui: si stima infatti che nei processi di lavorazione in caseificio, per ogni 10 kg di latte impiegato vengano prodotti mediamente 2 kg di formaggio ed 8 kg di reflui. Il siero rappresenta circa l'80% dei reflui prodotti dai caseifici.

E' interessante osservare il trend di produzione e utilizzazione del siero nell'ultimo triennio riportato nella tabella 3.5. Dal 2011 al 2012 si nota l'incremento nella produzione di siero e nel suo sfruttamento ai fini commerciali per la produzione di siero concentrato e siero in polvere.

Resta comunque predominante l'utilizzo come mangime negli allevamenti, principalmente suinicoli.

Tabella 3.5 Utilizzi del siero nel triennio 2011-2013

	2011	2012	2013
Siero di latte	quintali	quintali	quintali
Utilizzato per la produzione di ricotta	7.459.162	7.778.541	7.958.016
Utilizzato sotto forma liquida per l'alimentazione del bestiame	22.770.634	22.004.440	21.579.686
Utilizzato sotto forma concentrata	6.561.492	10.040.979	11.164.349
In polvere e in pezzi	3.889.486	7.456.948	7.213.537
TOTALE	40.680.774	47.280.908	47.915.588

Nelle tabelle riportate in seguito vengono fornite alcune composizioni di siero e scotta tratte da diversi studi:

Tabella 3.6: Componenti principali di siero e scotta (A.I.N.T. Nord Barese/Ofantino)

Componente	Siero dolce [%]	Siero acido [%]	Scotta [%]
Solidi totali	6,4	6,2	5,67
Proteine	0,8	0,75	0,39
Grasso	0,5	0,04	0,07
Lattosio	4,6	4,2	4,7
Ceneri	0,5	0,8	0,53
Acido lattico	0,05	0,4	-

Tabella 3.7: Composizione chimica di siero e scotta (E.N.E.A)

Parametri	Siero ovino	Siero parmigiano	Scotta ovina
pH	6,5	6,2	6,4
Densità [g/cm ³]	1,02	1,09	1,03
Ceneri [g/l]	3,4	3,3	4,4
Lattosio [g/l]	44	55,5	45-52,2
Proteine [g/l]	10,1	12,5	1

I RESIDUI DELL'INDUSTRIA LATTIERO-CASEARIA

Tabella 3.8: Caratteristiche chimiche di siero e scotta (Seminario valorizzazione siero e scotta – Università di Milano)

Caratteristiche	Siero vergine	Scotta
pH	5,8	5,6-6,2
Proteine [%]	0,75	0,1
Grasso [%]	0,06	0,15-0,3

Tabella 3.9: Caratteristiche del siero (Ferchichi et al. 2005)

COD [g/l]	Zuccheri totali (come lattosio)	Solidi totali ST [g/l]	Ortofosfati [g/l]	Azoto totale TKN [g/l]
102,1	49,2	70,9	2,4	76

Tabella 3.10: Caratteristiche del siero non diluito (Venetsaneas et al., 2009)

pH	COD totale [g/l]	COD disciolto [g/l]	Carboidrati totali [g/l]	Carboidrati solubili [g/l]	TKN [g/l]
6,23±0,1	60,5±2,8	52,1±3,3	43,8±3,1	38,2±3,2	0,37±0,5

3.4 Valorizzazione del siero e nuove frontiere di recupero

3.4.1 Industria alimentare: siero in polvere

L'elevato contenuto proteico del siero è stato da subito sfruttato in ambito zootecnico, ma da una decina d'anni si è concretizzata una via di valorizzazione decisamente più redditizia. Una fiorente industria di produzione di siero di latte in polvere si è sviluppata soprattutto nel Nord Europa, il giro d'affari è ormai multi-miliardario e cresce a ritmi vertiginosi.

Le dichiarazioni di alcuni manager del settore sono emblematiche e fanno riflettere sulle reali prospettive del siero come substrato per la digestione anaerobica:

"... il siero di latte non valeva praticamente nulla, era solo usato come mangime per il bestiame. Oggi, costituisce una parte importante degli utili di molte aziende casearie " Kevin Bellamy della Rabobank latticini, Olanda.

"Alcune persone dicevano: il siero di latte è un sottoprodotto. Oggi il formaggio è diventato una sorta di sottoprodotto" Tage Affertsholt, 3A Business Consulting Group, Danimarca.

E' evidente come la strategia della produzione energetica possa essere in qualche modo ostacolata in uno scenario del genere in cui le aziende private hanno una alternativa così economicamente allettante.

I RESIDUI DELL'INDUSTRIA LATTIERO-CASEARIA

Ovviamente anche l'industria del siero di latte in polvere produce un refluo di lavorazione, stavolta da considerarsi rifiuto, che viene trattato mediante impianto di depurazione, solitamente comprendente vasca di ossidazione e rimozione dell'azoto in pre-denitrificazione. Sarebbe da valutare l'applicabilità del processo di digestione anaerobico a questo refluo, "alleggerito" del suo carico organico.

Verranno ora illustrate le tecniche per produrre siero in polvere:

3.4.1.1 *Evaporatori*

Il siero è costituito al 94% da acqua; poiché nella sostanza secca sono contenute le sostanze ad elevato valore nutrizionale per poterle recuperare economicamente è necessario allontanare l'acqua. Allo stesso tempo la fase liquida separata dalle sostanze di interesse ha un carico organico notevolmente ridotto rispetto al siero di partenza e dunque può essere riutilizzata, previo blando trattamento.

L'evaporazione termica è il più antico sistema di rimozione dell'acqua conosciuto dall'uomo. Consiste nel fornire calore a un liquido, a pressione costante, fino a raggiungere la temperatura di ebollizione superata la quale inizierà l'evaporazione. Se il liquido è una soluzione il risultato che si ottiene è quello di incrementarne la concentrazione.

La temperatura di ebollizione di una soluzione varia in funzione della pressione alla quale è sottoposta, minore è la pressione agente e minore sarà questo valore di temperatura. Negli evaporatori usati per la valorizzazione del siero non si opera a pressione atmosferica, ma a pressioni decisamente inferiori, in modo da non dover raggiungere i 100°C, temperatura alla quale le proteine del siero verrebbero alterate. Lavorando a pressioni assolute di 0,4 bar è sufficiente una temperatura di circa 80°C per raggiungere l'ebollizione.

Evaporatori discontinui

L'evaporatore discontinuo è costituito da un serbatoio in acciaio inox, operante in batch, contenente il siero che viene riscaldato da vapore a bassa pressione immesso in una camicia esterna. Per evitare di "bruciare" il siero è presente un agitatore in grado di garantire turbolenza e dunque uniformità nel riscaldamento. Il vapore scaturito dall'ebollizione del siero viene fatto condensare e rimosso in fase liquida. Nonostante la semplicità impiantistica, l'elevato tempo di permanenza del siero necessario e la richiesta energetica importante sconsigliano la scelta di questo evaporatore.

I RESIDUI DELL'INDUSTRIA LATTIERO-CASEARIA

Evaporatori a lunghi tubi verticali (LTV)

Rispetto agli evaporatori discontinui, gli evaporatori LTV richiedono tempi di permanenza notevolmente inferiori per via di un'efficienza di scambio termico molto più elevata ($2000 \text{ W/m}^2\text{K}$).

Il siero scorre in una serie di tubi che si trovano all'interno di un cilindro in cui viene immesso il vapore. Lo scorrimento del siero può avvenire dall'alto verso il basso per gravità, negli evaporatori falling-film, o dal basso mediante pompaggio, nei rising-film. Nel evaporatore a gravità, il termine film sta ad indicare che il siero scorre all'interno dei tubi con un livello del battente di pochi mm, il che consente una sua rapida evaporazione. Più alti sono i tubi e minore è il tempo di permanenza necessario, per tubi di 30 m si arriva a poche decine di secondi. Ideando un evaporatore multistadio il vapore prodotto dall'evaporazione del siero può essere utilizzato come vapore di riscaldamento per uno stadio successivo. Nel rising-film la sezione del tubo viene riempita dal siero in pressione, saranno quindi richiesti più ricircoli per raggiungere la concentrazione voluta con un conseguente maggior dispendio energetico dovuto all'azionamento della pompa. Per questo motivo il rising-film è usato come stadio di finitura su un siero che abbia già subito una certa concentrazione.

Evaporatori thin film

Sono stati ideati con l'obiettivo di unire i vantaggi degli evaporatori rising-film e falling-film. Un rotore a pale viene fatto ruotare a elevata velocità spalmando il siero sulla parete interna dell'evaporatore; mentre all'interno del mantello, a contatto con la superficie esterna dell'evaporatore, viene immesso il vapore. Con questi sistemi sono state raggiunte concentrazioni prossime al 90%.

Evaporatori a piastre

Il sistema è costituito da delle piastre, riscaldate da acqua o vapore, disposte in serie e in parallelo tra le quali viene fatto fluire il liquido con modalità falling o rising. Rispetto a un rising-film tradizionale nel rising-film a piastre si riesce a lavorare con tempi di permanenza minori, anche se le concentrazioni finali che è possibile raggiungere non sono molto elevate. Per questo motivo l'applicazione di questo schema impiantistico è consigliabile nei primi stadi.

Evaporatori multiplo effetto (ME)

Con il termine effetto si intende il vapore prodotto dal riscaldamento del siero in ognuno degli evaporatori LTV disposti in serie. Il vapore del primo evaporatore sarà sufficiente per

I RESIDUI DELL'INDUSTRIA LATTIERO-CASEARIA

alimentare l'evaporazione nel secondo evaporatore se questo viene tenuto a una pressione inferiore. Il numero di effetti sfruttabili dipenderà ovviamente dalla temperatura massima raggiungibile nel primo evaporatore, che comunque non può essere troppo elevata per non alterare le sostanze del siero, e dal salto termico minimo, tra temperatura del vapore e del siero (anch'esso caldo) necessario per riuscire a portare a ebollizione il siero nello stadio successivo.

Evaporatori a compressione termica del vapore (TVR)

Il vapore prodotto viene immesso in un canale venturi, dove la compressione subita ne innalza il contenuto entalpico consentendo di ottenere elevati volumi di mezzo riscaldante miscelandolo con il vapore generato da una caldaia. Il costo di esercizio si abbassa ulteriormente.

Evaporatori a compressione meccanica del vapore (MVR)

Il vapore viene rigenerato da un compressore meccanico azionato elettricamente. Questi sistemi sono, tra gli evaporatori, quelli caratterizzati dalla maggiore efficienza energetica in quanto si sfrutta solo il vapore derivante dal siero. Non dovendo alimentare nessuna caldaia, l'unico consumo energetico è quello necessario per il motore elettrico, molto inferiore rispetto alle richieste di una caldaia. Per ogni kg di vapore bastano 90kJ per comprimerlo rigenerandolo mentre per produrlo tramite riscaldamento sono necessarie 2250 kJ. Il costo di esercizio è quello minimo in assoluto.

3.4.1.2 *Essiccamento*

Il siero concentrato ottenuto dall'operazione di evaporazione resta comunque in fase liquida e ciò determina un aumento dei costi di trasporto. Per rendere ancora più competitiva la valorizzazione del siero è possibile puntare alla produzione di siero in polvere (CWP). Il siero in polvere, oltre a essere caratterizzato da minori spese di trasporto, è vendibile a un prezzo maggiore, 0,56 €/kg per uso zootecnico e 0,77 €/kg per uso umano.

Spray dryer

Il siero già concentrato viene nebulizzato all'interno di una camera tronco-conica in cui fluisce aria calda portata a 190°C da un sistema di scambiatori di calore e bruciatore a metano. Inferiormente, nella tramoggia conica, si sedimenta e si raccoglie il siero in polvere mentre il flusso d'aria viene mandato a un sistema di abbattimento delle polveri per catturare le particelle più fini trascinate con il flusso gassoso.

I RESIDUI DELL'INDUSTRIA LATTIERO-CASEARIA

Drum dryer

Il siero concentrato viene spalmato sulle pareti di due cilindri, che ruotano lentamente, riscaldati internamente da olio o vapore, allo stesso tempo il cilindro è esternamente investito da aria calda. La crosta formatasi sui cilindri viene frammentata in scaglie.

Spin flash dryer

Il siero è alimentato dall'alto mentre un flusso d'aria calda pompato dal basso consente l'essiccamento e trascina le particelle che essiccando diventano più leggere. Il siero in polvere viene recuperato dal flusso gassoso mediante cicloni o filtri a manica.

3.4.1.3 *Demineralizzazione mediante membrane semipermeabili*

Tramite membrane porose, ceramiche o polimeriche, è possibile concentrare il siero ma anche separarne alcune delle componenti principali ovvero lattosio, sieroproteine e sali minerali. Una pompa spinge il siero a passare attraverso la membrana producendo un permeato ed un concentrato trattenuto. Esistono vari tipi di membrane in funzione della dimensione delle particelle in grado di attraversarle; questo è il parametro che determina la scelta del tipo di membrana in funzione del campo di applicazione.

In tabella 3.11 sono mostrati i range dimensionali e le corrispondenti sostanze in grado di essere trattenute dalle principali tipologie di membrane.

Tabella 3.11 Principali tipologie di membrane

Tipo di membrana	Sostanze trattenute	Dimensioni [μm]
Microfiltrazione	Batteri	0,1-1
Ultrafiltrazione	Virus, proteine	0,003-0,1
Nanofiltrazione	Zuccheri-lattosio, sali	0,001-0,005
Osmosi inversa	Sali e ioni metallici	0,0001-0,001

Ultrafiltrazione (UF)

L'ultrafiltrazione è adottata per il recupero delle sieroproteine, uno delle componenti del siero avente il maggior valore di mercato, sono infatti richieste sia dal settore farmaceutico che da quello alimentare. Con le moderne membrane il recupero di sieroproteine arriva al 70% dei solidi totali del trattenuto, che rappresentano il 25% del volume totale di trattenuto. Dal trattenuto è però possibile, in alternativa al recupero di sieroproteine, produrre la ricotta che avrà il vantaggio di un minore costo di lavorazione e di calore richiesti (rispetto alla ricotta

I RESIDUI DELL'INDUSTRIA LATTIERO-CASEARIA

prodotta dal siero non trattato), visto il volume minore, e di una minore quantità di scotta prodotta.

Un'altra applicazione dell'UF è la demineralizzazione del siero concentrato in uscita da un impianto di essiccamento in maniera tale da aumentarne il valore commerciale; infatti la concentrazione di sali nel siero in polvere non deve superare l'8,5% dei solidi totali affinché si possa commercializzare. Minore è questa percentuale e più aumenta il valore del CWP.

Nanofiltrazione (NF)

Lo stesso risultato di demineralizzazione si può raggiungere mediante nanofiltrazione, in grado di trattenere il 55% dei sali del siero, Il dispendio energetico è però maggiore. La NF si sta diffondendo come trattamento di concentrazione del siero alternativo all'evaporazione, avendo costi impiantistici minori e garantendone anche la demineralizzazione

Osmosi inversa

Consente di concentrare il siero riducendo il contenuto di sali ma la sua applicazione è limitata dai maggiori consumi energetici rispetto alla NF, pur portando a risultati simili.

3.4.1.4 *Demineralizzazione mediante resine a scambio ionico*

Le resine organiche sono di due tipi:

- cationiche: cedono ioni H^+ alla soluzione e sottraggono cationi metallici come Na^+ , Ca^{++} , Mg^{++} ;
- anioniche: cedono ioni OH^- e sottraggono anioni quali Cl^- , SO_4^- .

L'utilizzo delle resine non è molto diffuso per via della rapida saturazione dei suoi siti attivi che richiede una quantità elevata di acqua di lavaggio e soluzione salina necessaria per ripristinare il potere scambiante della resina; di conseguenza i volumi di liquido da trattare sono importanti. Per esempio per un impianto in grado di trattare 10000 l di siero sono necessari 5000 l di acque rigeneranti.

3.4.1.5 *Demineralizzazione mediante elettrodialisi*

Con questa tecnica è la differenza di potenziale elettrico che permette di vincere la pressione osmotica consentendo il passaggio degli ioni attraverso le membrane cationiche e anioniche.

La richiesta di energia elettrica elevata ne limita l'applicazione ai soli casi nei quali la demineralizzazione richiesta non sia molto spinta.

3.4.2 *Industria lattiero casearia: bevanda*

Una novità introdotta di recente sul mercato, da una azienda leader nel mercato sardo, è rappresentata da una bevanda a base di siero di latte ideata come spuntino fresco e nutriente senza rinunciare alla leggerezza e al gusto. Infatti al siero, dopo averlo ulteriormente sgrassato, vengono addizionati purea di frutta e vitamine.

3.4.3 *Smaltimento eternit*

Un brevetto, messo a punto presso l'Università di Bologna e di proprietà di Chemical Center Srl, riguarda un processo in grado di trasformare le fibre di amianto rendendole inerti e riutilizzabili nel ciclo produttivo. Si ottiene prima la rimozione della componente cementizia, a temperatura ambiente, in reattori in vetroresina, in cui l'acidità dei metaboliti del *Lactobacillus casei* presente nel siero di latte libera le fibre di asbesto, che vengono poi distrutte completamente con un processo idrotermale, per quattro ore a 180 °C, sempre in siero di latte. Durante l'intero processo l'amianto è completamente immerso nel siero, senza pericolo di dispersione di fibre nell'aria. I prodotti ottenibili sono idrossido di calcio nella prima fase, carbonato di calcio, concimi e soprattutto metalli (Mg, Ni, Mn, Fe...), che vengono depositati elettro-chimicamente nella seconda fase. Come unico scarto si ha un refluo da sottoporre a normale depurazione. E' stato avviato in questi mesi l'iter autorizzativo per costruire il primo impianto pilota a Melpignano, in Puglia.

3.4.4 *Imballaggi plastici*

Il progetto Life+ WheyPack, finanziato dalla comunità europea, promette di creare nuovi imballaggi biodegradabili al 100% a partire dal siero. L'acido polilattico e il Phb (poliidrossibutirrato), che si ottengono dopo la fermentazione del siero di latte ad opera dei microrganismi in esso presenti stanno alla base del processo in grado di fornire prodotti solubili in acqua e naturalmente biodegradabili al 100% in appena diciotto giorni.

4 LA DIGESTIONE ANAEROBICA

4.1 **Introduzione**

Nel presente capitolo, oltre ad analizzare in dettaglio le reazioni biochimiche che caratterizzano le quattro fasi della digestione anaerobica, inclusi i microrganismi coinvolti e i parametri di processo, ci si concentra sull'applicazione impiantistica su scala reale; sono state illustrate le classificazioni dei digestori e proposti esempi di impianti esistenti, sia alimentati con la FORSU che con il siero. Per valutare in maniera completa il processo l'ultima analisi ha riguardato i post trattamenti del biogas e del digestato.

La digestione anaerobica è un processo che si sviluppa spontaneamente in natura, se ne possono trovare esempi in presenza di cibo in decomposizione, aree paludose, sedimenti paludosi, fosse settiche, discariche di rifiuti.

Si ha traccia dei primi tentativi di sfruttare il biogas, attraverso rudimentali camere di digestione anaerobica, a partire dai Sumeri, ma la conoscenza scientifica del processo si ha solo sul finire del 1700 con gli esperimenti di Franklin e Volta e con la scoperta della formula del metano da parte di Dalton nel 1804.

La prima applicazione ufficiale viene registrata in Gran Bretagna, nella città di Exeter le lampade dell'illuminazione pubblica a partire dal 1881 erano alimentate grazie al gas prodotto dalla digestione delle acque reflue.

La potenzialità energetica della digestione anaerobica venne poi sfruttata nel periodo bellico ma la definitiva affermazione avviene solo in conseguenza della crisi energetica degli anni 70.

Le matrici impiegate tradizionalmente erano rifiuti liquidi con o senza solidi sospesi, come acque di rifiuto di origine urbana o industriale, fanghi provenienti dai trattamenti biologici o fisico chimici, etc..

Lo schema, in figura 4.1, mostra come la visione tradizionale prevedesse, in funzione del contenuto di umidità del rifiuto, il trattamento consigliato.



Figura 4.1 Strategie di gestione del rifiuto in funzione del contenuto di umidità.

Solo relativamente di recente è cresciuta l'attenzione per il trattamento tramite processi anaerobici di matrici quali rifiuti solidi urbani o di provenienza agricola, questo in virtù dell'elevato potenziale di produzione di biogas insito in tali matrici.

Per quanto riguarda i rifiuti solidi urbani i primi studi hanno riguardato la co-digestione insieme a fanghi di depurazione delle acque. Solo a partire degli anni '80 in Europa ha preso piede lo studio della digestione anaerobica applicata esclusivamente direttamente alla frazione organica dei rifiuti urbani, comunemente detta FORSU. E' peraltro opportuno segnalare come negli ultimi anni il concetto di co-digestione abbia suscitato nuovamente molto interesse.

Altrettanto interessante è l'applicazione a substrati di origine agro-industriale, quali il siero. Se per la D.A. dei rifiuti urbani ha senso operare con impianti con potenzialità elevate, per il residui agro-industriali anche la micro produzione direttamente nell'ambito dell'azienda può rappresentare una scelta appetibile.

Attualmente in Europa il metano prodotto dalla digestione anaerobica viene utilizzato per la generazione di calore e/o di energia elettrica. In molti impianti l'utilizzo del metano oltre che soddisfare il fabbisogno energetico interno genera un surplus di energia che può immesso in rete.

Se la digestione anaerobica è una tecnologia ben sviluppata, il suo utilizzo per la co-produzione di idrogeno e metano è ancora oggi in fase sperimentale, la ricerca è fortemente incoraggiata dalla crescente domanda di energia da fonti ambientalmente sostenibili, rinnovabili e, possibilmente, di scarto, quali i rifiuti organici.

In particolare l'idrogeno è ampiamente riconosciuto come un'alternativa ideale ai combustibili fossili. Questo è dovuto sia all'elevato potere calorifico inferiore per unità di massa, pari a

LA DIGESTIONE ANAEROBICA

119,90 MJ/kg contro i 45 MJ/kg della benzina e i 50 MJ/kg del metano, ma anche al fatto che il suo impiego non comporta emissioni inquinanti. In realtà, però, a causa della sua bassissima massa specifica, a parità di volume, la sua densità energetica è sensibilmente inferiore rispetto agli altri combustibili essendo pari a 0,089 g/l a 0°C e pressione pari a 1 atm. Questa caratteristica crea difficoltà nello stoccaggio, rappresentando di fatto un'ulteriore limitazione alla diffusione del suo impiego sia nell'autotrazione, dove lo spazio a disposizione è limitato, sia nel settore energetico.

Oltre alle problematiche legate allo stoccaggio, il nodo fondamentale nell'utilizzo dell'idrogeno è che non essendo presente allo stato puro ma legato ad altri elementi quali ossigeno e carbonio, come nell'acqua e negli idrocarburi, deve essere liberato tramite processi termochimici, elettrochimici o biochimici.

Accanto ai due processi maggiormente impiegati dall'industria chimica (il reforming, l'estrazione di idrogeno da combustibili fossili e l'elettrolisi) acquista sempre maggiore interesse la produzione di idrogeno da substrati organici ad opera di microrganismi, con particolare riferimento alla produzione per via fermentativa, stadio intermedio della metanogenesi, processo che viene considerato, tra quelli biologici, quello più promettente in vista di una applicazione su scala reale (Benemann 1996).

4.2 Fasi della digestione anaerobica

La composizione e la quantità del biogas, prodotto finale del processo di degradazione anaerobica, dipendono, come si può osservare nelle tabelle 4.1 e 4.2, dalle condizioni operative e dalle caratteristiche del substrato, i cui principali componenti sono:

- i carboidrati (monosaccaridi, disaccaridi, polisaccaridi);
- i grassi, ossia gli esteri dell'alcol tri-idrossilico;
- le proteine, polimeri di alfa-amminoacidi.

LA DIGESTIONE ANAEROBICA

Tabella 4.1 Biogas producibile in funzione della tipologia di substrato. Fonte VDMA

Substrato	C/N [-]	TS [%]	VS [%]	Rimozione VS [%]	Biogas producibile [Nm ³ /t VS]
Proteine	3,4 – 4,7	100	100	70 - 90	600 – 1,200
Grassi/Oli	∞	100	100	> 90*	1,400
Carbonio	∞	100	100	> 90*	750
OFMSW	10 – 25	25 – 35	65 – 78	50 – 60	1,000 – 1,200
Rifiuti orto-frutticoli	14	9 – 11	75 – 89	50 – 60	980 – 1,020
Deiezioni animali	5 - 11	3 - 12	65 - 85	20 – 50	900 – 1,110
Sfalci verdi	20	16 - 24	78 - 88	40 – 55	860

Tabella 4.2 Biogas producibile in funzione della tipologia di substrato.

Substrate	Biogas (Nm ³ /t TS)	CH ₄ (%)	CO ₂ (%)
Carbohydrates ^a	790–800	50	50
Raw protein	700	70–71	29–30
Raw fat	1,200–1,250	67–68	32–33
Lignin	0	0	0

Carboidrati, proteine e lipidi sono utilizzati dagli organismi viventi, e quindi anche dai microrganismi, come fonte di energia.

In generale per il loro metabolismo hanno bisogno di una sorgente di energia, di carbonio per la sintesi del nuovo tessuto cellulare nonché dei nutrienti inorganici (N,P) e degli elementi in tracce (metalli, vitamine, amminoacidi). Ovviamente le reazioni avverranno solo in un ambiente che dovrà soddisfare le specifiche richieste per i seguenti aspetti: temperatura, pH, umidità, miscelazione.

L'energia è necessaria per la sintesi delle molecole utili per lo svolgimento dei processi cellulari e può essere ottenuta in diversi modi. Il processo di anabolismo è la sintesi di nuovo tessuto cellulare, mentre il processo di catabolismo è quello di disassimilazione delle sostanze organiche.

Il carbonio e le sorgenti di energia sono denominati substrati. Il carbonio può avere origine organica, o inorganica (CO₂). Gli organismi possono essere definiti eterotrofi se utilizzano carbonio organico per la formazione di tessuto cellulare, o autotrofi se impiegano quello inorganico.

Il tasso di crescita dei microrganismi autotrofi è inferiore rispetto a quello degli eterotrofi. La velocità di crescita è ridotta perché la conversione del carbonio inorganico a tessuto organico è un processo riduttivo, quindi consuma energia.

LA DIGESTIONE ANAEROBICA

L'energia può essere fornita dalla luce (organismi fototrofi) o da reazioni chimiche (organismi chemiotrofi).

Un'ulteriore classificazione, per i batteri chemio-eterotrofi può essere fatta sulla base del tipo di metabolismo impiegato. In particolare si distingue tra:

- respirazione, in cui il substrato organico o inorganico è ossidato completamente a CO₂ e H₂O;
- fermentazione, in cui il substrato organico è ossidato parzialmente e l'accettore finale di elettroni è un composto organico.

Da un punto di vista energetico la fermentazione anaerobica risulta meno efficiente della respirazione aerobica a causa della maggiore energia che si libera nelle reazioni di ossidazione tipiche della respirazione.

Segue quindi che gli organismi eterotrofi anaerobici obbligati sono caratterizzati da un tasso di crescita più lento rispetto agli eterotrofi aerobici.

Esistono microrganismi in grado di svilupparsi sia in presenza che in assenza di ossigeno libero, sono detti anaerobici facoltativi.

E' possibile classificare i microrganismi in base alla struttura cellulare ed alle funzioni che sviluppano in eucarioti, eubatteri ed archeobatteri così come indicato in tabella 4.3.

Tabella 4.3 Classificazione dei microrganismi

Gruppo	Struttura cellulare	Caratteristiche	Componenti rappresentativi
Eucarioti	eucariotica ⁽¹⁾	multicellulare con differenziazione di celle e di tessuto; unicellulari o miceliali con scarsa o nessuna differenza di tessuto	piante (semi felci, muschio)
			animali (vertebrati e invertebrati)
			protisti (alghe, funghi, protozoi)
Eubatteri	procariotica ⁽²⁾	chimica cellulare simile agli eucarioti	batteri
Archeobatteri	procariotica ⁽²⁾	chimica cellulare caratteristica	metanogenici, acidofili

(1)Contengono tre nuclei.

(2)Non contengono membrana cellulare

LA DIGESTIONE ANAEROBICA

L'elenco seguente riporta in sintesi, la classificazione, in base alla fonte di carbonio e alla fonte di energia, illustrata precedentemente:

- Carbonio
 - Organico (**eterotrofi**)
 - CO₂ (**autotrofi**)
- Energia
 - Luce (**fototrofi**)
 - Luce in combinazione con CO₂ (**fotoautotrofi**)
 - Luce in combinazione con carbonio organico (**fotoeterotrofi**)
 - Energia da reazioni chimiche (**chemiotrofi**)
 - Ossidazione di composti inorganici (NH₃, NO₂, S) (**chemioautotrofi**)
 - Riduzione di composti organici (**chemioeterotrofi**)

La distribuzione dei diversi ceppi di microrganismi presenti nel processo di digestione anaerobica, idrolitici, acidificanti e metanigeni, dipende oltre che dal substrato anche dalla concentrazione dei prodotti e dai fattori ambientali come pH e temperatura.

In particolare il sistema anaerobico risulta alquanto complesso per il fatto che alcune famiglie batteriche operano con una relazione di sintrofia, quindi il loro metabolismo è strettamente interconnesso.

Lo studio dei microrganismi implicati e del processo di degradazione è in continua evoluzione grazie allo sviluppo di tecniche di analisi avanzate che affiancano quelle tradizionali.

Se si considera la degradazione anaerobica di un generico substrato organico, rappresentata generalmente dalla formula $C_aH_bO_cN_d$, la relazione stechiometrica complessiva può essere rappresentata dalla relazione:



con:

$$\begin{cases} s = a - nw - m \\ r = c - ny - 2s \end{cases}$$

il substrato viene quindi degradato in metano, anidride carbonica, acqua e ammoniaca.

LA DIGESTIONE ANAEROBICA

Si possono identificare almeno 4 fasi distinte ad opera di batteri che operano in modo differente, sia in relazione ai substrati utilizzati che ai prodotti. La schematizzazione del processo è illustrata nella figura 4.2.

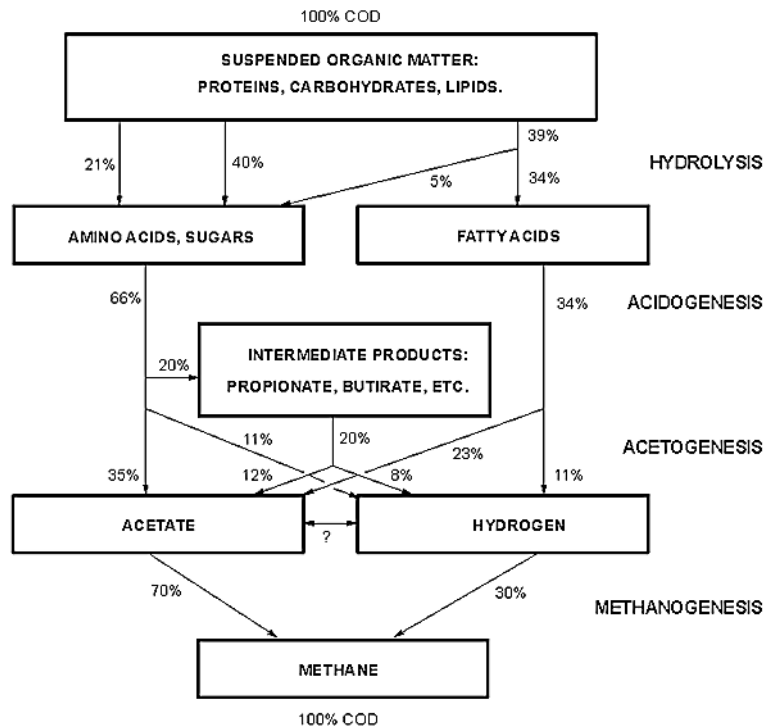


Figura 4.2 Rappresentazione schematica degli step del processo di biodegradazione della materia organica complessa (Siegrist et al., 1993)

Così come descritto da Pohland (1992):

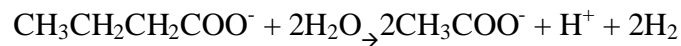
1. Idrolisi dei polimeri organici in monomeri o dimeri come zuccheri, acidi organici, aminoacidi ad opera di microrganismi idrolitici. Questi batteri decompongono i polimeri organici a lunga catena con proteine, polisaccaridi e lipidi in monomeri. I batteri idrolitici hanno l'abilità di produrre enzimi che degradano sia le sostanze ad alto peso molecolare solubili che non solubili. Questi batteri possono essere classificati in base al tipo di enzima prodotto e possono essere inibiti dall'accumulo di zuccheri e aminoacidi.
2. Acidogenesi: fermentazione delle sostanze organiche semplici con produzione idrogeno o formazione di anidride carbonica, piruvato, acidi grassi volatili (VFA) e altri prodotti organici come etanolo, chetoni e acido lattico. I microrganismi interessati in queste reazioni sono chiamati fermentativi. Le sostanze monomeriche, una volta solubilizzate, sono rese disponibili e trasportate all'interno della cellula batterica dove vengono convertite nelle sostanze citate.

LA DIGESTIONE ANAEROBICA

A seguire si possono sviluppare reazioni concorrenti alla produzione di metano, quali l'ossidazione di composti ridotti (alcoli, acido butirrico e propionico) a CO₂ e acetato, quindi l'ossidazione dell'acetato a CO₂ ed infine quella dell'idrogeno da parte di batteri riduttori di solfati (SRB) e nitrati (NRB).

3. Acetogenesi: a partire dai substrati formati nel corso della fase di idrolisi e acidificazione (acidi volatili, ma anche alcoli) i batteri acetogeni producono acido acetico, acido formico, CO₂ e H₂. L'acetogenesi si attua principalmente attraverso due schemi:

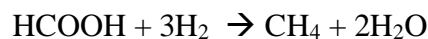
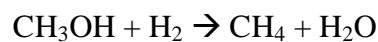
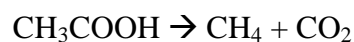
- produzione diretta di acido acetico da parte di batteri idrogeno-produttori obbligati acetogeni (OHPAs, Obligate hydrogen-producing acetogens).



- respirazione acetogenica del bicarbonato da parte di batteri omoacetogenici (HA), strettamente anaerobici, in grado di crescere a spese di idrogeno e CO₂. In particolare l'idrogeno fa da donatore di elettroni nella riduzione della CO₂ ad acetato (Diekert e Wohlfarth, 1994). Questi batteri, pure essendo molto versatili, in grado quindi di trattare un'ampia varietà di substrati, producono principalmente acido acetico in competizione per l'idrogeno con i batteri metanigeni.



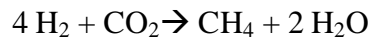
4. Metanogenesi: il metano, essendo l'unico composto non reattivo, può essere considerato come il prodotto finale dell'intero processo. Può essere prodotto per via acetofila o idrogenofila. Quella acetofila si ha per mezzo di microorganismi che a partire dall'acido acetico, dal metanolo e dall'acido formico attraverso le reazioni:



Tra i microrganismi acetofili si ritrovano il *Methanosarcinabarkeri*, *Methanosarcina* ceppo TM-1, *Methanococcus mazei*, e il *Methanotrixsoehngeni*.

La metanogenesi idrogenofila consiste nell'ossidazione anaerobica dell'idrogeno attraverso la reazione:

LA DIGESTIONE ANAEROBICA



L'attività dei due ceppi microbici metanigeni svolge la duplice funzione di degradare gli acidi, impedendo quindi i fenomeni di inibizione, e quella di mantenere la concentrazione di H_2 a livelli tali da consentire la conversione degli acidi grassi a catena lunga e degli alcoli ad acetato e idrogeno.

Tra i due processi, quello acetofilo porta alla produzione del 70% del metano. Rispetto alla quantità totale di biogas prodotto la quota maggiore, rappresentata da circa il 65% è costituita da metano, mentre la frazione restante da CO_2 .

Nella figura 4.3 viene riproposto il flusso del processo di digestione anaerobica ponendo l'attenzione sui tre principali gruppi di microorganismi coinvolti che si occupano ognuno di:

- solubilizzazione e fermentazione acida;
- acetogenesi;
- metanogenesi.

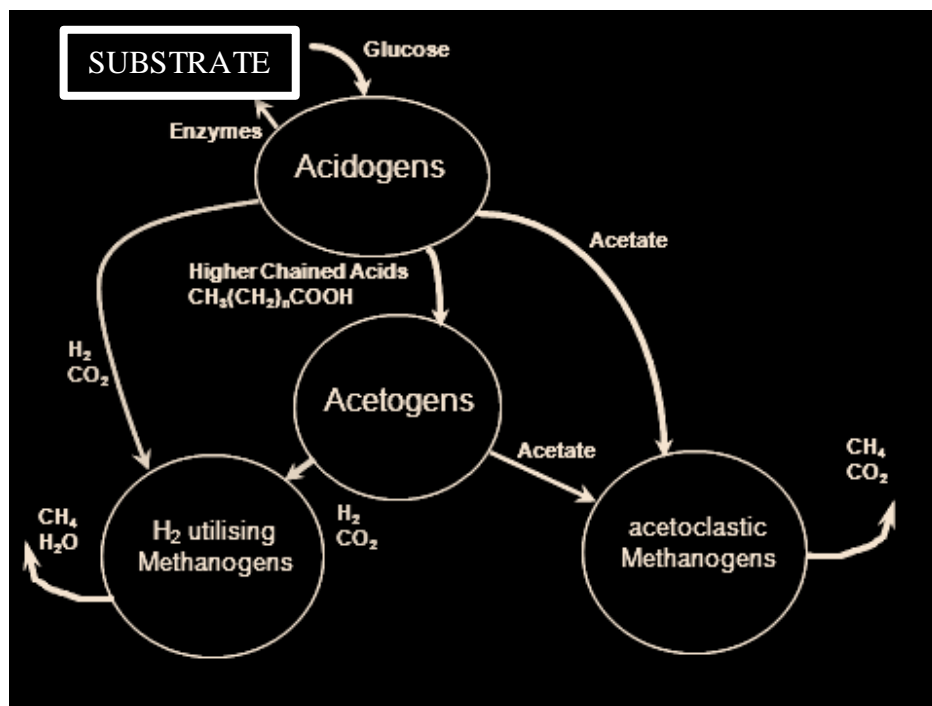


Figura 4.3 Focus sui microrganismi coinvolti negli step del processo

Il metabolismo anaerobico è fortemente condizionato dalla termodinamica delle reazioni. In particolare si definisce energia libera di Gibbs (G) una funzione di stato usata per rappresentare l'energia libera nelle trasformazioni a temperatura e pressione costanti. Tale funzione è utilizzata per descrivere la spontaneità di una reazione. Le trasformazioni in natura tendono ad uno stato con minore energia e verso uno stato ad alto grado di disordine. In una trasformazione

LA DIGESTIONE ANAEROBICA

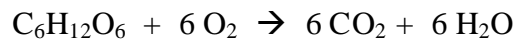
spontanea la variazione di energia libera (ΔG) è negativa e la reazione viene definita esoergonica, viceversa quando ΔG è positiva, reazione endoergonica, sarà necessario fornire energia al sistema perché questa avvenga.

Volendo fare un raffronto tra respirazione aerobica e fermentazione anaerobica, a partire dal medesimo substrato, la situazione in termini di ΔG è la seguente:

PROCESSO AEROBICO

Accettore di elettroni esterno (O_2)

Substrato: glucosio

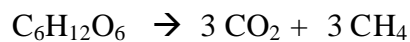


$$\Delta G = -677 \text{ kcal/mol}$$

PROCESSO ANAEROBICO

Nessun accettore di elettroni esterno

Substrato: glucosio



$$\Delta G = -96 \text{ kcal/mol}$$

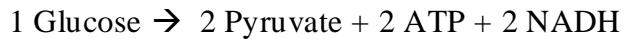
Si capisce dunque come il processo aerobico presenti una biochimica più lineare mentre dalla tabella 4.4, dove vengono illustrate le variazioni di energia libera per le diverse reazioni interessate nel processo di digestione anaerobica, in assenza di nitrati e solfati, emergono la complessità e le problematiche della fermentazione. La reazione col valore minore di ΔG , quindi la più favorita, è la conversione del glucosio ad acido propionico (-358 kJ). La conversione di glucosio in acido acetico e idrogeno è caratterizzata invece da un valore più alto di ΔG (-206 kJ).

L'idrogeno è un composto intermedio molto importante, se questo dovesse avere una pressione parziale elevata molte delle reazioni in cui esso è prodotto verrebbero inibite. La presenza degli HMB (hydrogenophil methanogenic bacteria) è assolutamente necessaria ad assicurare le condizioni termodinamiche ideali. Di fatto la pressione parziale dell'idrogeno costituisce un indicatore della stabilità del processo anaerobico (Mata-Alvarez, 2003).

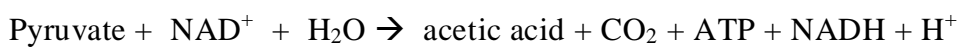
LA DIGESTIONE ANAEROBICA

Per capire meglio il concetto si può analizzare come esempio la singola reazione di fermentazione acetica:

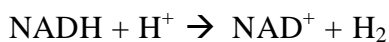
GLICOLISI:



FERMENTAZIONE ACETICA:



La reazione richiede la presenza di NAD^+ , il quale viene rigenerato attraverso la seguente reazione di ossidazione dell' NADH :



Questa reazione può dunque avvenire solo se la concentrazione di idrogeno si mantiene su livelli non troppo elevati.

Le stesse considerazioni si possono fare sugli altri intermedi del processo come ad esempio l'acido acetico; la presenza infatti di metanigeni acetotrofici permette alla reazione di trasformazione del butirato in acetato di completarsi.

Tabella 4.4 Valori dell'energia libera per alcune reazioni chiave del processo di digestione (J. Mata Alvarez, 2003)

REACTION	FORMULA	ΔG_0 , kJ
Propionate → Acetate	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}^- + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+ + \text{HCO}_3^- + 3\text{H}_2$	+76,1
Butyrate → Acetate	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}^- + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+ + 2\text{H}_2$	+48,1
Ethanol → Acetate	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+ + 2\text{H}_2$	+9,6
Lactate → Acetate	$\text{CHCHOHCOO}^- + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+ + \text{HCO}_3^- + 2\text{H}_2$	-4,2
Lactate → Propionate	$3\text{CHCHOHCOO}^- \rightarrow 2\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}^- + \text{HCO}_3^- + \text{H}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^-$	-165
Lactate → Butyrate	$2\text{CHCHOHCOO}^- + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}^- + 2\text{HCO}_3^- + 2\text{H}_2$	-56

Acetate →Methane	$\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HCO}_3^- + \text{CH}_4$	-31,0
Glucose → Acetate	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CH}_3\text{COO}^- + 2\text{HCO}_3^- + 4\text{H}^+ + 4\text{H}_2$	-206
Glucose →Ethanol	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + 2\text{HCO}_3^- + 2\text{H}^+$	-226
Glucose →Lactate	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \rightarrow 2\text{CHCHOHCOO}^- + 2\text{H}^+$	-198
Glucose →Propionate	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 2\text{H}_2 \rightarrow 2\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}^- + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}^+$	-358
HCO₃⁻ → Acetate	$2\text{HCO}_3^- + 4\text{H}_2 + \text{H}^+ \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + 4\text{H}_2\text{O}$	-104,6
HCO₃⁻ →Methane	$\text{HCO}_3^- + 4\text{H}_2 + \text{H}^+ \rightarrow \text{CH}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$	-135,6
Sulphate →Sulphide	$\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}_2 + \text{H}^+ \rightarrow \text{HS}^- + 4\text{H}_2\text{O}$	-151,9
	$\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+ \rightarrow 2\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{S}$	-59,9
Nitrate →Ammonia	$\text{NO}_3^- + 4\text{H}_2 + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{NH}_4^+ + 3\text{H}_2\text{O}$	-599,6
	$\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{NO}^- + \text{H}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{HCO}_3^- \text{NH}_4^+$	-511,4
Nitrate →Nitrogen gas	$2\text{NO}_3^- + 5\text{H}_2 + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	- 1120,5

Tra i principali componenti della sostanza biodegradabile, carboidrati, lipidi e proteine; i carboidrati sono noti per essere quelli più rapidamente idrolizzabili in zuccheri semplici e conseguentemente fermentati in acidi volatili (VFAs: volatile fatty acids). I lipidi vengono invece idrolizzati in acidi grassi a lunga catena e dopo ossidati ad acetato o acido propionico solo se la pressione parziale dell'idrogeno è sufficientemente bassa. Alcuni studi hanno dimostrato che la presenza dei metanigeni migliora l'idrolisi dei lipidi, a differenza dell'idrolisi dei carboidrati e delle proteine. In generale è largamente appurato come l'idrolisi dei lipidi sia inibita dall'assenza dei metanigeni (Sanders et al., 2000).

Poiché i metanigeni hanno un tasso di crescita inferiore rispetto ai fermentativi, è possibile che prevalgano condizioni acide, con conseguente sbilanciamento della condizioni ideali di distribuzione della popolazione batterica e inibizione dell'attività metanigena. Al fine di evitare l'incombenza di tali situazioni è determinante il controllo del pH e della concentrazione di VFAs.

4.3 Parametri del processo

Nutrienti

Affinché il processo di digestione evolva in modo ottimale sono necessarie numerose sostanze. Trascurando l'ovvia richiesta di carbonio organico da degradare, sono richiesti oltre a fosforo e azoto, anche zolfo, vitamine, tracce di minerali e metalli pesanti.

Questi ultimi, quando presenti in basse concentrazioni, molto al di sotto delle concentrazioni di inibizione, costituiscono i micronutrienti.

LA DIGESTIONE ANAEROBICA

I nutrienti e i micronutrienti contenuti solitamente nella FORSU soddisfano la richiesta specifica del processo di digestione, considerando, comunque, che questa non è particolarmente elevata a causa del basso tasso di crescita batterico. La loro concentrazione si è rivelata sufficiente a non inibire la crescita dei microrganismi.

Il quantitativo di nutrienti, necessari per la sintesi di nuovo tessuto cellulare, è funzione delle condizioni operative del digestore.

E' stato riportato che il rapporto COD/N può essere compreso tra 400/7 e 1000/7. Conseguentemente, il rapporto medio COD/N/P considerato ottimale affinché un substrato possa essere digerito anaerobicamente risulta 600/7/1 (Mata Alvarez, 2003).

Eccessive concentrazioni di azoto, e quindi rapporti C/N bassi, possono portare a problemi di accumulo di NH_3 e NH_4^+ e conseguente inibizione del processo. Al contrario se il rapporto C/N è troppo elevato si rischia l'eccessiva produzione di acidi volatili, anch'essi inibenti in elevate concentrazione.

Influenza del pH

Per valori di pH compresi tra 6,5 e 7,5, quindi valori prossimi alla neutralità, il processo di digestione, generalmente, si mantiene stabile. Il suo valore, all'interno di un digestore, è determinato essenzialmente oltre che dalla presenza di CO_2 nel mezzo liquido, e quindi dalla sua pressione parziale nel biogas, dai valori di concentrazioni degli acidi grassi volatili e dell'ammoniaca.

Il pH fornisce un'indicazione relativa alla stabilità del sistema, in quanto a una sua variazione è associata sia la capacità tampone del sistema da parte del mezzo di reazione, sia le variazioni del bilancio tra le specie partecipanti alla catena trofica dei microrganismi coinvolti nel processo. Infatti, a differenza dei batteri metanigeni, la cui azione è inibita anche da riduzioni limitate del valore del pH, i batteri acidogenici, il cui metabolismo non viene interrotto, contribuiscono a un ulteriore abbassamento di questo.

Per valori di pH bassi l'equilibrio di dissociazione degli acidi si sposta verso la forma indissociata. Gli acidi possono essere degradati dai batteri solo nella misura in cui passano attraverso la membrana cellulare. Un acido può attraversare la membrana batterica solamente nella sua forma indissociata. Un eccesso di acido in questa forma comporta l'assunzione da parte della cellula batterica di una quantità superiore a quella che è la sua capacità degradativa, facendone variare il pH interno e portando alla morte della cellula stessa. Per contro, un eccesso di acido nella forma dissociata, quindi un pH troppo alto e un conseguente aumento della forza ionica della soluzione,

LA DIGESTIONE ANAEROBICA

può portare alla lisi cellulare. Questo perché il liquido interno, per via osmotica, tenta di diluire la carica ionica. La variazione del pH è in grado di indicare condizioni di disequilibrio, ma solo con un certo ritardo rispetto alla variazione della concentrazione dei carbonati. La sua variazione si manifesta solo quando il bicarbonato ha terminato la sua attività tamponante, quando cioè questo è stato completamente consumato secondo la seguente reazione di equilibrio:



dove “HR” è usato per rappresentare un acido organico.

Poiché l'anidride carbonica è il principale consumatore della capacità tampone del sistema è necessario che il monitoraggio del pH sia associato a quello dell'alcalinità del mezzo, alla concentrazione dei VFAs e della CO₂ all'interno del biogas.

Potenziale REDOX

L'ORP (Oxidation reduction potential), espresso in Volt, è una misura della tendenza delle specie chimiche di acquisire elettroni, e quindi di essere ridotte.

I microrganismi metanigeni sono anaerobi obbligati, di conseguenza richiedono bassi valori di potenziale di ossidoriduzione, inferiori a -330mV.

Sostanze inibenti

Alcune sostanze al di sopra di una certa concentrazione possono inibire l'attività batterica, specialmente quella dei batteri metanigeni. E' difficile determinare quali sono i valori di concentrazione superati i quali si ha l'inibizione. Il motivo è che i valori limite di concentrazione variano non solo in base alla sostanza che si considera ma anche rispetto alle condizioni ambientali presenti nel reattore (pH, temperatura, concentrazione di altre sostanze). Le sostanze che generalmente sono considerate inibenti sono i VFAs, composti azotati, idrogeno solforato e metalli.

I VFAs, come si è descritto precedentemente, sono dei composti intermedi nella degradazione anaerobica. Le loro forme indissociate possono essere inibenti perché possono diffondersi più facilmente nella cellula batterica. Come detto il pH e l'alcalinità influenzano la tossicità dei VFA. Valori di concentrazione dei VFAs superiori ai 6000 mg/l sono da considerarsi inibenti.

Lo ione ammonio (NH₄) è necessario come nutriente ma se questo supera determinate concentrazioni può inibire la metanogenesi. Similmente ai VFAs, la forma indissociata (NH₃) è la più pericolosa, quindi solubilità e pH giocano un ruolo fondamentale. Questo è il motivo per il quale, per esempio, un refluo quale il letame di provenienza suina, particolarmente ricco di

LA DIGESTIONE ANAEROBICA

composti azotati, non può essere direttamente trattato in condizioni termofile. Valori di concentrazione superiori ai 3000 mg/l sono sempre tossici, mentre valori compresi tra 1500 e 3000 sono inibenti per pH inferiore a 7,4.

L'idrogeno solforato ha un comportamento simile, la sua tossicità dipende dalle condizioni ambientali come pH e alcalinità. In letteratura vengono indicati i valori limite compresi tra 200mg/l fino a 1500mg/l. Oltre ai parametri ambientali, il valore limite di concentrazione per H₂S, dipende dalla presenza di ioni di ferro che sono in grado di rimuovere lo ione S come solfuro di ferro.

La presenza di ioni metallici può agire sia come inibitore che come stimolante dell'attività batterica. Valori di concentrazione superiori a 1mg/l per i metalli pesanti e 5–8 mg/l per i metalli del gruppo II possono essere tossiche (E.P.A., 1974), tuttavia questi valori dipendono dalle condizioni ambientali.

Altre sostanze che possono inibire il processo sono gli xenobiotici che possono essere presenti a causa delle attività dell'uomo. Tipicamente possono esserci solventi, frequenti soprattutto nei reflui industriali, oltre a alcoli, acidi organici, esteri, chetoni o anche sostanze come pesticidi o farmaci. In particolare le sostanze che contengono alogeni, solfati, amine possono essere tossiche per l'attività dei batteri metanigeni. Va tenuto presente che alcune di queste sostanze possono essere degradate durante il processo sotto certe condizioni. In ogni caso sia la FORSU che il siero difficilmente presentano alte concentrazioni di sostanze di questo tipo.

Temperatura

La digestione anaerobica può svilupparsi sia in condizioni psicrofile, dai 10°C, che in condizioni termofile, con temperature oltre 70°C. La temperatura influenza le reazioni biologiche sia per quello che riguarda le cinetiche che per la termodinamica delle reazioni. In particolare con la temperatura aumentano i tassi di crescita e di degradazione, così come illustrato dalla figura 4.4 che esprime l'andamento della velocità della degradazione anaerobica rispetto alla temperatura.

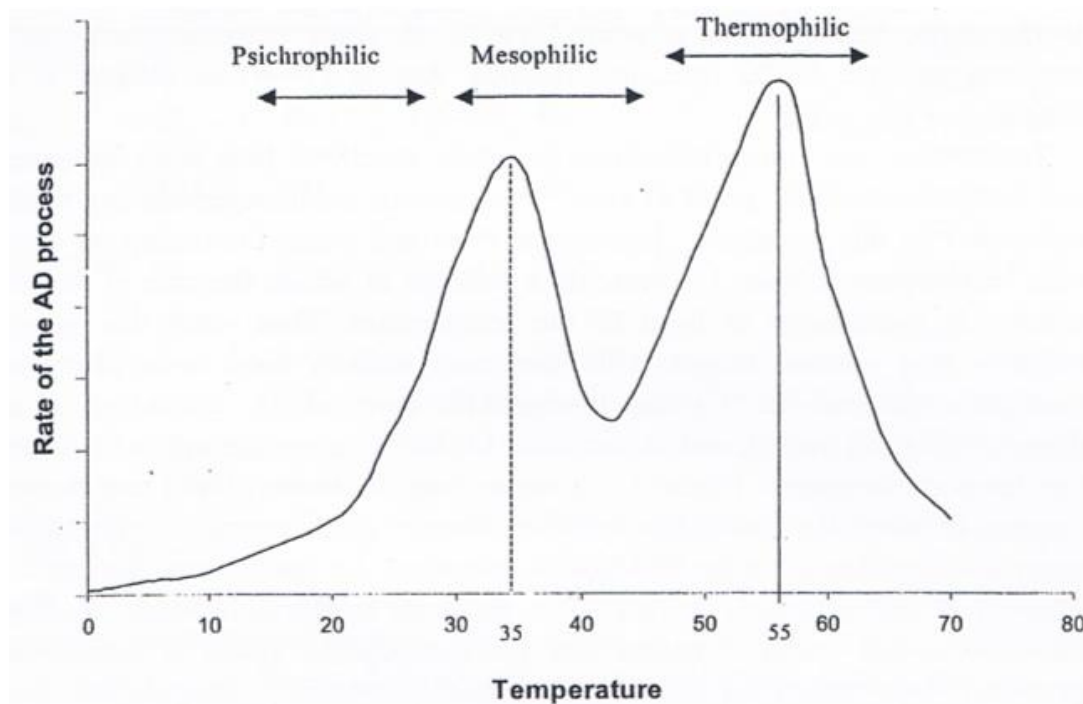


Figura 4.4 Tasso del processo di digestione anaerobica al variare della temperatura

Si possono indentificare due intervalli ottimali per il processo: condizioni mesofile (intorno ai 35°C) e termofile (intorno ai 55°C). La maggior parte degli impianti di digestione anaerobica lavorano all'interno di questi range. Sebbene le condizioni termofile garantiscano una maggiore produzione di biogas, va verificato che il surplus di produzione si bilanci con i costi superiori necessari al riscaldamento dei digestori.

I diversi ceppi batterici che agiscono nel processo sono influenzati diversamente dalla temperatura, in particolare ad alte temperature i batteri acidogenici producono una quantità maggiore di acidi rispetto a quella che i microrganismi metanigeni sono capaci di convertire; questo può portare all'accumulo di acidi e quindi allo sbilanciamento del processo. Tali considerazioni valgono soprattutto per matrici rapidamente biodegradabili (Bernal et al., 1992), per le quali si può considerare l'impiego di due digestori in cui far avvenire i due processi, di acidogenesi e metanogenesi, separatamente alle rispettive temperature ottimali.

In conclusione la produzione di biogas tende ad aumentare per temperature termofile, ma le condizioni ottimali possono variare in funzione delle caratteristiche del substrato impiegato.

4.4 Cinetiche del processo

La maggior parte delle reazioni che avvengono nel processo di degradazione anaerobica sono catalizzate dai microrganismi, per cui le cinetiche dell'attività batterica sono quelle che maggiormente influenzano il processo. Di seguito si definiscono quelle principali impiegate per descrivere i processi biologici.

Tasso di crescita della biomassa

Quando le richieste di energia, fonte di carbonio e accettore di elettroni vengono soddisfatte pienamente, la crescita della concentrazione di biomassa nel tempo è proporzionale alla concentrazione di biomassa stessa (X). Il coefficiente di proporzionalità (μ) è chiamato tasso specifico di crescita:

$$\frac{dX}{dt}_{growth} = \mu \cdot X$$

Tasso di utilizzazione del substrato

La crescita dei microrganismi è proporzionale al tasso di utilizzazione del substrato:

$$\frac{dX}{dt}_{growth} = -Y \cdot \frac{dS}{dt}_{utilization}$$

Y è conosciuto come rendimento di crescita e esprime la massa di cellule batteriche formatesi per unità di substrato rimosso. Il tasso di utilizzazione del substrato è espresso invece come:

$$\frac{dS}{dt}_{utilization} = -\frac{\mu}{Y} \cdot X$$

Tasso di decadimento della biomassa

La cinetica del processo di decadimento della biomassa è rappresentata da un'equazione differenziale del primo ordine. Il tasso di decadimento è proporzionale alla concentrazione di biomassa attraverso il coefficiente di decadimento k_d .

$$\frac{dX}{dt}_{decay} = -k_d \cdot X$$

LA DIGESTIONE ANAEROBICA

Variazione netta della biomassa

L'incremento netto di concentrazione della biomassa può essere espresso dal tasso di crescita sommato a quello di decadimento.

$$\frac{dX}{dt}_{net} = -Y \cdot \frac{dS}{dt}_{utilization} - k_d \cdot X$$

Cinetica di Monod

L'equazione di Monod suggerisce la non costanza del tasso specifico di crescita della biomassa e il suo legame con la concentrazione di substrato.

$$\mu = \mu_{max} \frac{S}{k_s + S}$$

dove μ_{max} rappresenta il tasso massimo specifico e k_s la costante di semi - saturazione, quel valore di concentrazione di substrato per il quale il tasso specifico di crescita è pari a 1/2 di quello massimo.

Va sottolineato che il tasso di crescita non dipende solamente dalla concentrazione di substrato e di biomassa, ma esistono altri composti che possono comportare un decremento della velocità di reazione perché inibenti l'attività degli enzimi.

Arrhenius

Variazioni di temperatura condizionano le cinetiche di processo, soprattutto il tasso specifico massimo di crescita e la velocità di idrolisi.

Le espressioni utilizzate per rappresentare la variazione della velocità di reazione (r) in funzione della temperatura sono basate su quella di Arrhenius:

$$r_T = r_0 \cdot e^{C(T-T_0)}$$

dove:

r_0 = velocità di reazione alla temperatura di riferimento T_0 ,

r_t = velocità di reazione alla temperatura T

C = coefficiente che tiene conto della energia di attivazione

La reazione può essere quella di crescita microbica, di utilizzazione del substrato e di decadimento.

LA DIGESTIONE ANAEROBICA

Idrolisi

Il primo gradino nella scala di trasformazione anaerobica della sostanza organica in biogas, quindi della conversione attraverso successivi stati di ossidazione, di materia complessa, presente in forma disciolta o particolata, in metano e anidride carbonica è l'idrolisi. E' proprio questo il passaggio che determina la velocità dell'intero processo, più in fretta avanza l'idrolisi e prima potrà partire la fase fermentativa e prima si arriverà alla produzione del metano.

I microrganismi coinvolti producono enzimi extra cellulari necessari alla sua catalizzazione della reazione di idrolisi. Il processo normalmente è descritto da una cinetica di primo ordine:

$$r_{XS} = -K \cdot X_s$$

Volendo tener conto anche della concentrazione di microrganismi e della saturazione che si ha in corrispondenza di elevate concentrazioni di substrato rispetto alla biomassa, può essere utilizzata la seguente espressione (Henze, 1995):

$$r_{XS} = -K \frac{X_S/X_B}{K_X + X_S/X_B} X_B$$

dove

X_s è la concentrazione di substrato

X_B è la concentrazione di microrganismi

K è il tasso massimo specifico di idrolisi

K_X è la costante di semi – saturazione

Volendo entrare più nel dettaglio pratico, la velocità di idrolisi dipende dalla superficie di rifiuto attaccabile in seguito all'adesione dai microrganismi, come si osserva nella figura 4.5.

Quindi la granulometria del rifiuto influenza la velocità di idrolisi. E' interessante osservare invece come i microrganismi metanigeni non aderiscano direttamente al substrato ma restino nella parte esterna del biofilm.

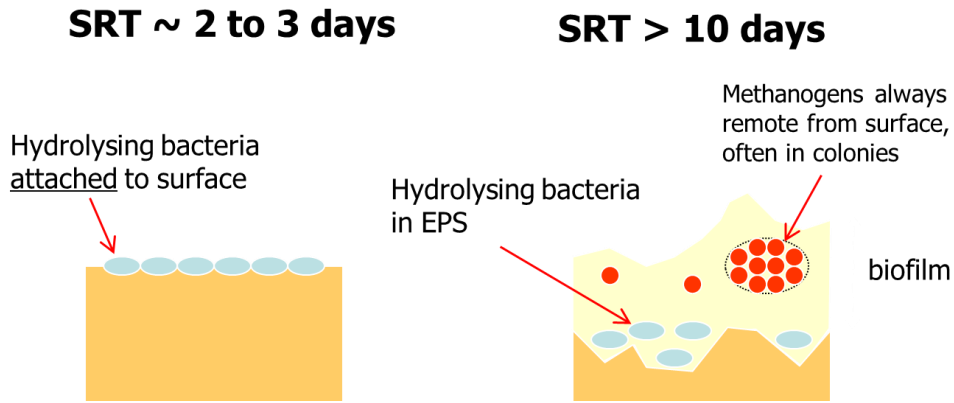


Figura 4.5 Disposizione dei microrganismi rispetto al substrato

Alla luce delle considerazioni fatte la velocità di idrolisi si può esprimere nel modo seguente:

$$\text{Hydrolysis rate} \left[\frac{\text{mg sCOD}}{\text{kg}_{\text{waste}} \cdot \text{day}} \right] = \text{Surface area} \left[\frac{\text{m}^2}{\text{kg}_{\text{waste}}} \right] * \text{area specific hydrolysis rate} \left[\frac{\text{mg sCOD}}{\text{m}^2 \cdot \text{day}} \right]$$

L'influenza dell'SRT (tempo di residenza cellulare) sull'idrolisi è la seguente:

- La velocità di idrolisi aumenta con l'SRT fino a quando la superficie del substrato è insatura.
- Quando il biofilm satura la superficie la velocità di idrolisi resta costante anche aumentando l'SRT.

Nella figura 4.6 seguente ecco come si presenta un frammento di cellulosa in presenza di un'idrolisi avanzata.

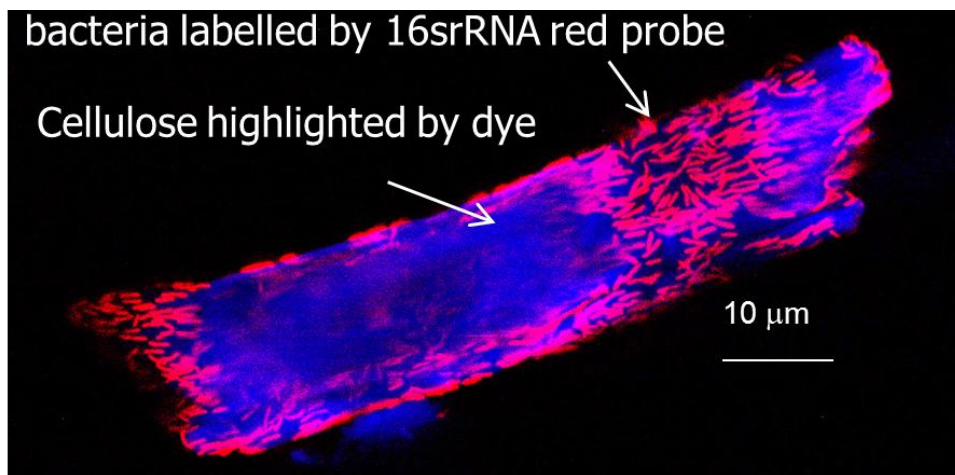


Figura 4.6 Idrolizzazione di un frammento di cellulosa

LA DIGESTIONE ANAEROBICA

Fermentazione

Lo stadio fermentativo consiste nella degradazione dei monomeri di zuccheri e amminoacidi con produzione di VFAs, acetato, ammoniaca, idrogeno e anidride carbonica. La crescita microbica può essere espressa attraverso l'equazione di Monod, dove S indica la concentrazione di zuccheri o amminoacidi e X la concentrazione di biomassa che degrada tali composti.

Acetogenesi

Sia gli acidi volatili a lunga catena che quelli a catena corta (aventi meno di cinque atomi di carbonio) sono degradati dagli OHPA (*obligate hydrogen producing acetogens*), i quali producono acetato, biossido di carbonio e idrogeno.

Metanogenesi idrogenotrofica

La crescita specifica per i microrganismi metanigeni-idrogenotrofici è espressa da un'equazione di Monod, modificata per tener conto dei due substrati, l'idrogeno e la CO₂:

$$\mu = \mu_{max} \frac{S_1}{k_{S_1} + S_1} \frac{S_2}{k_{S_2} + S_2}$$

Metanogenesi acetofila

Circa il 70 % del metano è prodotto dai microrganismi acetofili. Alcuni studi (Hill and Barth, 1977) per tener conto dell'azione inibente dell'ammoniaca insieme a quella dei VFAs in forma indissociata propongono, per il calcolo della cinetica di crescita dei metanigeni-acetofili la seguente relazione:

$$\mu = \mu_{max} \frac{1}{1 + \frac{K_S}{S} + \frac{I_1}{K_{I1}} + \frac{I_2}{K_{I2}}}$$

I₁ e I₂ saranno le concentrazioni di acido acetico e ammoniaca e K_{i1} e K_{i2} i rispettivi coefficienti di inibizione.

4.5 Aspetti Impiantistici

4.5.1 Definizioni generali

- **TS**: Solidi totali, o residuo solido dopo evaporazione dell'acqua. Rappresenta il contenuto di materia secca nel substrato. Dà una stima di tutta la materia organica e non, presente nel campione.

LA DIGESTIONE ANAEROBICA

- *TVS*: solidi volatili totali, è la frazione dei solidi totali che possono essere ossidati a 550°C. Rappresentano la frazione organica dei solidi totali contenuti.
- *COD*: Chemical Oxygen Demand (richiesta chimica di ossigeno). Si misura attraverso l'impiego di un forte ossidante. Fornisce un'indicazione sulla frazione organica complessivamente contenuta. Consente di stimare il grado di ossidazione del substrato e quindi quanto un substrato può essere ancora degradato da un processo biologico
- *BOD₅*: Biochemical Oxygen Demand (richiesta biochimica di ossigeno). Si misura la quantità di ossigeno disciolto che viene consumato da parte dei microrganismi nelle reazioni di ossidazione nell'arco di 5 giorni. E' un indicatore indiretto della sostanza organica biodegradabile.
- *BOD_L*: richiesta biochimica di ossigeno valutata per 28 giorni.

4.5.2 Parametri operativi

- *HRT* (hydraulic retention time, tempo di ritenzione idraulica): è dato dal rapporto tra il volume del reattore e la portata in ingresso:

$$HRT = \frac{V}{Q}$$

Dove,

HRT, tempo di ritenzione idraulico, [giorni];

V, volume del reattore, [m³];

Q, portata volumetrica in ingresso, [m³/giorni].

E' il tempo di permanenza del fluido all'interno del reattore.

- *SRT* (Solid retention time, tempo di ritenzione dei fanghi): E' il tempo di permanenza dei solidi all'interno del reattore. E' dato dal rapporto tra i solidi contenuti nel reattore e la portata massica in uscita. Se si considera la quantità di biomassa estratta dal reattore uguale alla biomassa prodotta in esso, la concentrazione dei solidi all'interno, come la biomassa, sarà costante; questo è tipico per i reattori operanti in condizioni stazionarie.

$$SRT = \frac{V \cdot X}{W}$$

Dove,

SRT, tempo di ritenzione solida, [giorni];

LA DIGESTIONE ANAEROBICA

- V, volume del reattore, [m³];
X, concentrazione di SV nel reattore, [kg TVS/m³];
W, portata massica di SV in uscita dal reattore, [kg TVS/giorni].

- *OLR* (organic loading rate, carico organico volumetrico): rappresenta la quantità di substrato introdotto nel reattore per unità di tempo e per unità di volume:

$$OLR = \frac{Q \cdot S}{V}$$

Dove,

- OLR, Carico organico volumetrico, [kg substrato / m³ del reattore giorni]
Q, portata volumetrica in ingresso, [m³/giorni];
S, concentrazione substrato nel flusso in ingresso [kg/m³]
V, volume reattore, [m³].

In questo caso la concentrazione di substrato può essere espressa in diversi modi: TS, TVS, COD, o BOD.

- *Rapporto F/M*, è il rapporto tra la portata massica di substrato e la biomassa contenuta all'interno del reattore. La concentrazione della biomassa nel reattore viene espressa in termini di solidi volatili:

$$F/M = \frac{Q \cdot S}{V \cdot X}$$

Dove,

- F/M, carico di substrato per unità di biomassa (in termini di TSV) contenuta nel reattore, [kg di substrato /kg TVS giorno];
Q, portata volumetrica in ingresso, [m³/giorno];
S, concentrazione di substrato nell'alimentazione, [kg TVS/m³];
V, volume del reattore, [m³];
X, concentrazione di solidi volatili nel reattore

In analogia con i processi aerobici il rapporto F/M condiziona l'efficienza di conversione della sostanza organica poiché influisce direttamente sui parametri di crescita batterica.

LA DIGESTIONE ANAEROBICA

Un aspetto importante nella digestione anaerobica dei rifiuti è che la determinazione di questo parametro è resa complicata dal fatto che non è possibile distinguere tra biomassa attiva e il substrato presente nel reattore dalla sola analisi dei solidi volatili.

- *SGP*, (specific gas production, produzione specifica di gas), fornisce il biogas prodotto per unità di substrato, espressa in termini di solidi volatili in ingresso, come [$m^3_{biogas} \text{ kg}_{substrato\text{alimetato}}$]. E' spesso usato per confrontare le prestazioni di diversi processi anaerobici

$$SGP = \frac{Q_{biogas}}{Q \cdot S}$$

Dove,

SGP, produzione specifica di gas [$m^3_{biogas} \text{ kg}_{substratoalimetato}$],

Q_{biogas} portata di biogas, [m^3/giorno];

Q , portata volumetrica in ingresso, [m^3/giorno];

S , concentrazione del substrato nell'alimentazione, [$\text{kg di substrato}/m^3$]

- *Tasso di produzione del gas* (*GPR*, Gas production rate), è il biogas prodotto per unità di volume del reattore:

$$GPR = \frac{Q_{biogas}}{V}$$

dove,

GPR, tasso di produzione del gas [$m^3_{biogas} \text{ m}^3\text{giorno}$],

Q_{biogas} , portata di gas, [m^3/giorno];

V , volume del reattore, [m^3].

4.5.3 Parametri chimico-fisici

- *Alcalinità:*

rappresenta la capacità di una soluzione di neutralizzare gli acidi dovuta della presenza di idrossidi, carbonati e bicarbonati di elementi come il calcio, il magnesio, il sodio.

E' un parametro importante per controllare il processo; infatti descrive la capacità del sistema di resistere al brusco abbassamento del pH, a seguito ad esempio di un incremento del carico organico

LA DIGESTIONE ANAEROBICA

e un conseguente aumento della concentrazione dei VFAs, grazie alla presenza di ammoniaca e bicarbonati.

- *Acidi grassi volatili (VFA):*

sono generalmente indicati come:

R-COOH

Dove R è un gruppo alchilico del tipo:



Generalmente, microrganismi idrolitici e acetogenici producono acidi grassi con 0 o 3 atomi di carbonio (VFAs a catena corta, SC-VFAs). La concentrazione dei VFA in un digestore anaerobico dipende dal substrato in ingresso ed è generalmente compresa tra 200 – 2000mg/l. Questo valore è tipicamente espresso in termini di concentrazione di acido acetico o COD. E' importante rilevare che non è la concentrazione di VFAs in termini assoluti a determinare l'andamento del processo. Se il valore cresce il processo si sta spostando verso una popolazione di tipo acidogenica piuttosto che metanigena. L'aumento dei VFA è spesso dovuto all'aumento del carico organico in ingresso (OLR). Questo aumento è generalmente bilanciato dall'alcalinità, che limita la variazione del pH. Sono questi tre parametri, VFA, alcalinità e pH che devono essere considerati contemporaneamente per descrivere la stabilità del processo anaerobico, oltre che alla produzione di biogas e la sua composizione.

- *Rapporto tra VFA/Alcalinità*

Quando il processo è instabile la concentrazione dei VFA aumenta mentre l'alcalinità diminuisce, il rapporto tra questi due parametri può costituire un buon strumento di controllo. I VFA sono espressi in termini di concentrazione di acido acetico e l'alcalinità in termini di concentrazione dei carbonati di calcio. Valori del rapporto tra VFA/Alcalinità che si aggirano sui 0,3 indicano una buona stabilità del processo, se maggiori indicano un processo instabile, infatti, valori elevati del suddetto rapporto rivelano una sovralimentazione del digestore.

- *Produzione e composizione del biogas*

Quando si ha un processo di digestione stabile la produzione di biogas così come la sua composizione sono stabili. Una diminuzione del volume di biogas prodotto e un aumento di CO₂ in esso, indicano la possibile inibizione dei microrganismi metanigeni, ovvero un aumento della concentrazione dei VFAs e dell'alcalinità della soluzione.

LA DIGESTIONE ANAEROBICA

Si possono distinguere tre casi:

- quando la produzione di VFA è bassa, ad esempio sotto i 1000mgCOD/l, e la produzione di biogas è elevata, con un contenuto di CO₂ compreso tra i 25 – 33%, il processo è stabile e ben bilanciato;
- quando la concentrazione dei VFA e il contenuto di CO₂ nel gas aumentano contemporaneamente significa che il processo si sta sbilanciando e stanno prevalendo i microrganismi acidogenici sui metanigeni
- un aumento dei VFA a fronte della diminuzione della produzione del biogas comportano dei problemi di inibizione o tossicità all'interno del reattore.

4.5.4 Criteri di dimensionamento

I trattamenti di digestione anaerobica di complessi substrati di scarto sono finalizzati alla riduzione della sostanza organica presente e alla produzione di un biogas ricco in metano.

Entrambi, la produzione specifica di biogas e il grado di stabilizzazione, possono essere calcolati da coefficienti derivanti da modelli matematici, o da esperienze impiantistiche, condotte su scala pilota o reale.

Il primo passo di un dimensionamento è individuare il tipo e la configurazione impiantistica del processo.

Quando si fa riferimento a un reattore tipo CSTR (reattori completamente miscelati), il parametro centrale della progettazione è il volume, che comunque può essere influenzato dall'accumulo di solidi dovuto alla presenza di materia inorganica o alla scarsa qualità della miscela.

Il volume effettivo del serbatoio è relazionato al tempo di residenza idraulico (HRT) e al flusso in ingresso (Q) dalla relazione:

$$V = Q \cdot HRT$$

In aggiunta il volume è funzione anche del carico organico in ingresso (S₀) e dal carico organico volumetrico (OLR), secondo la relazione:

$$OLR = \frac{Q \cdot S_0}{V}$$

L'effettivo volume del digestore dipende dal criterio di dimensionamento considerato. Quelli più utilizzati sono due, uno fissa il tempo di ritenzione e l'altro il carico organico.

LA DIGESTIONE ANAEROBICA

Nella pratica l'HRT influisce sull'efficienza del digestore per quanto riguarda la rimozione della sostanza organica e la produzione specifica di gas. L'efficienza dipende inoltre dalle caratteristiche del flusso in ingresso e dalla temperatura.

La distribuzione di carboidrati, lipidi e proteine nel rifiuto implica differenti tassi di idrolisi e quindi valori differenti dell'efficienza.

All'aumentare del tempo di residenza idraulico cresce la produzione reale di biogas rispetto a quella potenziale e diminuisce il contenuto di sostanza organica nell'effluente.

Nel caso di alimentazioni con un basso contenuto di solidi sospesi, il trattamento biologico anaerobico consiste generalmente in un sistema a biomassa adesa. Quando il contenuto dei solidi sospesi è elevato, ed è il caso di substrati complessi, si adottano reattori completamente miscelati (CSTRs, *completely stirred reactors*). Nei CSTR, non essendoci ricircolo della biomassa, il concetto di SRT non ha significato.

Modelli per reattori stazionari

I modelli più utilizzati sono per reattori stazionari che descrivono il processo di digestione anaerobica con valori costanti dell'influente e delle condizioni operative. Solitamente, per essere implementati, hanno bisogno di una semplice definizione del substrato in ingresso e delle cinetiche. In seguito, tramite un bilancio di massa in condizioni stazionarie, producono l'equazione finale. Essendo applicabile ad un unico substrato quindi ad un unico ceppo batterico, l'abilità di prevedere il funzionamento del reattore è limitata.

Modelli del primo ordine

Si basano sull'equazione:

$$\frac{dS}{dt} = -K \cdot S$$

dove K è la costante cinetica del primo ordine, S è la concentrazione di tutte le sostanze biodegradabili presenti nel reattore.

Per un digestore completamente miscelato, dal bilancio di massa, tenendo conto dell'equazione di prima si ricava il valore di S come funzione del tempo di ritenzione idraulica:

$$S = S_0 \frac{1}{1 + K \cdot HRT}$$

LA DIGESTIONE ANAEROBICA

Essendo S un parametro difficile da stimare, è possibile usare un altro approccio. Chiamando B la produzione di biogas specifica per unità di solidi volatili in ingresso, e B_0 la produzione massima nelle stesse unità, la concentrazione di solidi volatili biodegradabili nel fermentatore sarà direttamente correlata alla produzione del biogas:

$$B_0 \cdot S_0 - S = B \cdot S_0$$

Combinando le due equazioni:

$$B = B_0 \frac{K \cdot HRT}{1 + K \cdot HRT}$$

In questo caso B è ottenuta come funzione del tempo di ritenzione idraulica in stato stazionario.

Sebbene questo non sia un modello raffinato, può fornire una costante di degradazione K che può essere applicata a sistemi complessi come i casi della fermentazione dei rifiuti.

Modelli dinamici

I modelli dinamici negli '70 erano considerati di carattere puramente accademico, poco rilevanti ai fini pratici. Col passare del tempo sono stati adottati per lo studio dei processi aerobici negli impianti di trattamento per le acque reflue. In riferimento alla digestione anaerobica i motivi per impiegare i modelli dinamici risiedono nei limiti della modellizzazione dei reattori stazionari, dove si considera un unico substrato e un'unica tipologia batterica, non descrivendo a pieno la complessità del processo. Inoltre la possibilità di studiare gli effetti che hanno sull'impianto parametri come la portata in ingresso e la composizione del substrato può essere conveniente per predire il comportamento del sistema e scegliere gli adeguati sistemi di controllo.

4.5.5 Classificazione impianti

Lo schema generale di un impianto di digestione anaerobica è riportato in figura 4.7, per ogni sezione la tipologia e la complessità degli impianti dipende dal substrato da trattare:

LA DIGESTIONE ANAEROBICA

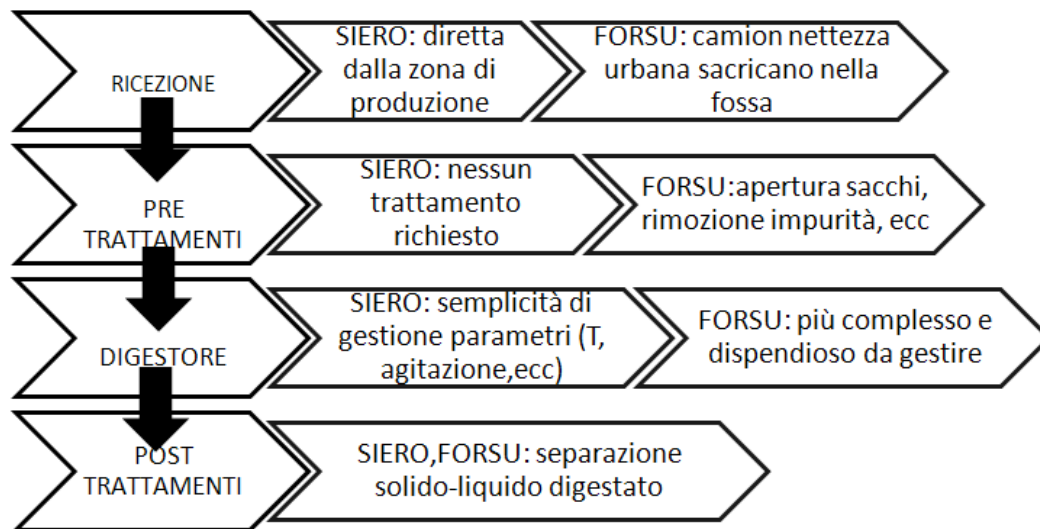


Figura 4.7 Sequenza sezioni impiantistiche

E' possibile classificare i reattori in base alla tipologia di alimentazione impiegata:

- Continua: generalmente usata per matrici liquide, utilizzata per il siero;
- Discontinua: impiegata invece per i rifiuti solidi;
- Semi-continua: diffusa per matrici ad alto contenuto di solidi, consiste nell'alimentare periodicamente. E' la tipologia maggiormente adatta per il trattamento della FORSU a causa dell'impossibilità di avere un flusso costante.

Un'altra classificazione è possibile farla in base al regime idraulico:

- A pistone: nei quali la concentrazione del substrato diminuisce dall'ingresso verso l'uscita del reattore;
- Completamente miscelati (CSTR): dove la concentrazione del substrato si mantiene uniforme.

E' possibile inoltre distinguere tra:

- Reattori ad umido: la matrice trattata ha un contenuto di solidi totali (ST) non superiore al 20%;
- Reattori a secco: il flusso da trattare ha un contenuto di ST superiore al 20%.

Inoltre in base al numero di stadi applicati si distingue tra impianti a singolo stadio, in cui tutte le fasi del processo avvengono all'interno di uno stesso reattore, oppure doppio o multistadio nei quali invece si ha la separazione delle diverse fasi all'interno di reattori distinti.

LA DIGESTIONE ANAEROBICA

I due parametri principali che consentono la classificazione sono il numero di stadi e il contenuto di solidi in ingresso al fermentatore, questo perché sono i due fattori che maggiormente influiscono sui costi, performance e affidabilità del processo.

Impianti monostadio

La maggior parte degli impianti presenti in Europa si affidano a tecnologia mono stadio. Gli impianti monostadio vengono preferiti per la loro semplicità, affidabilità e bassi costi di investimento. Inoltre le prestazioni biologiche sono paragonabili a quelle degli impianti multi stadio ammesso che siano correttamente dimensionati e gestiti.

Impianti monostadio ad umido

Gli impianti monostadio ad umido trovano una larga diffusione, anche perché presentano molte analogie con gli impianti di digestione anaerobica in uso per il trattamento delle acque reflue. Il contenuto di solidi è mantenuto intorno al 15% diluendo con acqua in modo da poter adottare sistemi a miscelazione completa. Generalmente prevedono l'impiego di un pulper con diversi mixer verticali che ha lo scopo di sminuzzare, omogeneizzare e diluire i rifiuti in ingresso e dove viene addizionata l'acqua per mantenere il contenuto dei solidi tra il 10% e 15%. Il fango ottenuto viene quindi digerito da un digestore completamente miscelato dove i solidi vengono mantenuti in sospensione attraverso l'impiego di agitatori.

Sebbene lo schema di impianto sia semplice sono richiesti dei trattamenti aggiuntivi per ottimizzare il processo. Sono necessari dei pretrattamenti per far sì che la matrice da trattare abbia la giusta consistenza e sia priva di contaminanti o sostanze inibenti, spesso presenti nei rifiuti organici. Per i pretrattamenti vengono impiegati sistemi come vagliature, pulpers, presse, mulini, e unità di sedimentazione. Questi pretrattamenti portano inevitabilmente alla perdita di solidi volatili (fino al 25%) con una conseguente diminuzione di produzione di biogas.

I fanghi ottenuti dai pretrattamenti dei rifiuti organici non mantengono un alto grado di omogeneità a causa della presenza di frazioni che possono sedimentare perché pesanti o rimanere in sospensione fino a formare una stratificazione in base alla densità. I solidi che sedimentano sul fondo possono danneggiare i miscelatori, gli strati che invece galleggiano sulla superficie (spessi anche alcuni metri) impediscono la completa miscelazione. Questo significa che periodicamente le frazioni più pesanti e leggere devono essere allontanate dal reattore. Le frazioni solide pesanti possono danneggiare anche le altre componenti dell'impianto come le pompe, devono quindi essere rimosse prima che entrino nel ciclo di trattamento attraverso separatori come idrocycloni o dei pulper con l'apposita sezione di sedimentazione.

LA DIGESTIONE ANAEROBICA

Un'altra problematica tipica dei reattori completamente miscelati è il passaggio di frazioni di alimentazione attraverso il reattore con tempi di ritenzione inferiori ai tempi medi del flusso. Questo può portare alla riduzione della produzione di biogas oltre che alla mancata igienizzazione del rifiuto, cioè alla riduzione degli agenti patogeni per la quale serve un tempo di ritenzione minimo. Una soluzione a questo problema può essere l'impiego di setti per formare una pre-camera, in prossimità del punto dove avviene l'alimentazione, che consente di assicurare un tempo di ritenzione minimo di qualche giorno. E' necessario però ricircolare una parte della biomassa del reattore all'interno della precamera per facilitare il processo di digestione. Se la precamera non dovesse essere sufficiente all'igienizzazione del rifiuto si può adottare una pastorizzazione del flusso in ingresso. La pastorizzazione consiste nell'iniezione di vapore acqueo a 70°C per almeno un'ora all'interno del pulper stesso.

In tabella 4.5 sono descritti i vantaggi e le problematiche tipici dei digestori monostadio.

Tabella 4.5 Vantaggi/svantaggi del processo monostadio

Criterio	Vantaggi	Svantaggi
Tecnico	- Deriva da processi ben conosciuti	- Possibili problemi di HRT - Problemi di stratificazione - Sensibile all'abrasione - Pretrattamenti complicati
Biologico	- Diluizione con acqua	- Particolarmente sensibile a sovraccarichi e alla presenza di sostanze inibenti - Perdita di solidi volatili con gli inerti e plastiche
Economico/ambientale	- Dispositivi per il trattamento dei fanghi sono meno costosi	- Elevato consumo di acqua - Elevato consumo energetico per riscaldare i volumi maggiorati

Esiste una grade varietà di metodi per assicurare l'agitazione del fango nel reattore. Visto che le eventuali parti mobili sarebbero difficili da raggiungere, si sono studiate soluzioni prive di esse, ad esempio attraverso il ricircolo del biogas dal fondo del reattore.

Gli indicatori più importanti per valutare il funzionamento del digestore sono:

- Il tasso di produzione di biogas;
- Il grado di completamento della degradazione;
- La stabilità delle reazioni biochimiche.

LA DIGESTIONE ANAEROBICA

Il grado di completamento è quantificato comparando la produzione di biogas ottenuta per unità di massa di substrato con la produzione di biogas ottenuta in laboratorio sotto condizioni ottimali. Spesso però gli studi esprimono il biogas prodotto riferito alla percentuale di solidi volatili rimossi dal sistema, in realtà, questo riferimento, è fortemente dipendente dalla composizione del rifiuto più che dalle prestazioni del reattore. Un altro parametro per valutare la prestazione biologica è il carico organico massimo OLR_{max} (kg VS/m³) o il tasso di formazione dei prodotti oppure la produzione di biogas per unità di volume del reattore. Quest'ultimi sono tutti parametri meno sensibili alla composizione del rifiuto in alimentazione e rispecchiano meglio l'attività che un reattore può sostenere (Mata-Alvarez, 2003).

L' OLR_{max} indica la capacità degradativa del sistema e l'efficienza di conversione in biogas del substrato sotto condizioni ottimali ottenibili in laboratorio. Se si dovesse sovraccaricare il sistema, quindi alimentare con OLR superiore a quello massimo si avrebbe la riduzione del biogas prodotto a causa dell'aumento della concentrazione di sostanze inibenti come gli acidi volatili grassi. I sistemi a singolo stadio ad umido, offrono scarsa protezione verso le sostanze inibenti visto che queste tendono a solubilizzare e omogenizzarsi all'interno del reattore. Questo svantaggio tuttavia è compensato dal fatto che l'acqua addizionata per portare il contenuto di ST al 15% diluisce di fatto la concentrazione di eventuali inibitori.

I sistemi di trasferimento (pompe e tubazioni) per matrici umide tendono ad avere un costo inferiore rispetto a quelli per matrici solide. Questo vantaggio viene però ridotto dal fatto che i volumi tendono ad aumentare quindi i costi aumentano per le dimensioni dei reattori, i dispositivi per disidratare il rifiuto trattato e la necessità di pretrattamenti. Nel complesso i costi tra sistemi ad umido e a secco sono comparabili.

Un aspetto da considerare è il consumo di acqua necessaria per diluire il rifiuto (1 m³ di acqua per tonnellata di rifiuto solido) che in base ai quantitativi da trattare incide significativamente sui costi, sia per i costi per l'impiego dell'acqua che per il suo trattamento. Inoltre l'aumento dei flussi da trattare si traduce in costi maggiori per riscaldare i reattori.

Impianti monostadio a secco

Gli impianti ad umido si sono sviluppati perché analoghi agli impianti di digestione per i reflui di acque di rifiuto, tuttavia durante gli anni '80 è stato dimostrato che le rese di biogas ottenibili dal rifiuto "a secco" erano in linea con i sistemi ad umido (Spendlin e Stegmann, 1988).

Nei sistemi a secco la massa all'interno del reattore ha un contenuto di ST compresa tra 20 e 40%, solo le frazioni più secche (oltre il 50% di ST) hanno bisogno di una diluizione. Le caratteristiche

LA DIGESTIONE ANAEROBICA

fisiche della matrice da trattare impongono particolare attenzione alla gestione del flusso in termini di miscelazione, pompe, tubazioni e sistemi di trattamento che di fatto sono completamente diversi da quelli adottati per i sistemi ad umido.

La movimentazione della matrice viene effettuata attraverso nastri trasportatori, coclee, e pompe specifiche per flussi altamente viscosi.

Questa tipologia impiantistica risulta essere più robusta e può gestire anche impurità come pietre, vetro o legno. Anche per questo motivo l'unico pretrattamento necessario è la rimozione delle impurità con dimensione superiore ai 40 mm, magari attraverso una vagliatura a tamburo. La capacità di gestire senza troppi problemi gli inerti rende questa tipologia impiantistica adatta a trattare la FORSU che ha un contenuto di inerti che può arrivare al 25% in peso.

A causa dell'elevata viscosità i reattori diventano di fatto dei reattori a pistone, questo consente di evitare l'impiego di sistemi di miscelazione. Tuttavia rimane necessario miscelare la portata in ingresso con la massa fermentatrice fondamentale per evitare sovraccarichi e l'acidificazione del sistema. Per far fronte a questo problema in alcuni sistemi si fa il ricircolo rifiuti estratti dal fondo, miscelandoli in testa al reattore con l'alimentazione fresca (processo Dranco). E' un sistema che si è rivelato efficace per trattare alimentazioni dal 20 al 50% di ST.

Non essendoci la possibilità di diluire l'alimentazione come nei sistemi ad umido, si possono avere problemi di inibizione significativi. Tuttavia alcuni studi hanno confrontato diverse soluzioni impiantistiche suggerendo che i sistemi a secco non sono in effetti particolarmente sensibili all'inibizione in caso di alti carichi organici (alti valori di OLR). Questo può essere dovuto al fatto che i batteri fermentativi sono più resistenti nei confronti delle sostanze inibenti nelle torbide ad alto contenuto di solidi a causa dell'assenza della miscelazione che porta ad arginare i danni di una eventuale inibizione solo in zone circoscritte.

In termini di degradazione dei SV le prestazioni sono simili a quelle ottenibili con processi ad umido. E' possibile che la produzione di biogas sia persino superiore visto che non è necessario fare dei pretrattamenti spinti che riducono i SV in ingresso.

I sistemi a secco, generalmente, riescono a lavorare con valori di OLR doppi rispetto a quelli ad umido, significa che a parità di capacità di trattamento, i reattori per la digestione a secco avranno dei volumi inferiori del 50%.

Le differenze di costo tra i sistemi a secco o ad umido non sono troppo marcate, sia in termini di costi di gestione che di investimento. Gli impianti a secco necessitano di particolari dispositivi per

LA DIGESTIONE ANAEROBICA

movimentare il flusso da trattare ma al tempo stesso non hanno bisogno dei pretrattamenti spinti o dei grandi volumi dei reattori che invece caratterizzano i sistemi ad umido. Le differenze tra i due sistemi sono soprattutto di carattere ambientale. I sistemi ad umido consumano grandi quantità di acqua e producono quindi grandi quantità di acque di rifiuto che devono essere trattate.

Impianti a doppio stadio

Gli impianti multistadio derivano dalla necessità di separare in diversi reattori le reazioni che avvengono durante il processo di digestione anaerobica in modo da garantire le condizioni ottimali per ognuna. Generalmente, in una configurazione a doppio stadio, il primo stadio è adibito alle reazioni di solubilizzazione e acidificazione del rifiuto, il secondo invece è dedicato all'acetogenesi e metanogenesi. Suddividere in questo modo il processo consente di aumentare la resa dei metanigeni impiegando dei sistemi per aumentare i tempi di ritenzione della biomassa nel secondo reattore.

Alla superiore complessità dei sistemi a doppio stadio, tuttavia, non è sempre corrisposta in una maggiore resa di biogas (Weiland, 1992). Di fatto il vantaggio di una configurazione a doppio stadio sta più nella maggiore affidabilità da un punto di vista biologico piuttosto che nelle prestazioni. In un contesto industriale, la maggiore complessità tecnica di una configurazione a doppio stadio ne ha limitato la diffusione.

La maggiore affidabilità biologica si raggiunge equalizzando e omogenizzando l'alimentazione, controllando la portata e se possibile miscelandola con altre tipologie di rifiuto (co-digestione).

E' possibile distinguere tra impianti a doppio stadio in cui si impiegano sistemi per trattenere la biomassa ed impianti in cui invece non ne viene impiegato alcuno. Aumentare i tempi di permanenza della biomassa aiuta per il trattamento di rifiuti particolarmente ricchi di composti azotati (Weiland, 1992).

In tabella 4.6 sono riassunti vantaggi e problematiche dei sistemi a doppio stadio

Tabella 4.6 Vantaggi e svantaggi sistemi a doppio stadio

Criterio	Vantaggi	Svantaggi
Tecnico	-Configurazione flessibile	-Complessa
Biologico	-Affidabilità del sistema -Se con ricircolo di biomassa, si può lavorare anche con C/N < 20	-Inferiore resa di biogas in alcuni casi
Economico/ambientale	-Minore concentrazione di metalli pesanti nel compost	-Maggiori costi di investimento

LA DIGESTIONE ANAEROBICA

Sistemi senza ritenzione della biomassa

La configurazione più semplice consiste in due reattori completamente miscelati disposti in serie (Pavan et al., 1999; Scherer et al. 1999). I rifiuti subiscono un trattamento di comminazione e vengono diluiti con acqua fino ad avere un contenuto di solidi pari al 10% prima di entrare nel primo reattore.

In alternativa si possono impiegare due reattori in serie a pistone, è possibile avere entrambi i reattori sia in condizioni umide (processo Schwarting-Uhde) che secche (processo BRV).

Il vantaggio dei sistemi a doppio stadio sta nel fatto che i microrganismi metanigeni hanno un metabolismo più lento rispetto agli acidogenici, quindi separando le due fasi si hanno meno problemi di accumulo degli acidi. In teoria, tuttavia, questa motivazione sembrerebbe illogica visto che basterebbe regolare il carico organico in ingresso ad un singolo stadio in modo da evitare l'accumulo di acidi. L'OLR scelto in questo modo non sarebbe inferiore rispetto a quello scelto per un sistema a doppio stadio.

Nella pratica, però, è stata osservata una maggiore affidabilità, almeno nelle prove di laboratorio effettuate in condizioni discontinue, ad esempio quelle di Pavan et al (1999a) dove si è messa a confronto una configurazione monostadio con una a doppio stadio, con reattori completamente miscelati e alimentati con scarti vegetali. La configurazione monostadio non è riuscita a sopportare i 3,3 kg VS/m³d mentre quella a doppio stadio, è rimasta stabile a 7 kg VS/m³d. Questa discrepanza può essere spiegata con il fatto che il valore dell'OLR varia nel tempo e nello spazio a causa dell'eterogeneità dei rifiuti e dell'alimentazione discontinua (4 volte al giorno). Quando si riesce a mantenere costante il valore dell'OLR le configurazioni monostadio sono di fatto altrettanto affidabili rispetto a quelle a doppio stadio anche per rifiuti altamente biodegradabili come rifiuti agro-industriali.

Le variazioni di OLR, anche se per brevi tempi, portano a dei sovraccarichi nei sistemi monostadio, sovraccarichi che invece vengono in qualche modo assorbiti dal primo stadio lasciando il secondo stadio con un OLR maggiormente stabile. L'assorbimento che si ha nel primo stadio è in qualche modo simile all'effetto che si ha nei reattori a pistone a secco, visto che la zona fermentativa all'ingresso del reattore evita alte concentrazioni di inibitori in tutta la restante parte. Rifiuti altamente biodegradabili possono essere trattati facilmente anche da configurazioni monostadio se questi sono attentamente miscelati ed alimentati con continuità. Infatti, come indicato da Edelman et al. (1999), l'assorbimento dei sovraccarichi fatto in un primo digestore è utile soprattutto per il trattamento dei rifiuti poveri di cellulosa, per i quali la metanogenesi è la fase limitante. Per la

LA DIGESTIONE ANAEROBICA

maggior parte dei rifiuti però è l'idrolisi della cellulosa ad essere limitante, per cui gli eventuali sovraccarichi non portano all'inibizione.

Quando l'inibizione, invece, è causata dall'eterogeneità della matrice trattata, più che da un sovraccarico, gli effetti sono dannosi allo stesso modo per le configurazioni monostadio che doppio stadio, fatto salvo per gli impianti provvisti di sistemi di ritenzione della biomassa, ad esempio sistemi a biomassa adesa.

In termini di resa del biogas la differenza tra le due configurazioni impiantistiche è minima.

Sistemi con ritenzione della biomassa

Per resistere ai sovraccarichi o alla presenza di sostanze inibenti, è auspicabile avere un'alta densità di microrganismi metanigeni. Ma questi sono caratterizzati da un metabolismo lento, tale da giustificare il ricorso a due soluzioni tecniche:

- Il primo metodo per aumentare la concentrazione dei batteri metanigeni nel secondo stadio è quello di slegare il tempo di ritenzione idraulica (HRT) dal tempo di residenza dei solidi (SRT). Di fatto i solidi che vengono trattenuti rappresentano biomassa attiva solo se si trattano rifiuti che lasciano non più del 5 -15 % del loro contenuto originale di solidi come solidi sospesi residui. Questo metodo sarà quindi più efficace solo per il trattamento di rifiuti altamente biodegradabili (Weiland, 1992; Madokoro et al, 1999). Un modo è quello di filtrare l'effluente del secondo stadio in uno separatore a membrane e reimmettere il flusso concentrato all'interno del reattore. L'intasamento delle membrane può essere evitato usando alte velocità trasversali ottenibili con l'iniezione di biogas.
- Il secondo metodo consiste invece nell'aumentare la concentrazione dei batteri col metabolismo più lento, inserendo all'interno del reattore del secondo stadio del materiale di supporto che consente alla biomassa di crescere sulla superficie aumentandone la densità e aumentando così l'età del fango. Il prerequisito di questo metodo è che la concentrazione di solidi sul materiale di supporto si mantenga bassa, serve quindi che i solidi sospesi in uscita dal primo stadio vengano essere rimossi.

I due processi industriali più noti che lavorano in doppio stadio sono il BTA e Biopercolat.

Come conseguenza della maggiore concentrazione di biomassa, questi sistemi hanno una resistenza maggiore alle sostanze inibenti. La possibilità di trattenere la biomassa più a lungo nel reattore consente di lavorare con OLR maggiori, dai 10 fino ai 15 kg VS/m³d, tuttavia si ha una riduzione della resa del biogas pari al 20 – 30 % a causa della rimozione del particolato inerte che si rende necessario in questi sistemi.

4.5.6 Impianti commerciali

Alcuni rivenditori commerciali hanno progettato una serie di digestori destinati al mercato globale. Nelle righe seguenti verrà fornita una panoramica sui sistemi esistenti e emergenti, con particolare attenzione verso quelli più commercializzati e maggiormente diffusi.

Sistemi monostadio a umido

I sistemi a umido, a singolo stadio sono stati progettati da diverse società in tutta Europa. Dato che questa configurazione era ampiamente diffusa nel trattamento delle acque fu una delle prime impiegate per la FORSU ed è ampiamente applicata anche agli scarti agro-industriali.

Waasa

Il sistema Waasa, sviluppato nel 1984, prende il nome dalla città finlandese nella quale fu inventato. Oggi si possono contare impianti di questo tipo in Europa (Finlandia, Svezia, Spagna, Francia, Olanda) oltre che in Giappone. In Italia, a Pinerolo, è presente un impianto Waasa, operante a una concentrazione di ST del 12%. Tale tecnologia viene utilizzata sia per la gestione di rifiuti solidi urbani, scarti della macellazione, scarti dell'industria di lavorazione del pesce e scarti vari dall'agroindustria, che per la co-digestione di rifiuti domestici e fanghi di depurazione.

Lo schema di processo prevede che la frazione organica del rifiuto urbano venga dapprima privata via separazione con magneti delle frazioni metalliche quindi frantumata, omogeneizzata e diluita in un pulper. La figura 4.8 riporta la schematizzazione del sistema, si parte da un pulper verticale che omogeneizza i rifiuti in ingresso e rimuove i detriti dalla superficie e la graniglia affondata sul fondo. Nel pulper avviene anche la pastorizzazione del substrato per un'ora a 70°C mediante iniezione di vapore. Il rifiuto è poi pompato alla precamera di una vasca di reazione agitata continuamente. La precamera, nella quale viene effettuato l'inoculo, dove, quindi, il rifiuto viene esposto ai microrganismi, ha anche la funzione di minimizzare l'abbassamento del pH.

LA DIGESTIONE ANAEROBICA

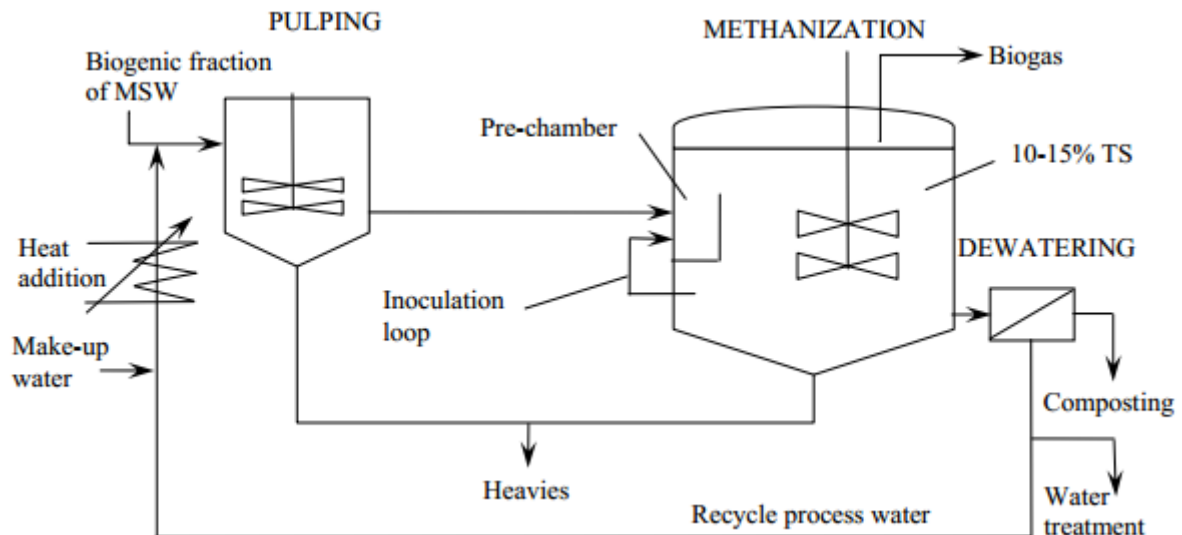


Figura 4.8 Schematizzazione del processo di digestione Waasa a singolo stadio

Il più grande impianto Waasa si trova a Groningen, Paesi Bassi, dove quattro serbatoi da 2740 m³ trattano 101.000 tonnellate di FORSU. Il sistema produce 0,10 – 0,15 m³ di biogas per kg di rifiuto. Questa resa, particolarmente alta, indica un'elevata degradabilità della matrice alimentate oltre che una buona efficienza del processo di digestione.

Tipicamente l'OLR per un sistema monostadio a umido è 4 – 8 kg VS/m³d. La temperatura di esercizio può essere in range mesofilo o termofilo.

Sistemi monostadio a secco

Nei sistemi a secco o ad alto contenuto di solidi, la matrice da digerire presenta un contenuto di ST compreso tra il 20 e il 40 %. La gestione di matrici di questo tipo richiede differenti pretrattamenti e dispositivi di trasferimento da una sezione all'altra (nastri trasportatori, viti e pompe speciali per i flussi ad alta viscosità). La ricerca (Farneti et al. 1999) ha indicato che le rese di produzione di biogas per sistemi a secco monostadio si dimostravano comparabili o superiori a quelle dei sistemi a umido. La vera difficoltà cui si va in contro, adottando un sistema a secco è la miscelazione e il pompaggio di flussi ad alto contenuto di solidi, piuttosto che il mantenimento delle reazioni biochimiche.

A causa dell'elevato tasso di carico e dell'alta viscosità del materiale da trattare il funzionamento dei sistemi a secco è del tipo a plug – flow.

Dranco

La OWS (Organic Waste Systems), istituita nel 1988 commercializza il sistema DRANCO (Dry Anaerobic Composting), del quale una schematizzazione è riportata in figura 4.9.

LA DIGESTIONE ANAEROBICA

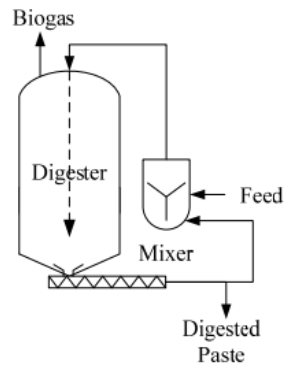


Figura 4.9 Rappresentazione schematica del sistema Dranco

Si tratta di un digestore a singolo stadio, ad alto contenuto di solidi che opera in condizioni termofile. L'alimentazione, introdotta dall'alto, si muove verso il basso lungo il fondo conico, dove una coclea rimuove il digestato. Una frazione di questo viene miscelata assieme all'alimentazione fresca per inocularla e far aumentare la sua temperatura. Il resto del digestato viene invece disidratato e pressato, e, poiché contiene solidi ancora non degradati, ammoniaca e biomassa attiva viene sottoposto a stabilizzazione aerobica.

Non vi è alcun sistema di miscelazione all'interno del digestore. De Baere (1999) riporta per il sistema Dranco una resa di produzione del Biogas compresa tra 0,103 e 0,147 m³/kg matrice umida. La compagnia riporta che la produzione di energia elettrica rientra invece tra 0,15 e 0,32 MWh per tonnellata di alimentazione.

La tecnologia Dranco, molto adottata in Germania, in Italia trova applicazione nell'impianto di Maccarese (Roma), avente capacità di trattamento autorizzata 40.000 t/anno.

Valorga

Il processo Valorga è stato sviluppato nel 1981 per il trattamento di rifiuti solidi organici. Può lavorare in condizioni mesofile o termofile, a seconda delle caratteristiche della sostanza organica alimentante o dell'economia di processo.

Il reattore monostadio opera in continuo con flusso a pistone. I reattori plug – flow tipicamente lavorano con miscelazione dovuta alla sola movimentazione del materiale lungo il reattore. Il Valorga invece utilizza anche biogas pressurizzato. Il reattore (figura 4.10) è costituito da un cilindro verticale esterno con una parete interna che si estende per circa $\frac{2}{3}$ del diametro del serbatoio.

LA DIGESTIONE ANAEROBICA

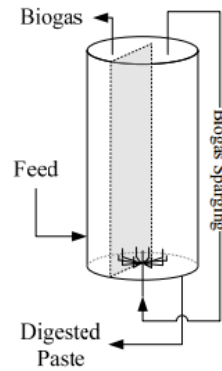


Figura 4.10 Rappresentazione schematica digestore Valorga.

Il materiale entra dal basso, su un lato della parete interna. Il biogas, le cui bolle servono come mezzo di miscelazione e di mantenimento in sospensione dei solidi, viene iniettato alla base del reattore. Il digestato viene invece tipicamente disidratato e compostato. Il Valorga è il sistema monostadio a secco più diffuso. Le rese di produzione del biogas sono comprese tra $0,22$ e $0,27 \text{ m}^3 / \text{Kg SV}$, le quali corrispondono a $0,80 - 0,16 \text{ m}^3 / \text{kg}$ di rifiuto umido. Il tempo di ritenzione idraulico è compreso tra 18 e 23 giorni, mentre la fase di stabilizzazione aerobica dura circa 2 settimane. Questo tipo di impianti sono operativi in Spagna, Francia, Germania, Italia, Svizzera e Paesi Bassi. In Italia l'unico impianto è quello di Bassano del Grappa (VI), costruito nel 2000, inizialmente operante con una co-digestione tra FORSU e fanghi di depurazione, ora tratta esclusivamente FORSU e in minima parte sfalci verdi.

Ecco lo schema dell'impianto, in figura 4.11 e alcuni dati, in tabella 4.7:

LA DIGESTIONE ANAEROBICA

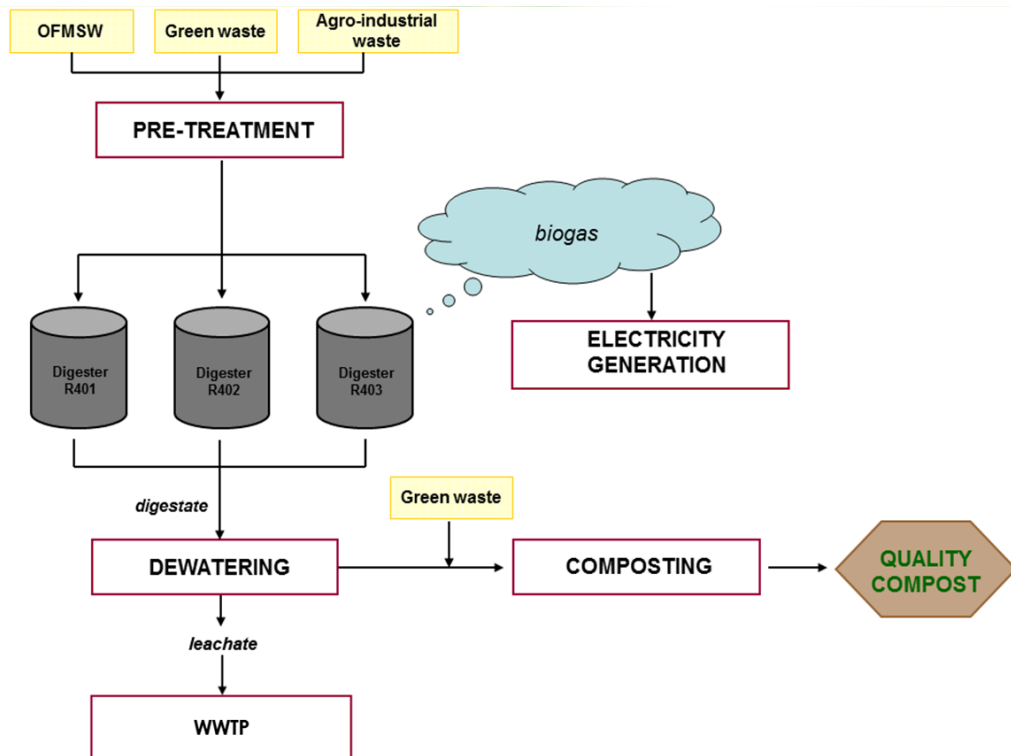


Figura 4.11 Schema impianto Bassano del Grappa. ETRA Spa.

Tabella 4.7 Dati operativi dell'impianto di Bassano del Grappa. ETRA Spa.

Total surface: 140,000 m²

→ Surface occupied by the AD plant: 40,000 m²

Waste treated (2013)	
OFMSW	37,553 tons/year
Green waste	5,732 tons/year
Agro-industrial waste	72 tons/year
Total	43,357 tons/year

Parameter	Value
Number of digesters	3
Volume of each digester	2,400 m ³
Hydraulic Retention Time (HRT)	35-36 days
Operational temperature	38°C
Total solids in the input mixture	29-33%
Total solids in the digestate	15-18%
Organic Loading Rate (OLR)	7.7 kg SV/(m ³ ·day)

Kompogas

A differenza degli altri due sistemi a secco descritti in precedenza, il Kompogas, come mostrato in figura 4.12, utilizza un reattore a pistone disposto orizzontalmente con rotori interni aventi la funzione di omogeneizzare il rifiuto e facilitare la fuoriuscita del biogas.

LA DIGESTIONE ANAEROBICA

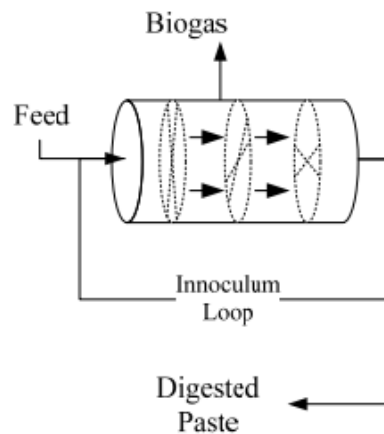


Figura 4.12 Rappresentazione schematica del sistema Kompogas.

Viene prefabbricato in due dimensioni, una in grado di trattare 16.500 tonnellate all'anno, l'altra 25.000. Una maggiore capacità può essere acquisita operando con più unità in parallelo. Inoltre la modularità e le misure compatte permettono ai digestori Kompogas di essere inseriti in un impianto già esistente. Il sistema opera con tempo di ritenzione di 15 – 20 giorni sotto condizioni termofile. La resa di produzione si aggira tra 0,11 e 0,13 m³ / kg di rifiuto umido. Oltre che con la FORSU può operare in maniera flessibile con sfalci verdi e scarti agro-industriali e zootecnici.

Bekon

Processo innovativo, che permette un basso dispendio di energia: si basa su un processo in batch, con alimentazione contemporanea del digestore con substrato e inoculo, dopo di che il processo di digestione avanza autonomamente fino al completo esaurimento del materiale organico di partenza senza alcun tipo di pretrattamento sul materiale in ingresso. Non necessita di agitazione né di pompe. Il processo avviene a temperature attorno ai 37°C. Presenti impianti in Germania, ma anche in Italia, Cesena. Il ciclo di digestione dura da 4 a 5 settimane. Lo schema è illustrato nella figura 4.13 sottostante:

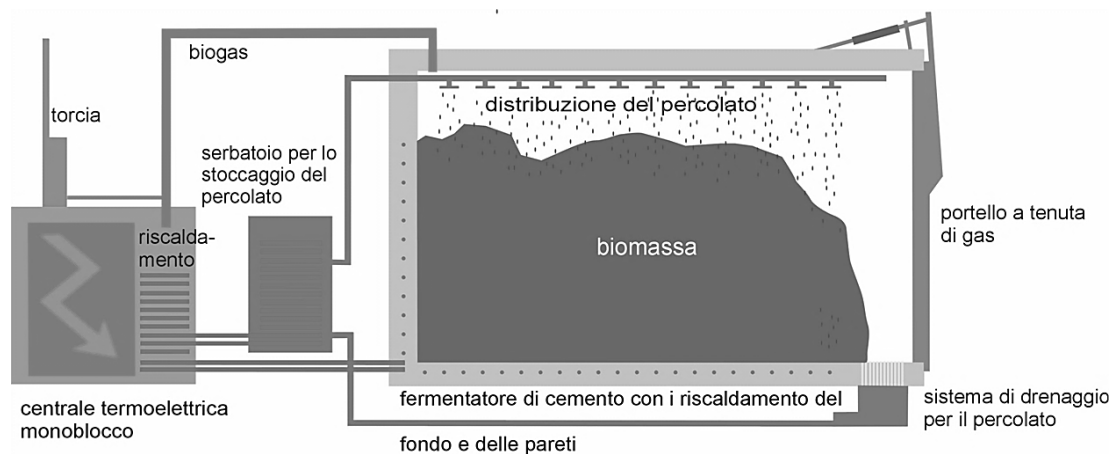


Figura 4.13 Schema del processo Bekon

Sistemi multi – stadio

BTA

Inventato in Germania e applicato (tramite società di licenza diverse) in tutta l'Europa occidentale oltre che in Canada e in Giappone, il sistema BTA, tra le tecnologie meno recenti, è una di quelle che hanno avuto più successo in termini di numero di digestori operativi esistenti. Per piccole potenzialità sono stati installati anche soluzioni monostadio ma la maggior parte dei digestori BTA sono multi - stadio e di grandi dimensioni, con capacità dell'ordine delle 100.000 t/anno. Questo sistema utilizza un idrociclone o un pulper simile a quello impiegato nel sistema Waasa. Il rifiuto macerato passa attraverso un'unità di separazione solido/liquido dalla quale il percolato è inviato direttamente a metanogenesi. Il solido estratto viene invece miscelato con acqua di processo e inviato ad un reattore di idrolisi con tempo di permanenza di 4 giorni. L'HRT del metanizzatore è invece in media di 2 giorni. Impianti aventi una capacità inferiore alle 100.000 t/y spesso utilizzano il pulper come serbatoio per l'idrolisi. Un diagramma del processo è riportato in figura 4.14.

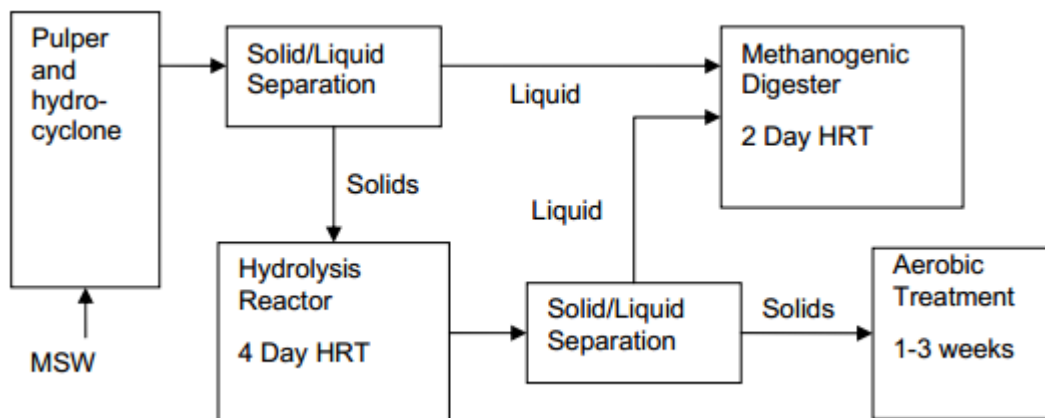


Figura 4.14 Diagramma del processo multistadio BTA

In Italia abbiamo tre impianti BTA, a Cà del Bue (VR), tra i primi a essere realizzati (1998) che tratta 150.000 t/anno tra FORSU e FO, quello di Villacidro (VS), 55.000 t/anno FORSU e fanghi, e quello di Castelleone (CR), con capacità autorizzata di 100.000 t/a (FORSU, fanghi e scarti agroindustriali).

Linde-KCA-Dresden GmbH

Linde è una tecnologia che propone processi wet, che possono essere ad uno o due stadi e operare in termofilia o mesofilia, mentre i processi dry possono essere solo a singolo stadio. Linde tratta per lo più FORSU in co-digestione con altre matrici, prevalentemente scarti agro-industriali.

Il sistema a secco è in grado di gestire matrici con solidi totali compresi tra il 15 e il 45 %, genera circa 0,10 m³ di biogas per kg di rifiuto umido trattato.

LA DIGESTIONE ANAEROBICA

In Italia l'impianto che adotta la tecnologia Linde è quello di Camposanpiero (PD), che può trattare fino a 53.500 t/anno di FORSU e fanghi da depurazione; è un impianto a due stadi (la fase idrolitica è separata da quella metanogenica) che opera in condizioni termofile, con un tenore di sostanza secca all'interno del digestore del 5% e un tempo di ritenzione compreso tra 17 e 20 giorni.

WEHRLE Umwelt GmbH (Biopercolat)

Il processo Biopercolat, rappresentato nella figura 4.15, è un processo dry – wet multi – stadio.

Il processo Biopercolat è costituito da un primo stadio di idrolisi in condizioni micro-aerobiche a secco, con percolazione dell'acqua di processo derivante dal secondo stadio, il quale viene alimentato dal solo liquido di percolazione, ed è costituito da un filtro percolatore ad asse orizzontale.

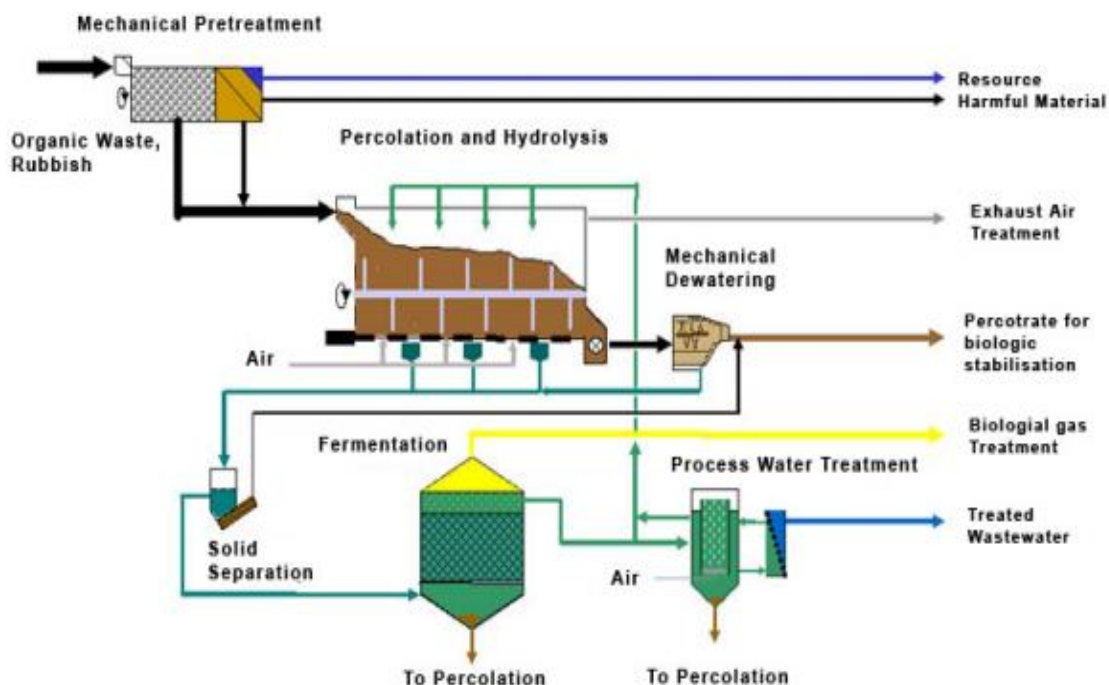


Figura 4.15 Schematizzazione processo BIOPERCOLAT

L'acqua di processo viene continuamente fatta percolare attraverso il reattore di idrolisi mediante un canale orizzontale rotante. La fermentazione anaerobica avviene invece, a temperatura mesofila, in un filtro a pistone riempito con materiale di supporto.

Come tutti i processi multi stadio il vantaggio principale è quello di potere operare con OLR più elevati rispetto al monostadio, tuttavia, a causa dei numerosi pretrattamenti, si verifica una riduzione del particolato biodegradabile da inviare al secondo stadio dovuta alle inevitabili perdite lungo l'impianto, la quale comporta una produzione di biogas inferiore anche del 20% rispetto alle previsioni degli altri processi.

LA DIGESTIONE ANAEROBICA

Distribuzione degli impianti di digestione anaerobica in Europa

Non è un caso che molti dei brevetti commerciali di digestori siano stati ideati e messi a punto in Germania. Come si nota dal grafico in figura 4.16, la Germania è di gran lunga la nazione con la maggior capacità di trattamento installata, grazie alla capillare rete di impianti di piccola taglia. L'Italia si posiziona al secondo posto, segno che il settore, già abbastanza sviluppato, ha le potenzialità per poter crescere ulteriormente.

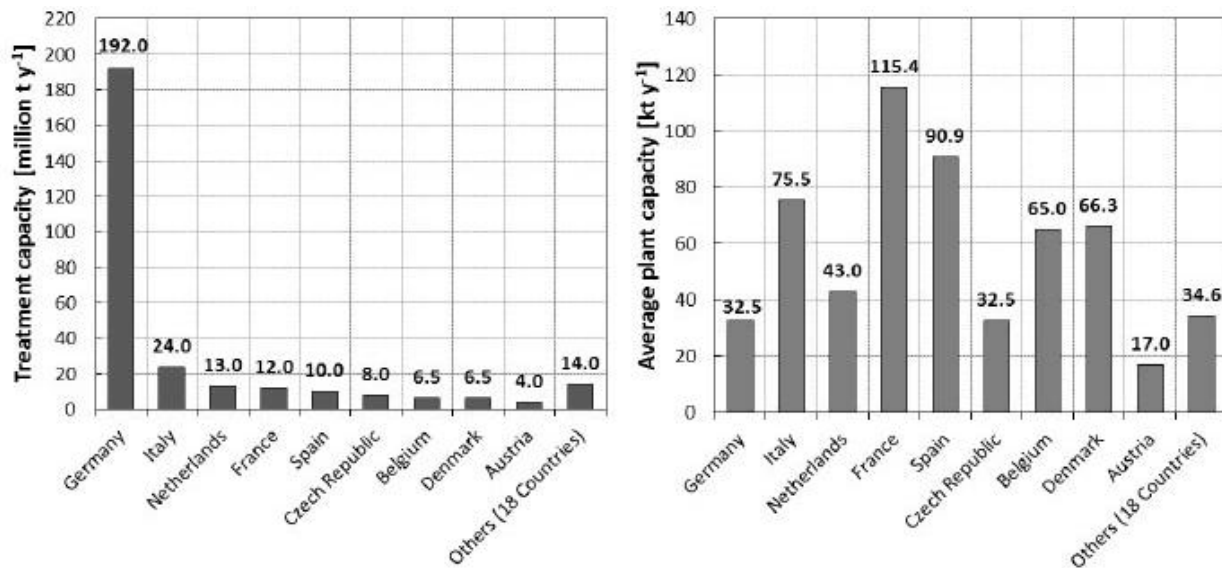


Figura 4.16 Distribuzione dei digestori in Europa (Capacità totale di trattamento e capacità media di trattamento). Anno 2011

4.5.7 Esempio di impianto reale: FORSU

Dunque l'unico impianto di digestione anaerobica della FORSU operativo in Sardegna utilizza la tecnologia BTA. Concepito per il trattamento di 40.000 t/y di FORSU e 15.000 t/y di fanghi è ubicato a Villacidro, a circa 50 km da Cagliari.

L'impianto confina con una discarica, dove vengono smaltiti la frazione leggera/pesante ed il sopravaglio e con un impianto per il trattamento delle acque. L'integrazione con quest'ultimo permette di utilizzare un digestore già esistente come idrolizzatore, un gasometro, due cogeneratori e di scambiare flussi fra i due impianti, con risparmi nei costi di investimento e funzionamento. L'impianto, il cui schema è presentato in figura 4.17, può essere suddiviso in sei aree; ricezione, pre-trattamento a secco, pre-trattamento ad umido, digestione, utilizzo del biogas e maturazione aerobica del compost.

Il pretrattamento è in funzione 300 giorni/anno per 6 h/giorno, mentre le sezioni biologica e di cogenerazione sono in funzione 360 giorni/anno per 24 h/giorno. I camion scaricano i rifiuti in una

LA DIGESTIONE ANAEROBICA

fossa, una benna a polipo li carica in una tramoggia, i sacchi sono aperti ed i rifiuti sono vagliati in un vaglio a tamburo. Il ferro è separato mediante separatori magnetici. Il sopravaglio è scaricato in container, mentre il sottovaglio (<100-150 mm) viene trasportato al pretrattamento ad umido. Tre BTA Waste Pulper da 32 m³ producono una sospensione organica mescolando e sfibrando il materiale organico biodegradabile con acqua di processo dell'impianto.

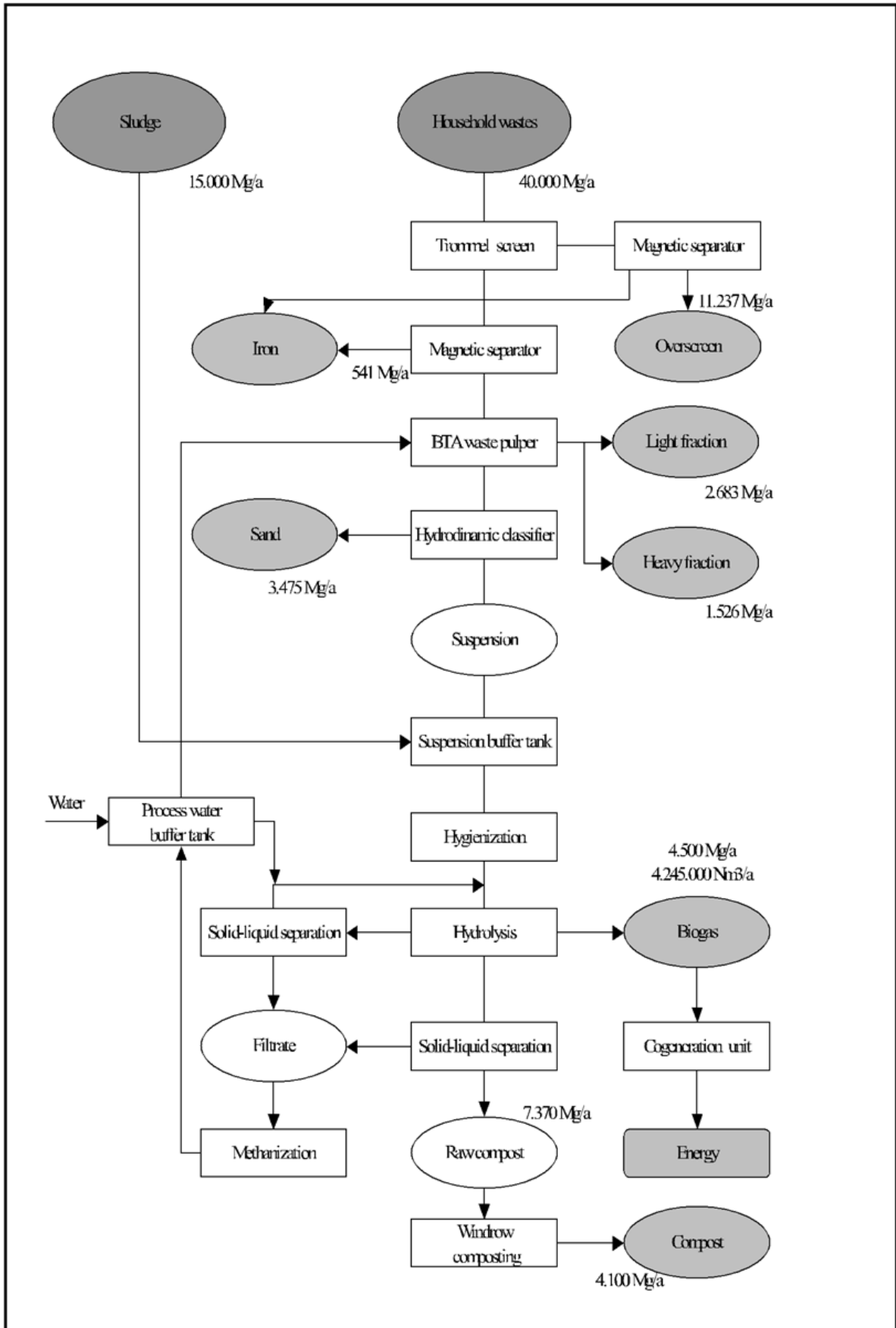


Figura 4.17 Schema dell'impianto di Villacidro della Villaservice Spa.

LA DIGESTIONE ANAEROBICA

La sospensione viene estratta dal BTA Waste Pulper attraverso un vaglio. I materiali inquinanti sono dunque rimossi automaticamente da un rastrello (frazione leggera) e da un sistema a doppia valvola (frazione pesante). La sabbia ed altri inerti fini vengono separati dalla sospensione successivamente con due sistemi idrodinamici di rimozione sabbia (BTA Grit Removal System). La sospensione è igienizzata e quindi pompata alla sezione di digestione. I solidi sono idrolizzati in un reattore di idrolisi, trasformando i solidi organici in sostanze che possono essere metanizzate facilmente.

Il liquido contenente la sostanza organica solubile è trasformato in biogas all'interno di un metanizzatore. Tre centrifughe sono utilizzate per separare il filtrato dai solidi non idrolizzati, ottenendo il compost anaerobico.

La tabella 4.8 relativa all'anno 2012 ci dà un'indicazione più precisa sui rifiuti trattati e sugli scarti del processo.

Tabella 4.8 Rifiuti trattati nell'impianto e digerato in uscita

Impianto	Scarto alimentare e da raccolta comunale (CER 200108)	Scarto verde da raccolta comunale (CER 200201)	Altri rifiuti da raccolta comunale	Flussi da privati	Quantità alla digestione	Digerato prodotto	Digerato a compostaggio	digerato a discarica	Scarti avviati in discarica
Impianto Villacidro	34.053,94	0,46	8,26	54,72	34.117,38	7.636,76	4.535,03	3.101,74	8.261,73

4.5.8 Esempio di impianto reale: Siero (Cheese Whey)

L'impianto di Lake Turtle (Wisconsin) gestito dalla GreenWhey Energy è l'unico impianto privato degli USA che lavora con reflui industriali, in questo caso i reflui di alcune delle aziende casearie dello stato. La produzione di biogas permette di ricavare sufficiente energia per soddisfare i fabbisogni di 3000 utenze domestiche mentre il calore prodotto è sfruttato da due industrie casearie limitrofe. Il recente investimento fatto, 28,5 milioni di dollari, ha permesso di realizzare nel 2013 un impianto in grado di trattare 1,9 milioni di litri l'anno di reflui (non solo siero ma anche acque di processo e latte) con una capacità energetica di 3.2 MW.

In figura 4.18 è rappresentato lo schema di processo dell'impianto statunitense.

LA DIGESTIONE ANAEROBICA

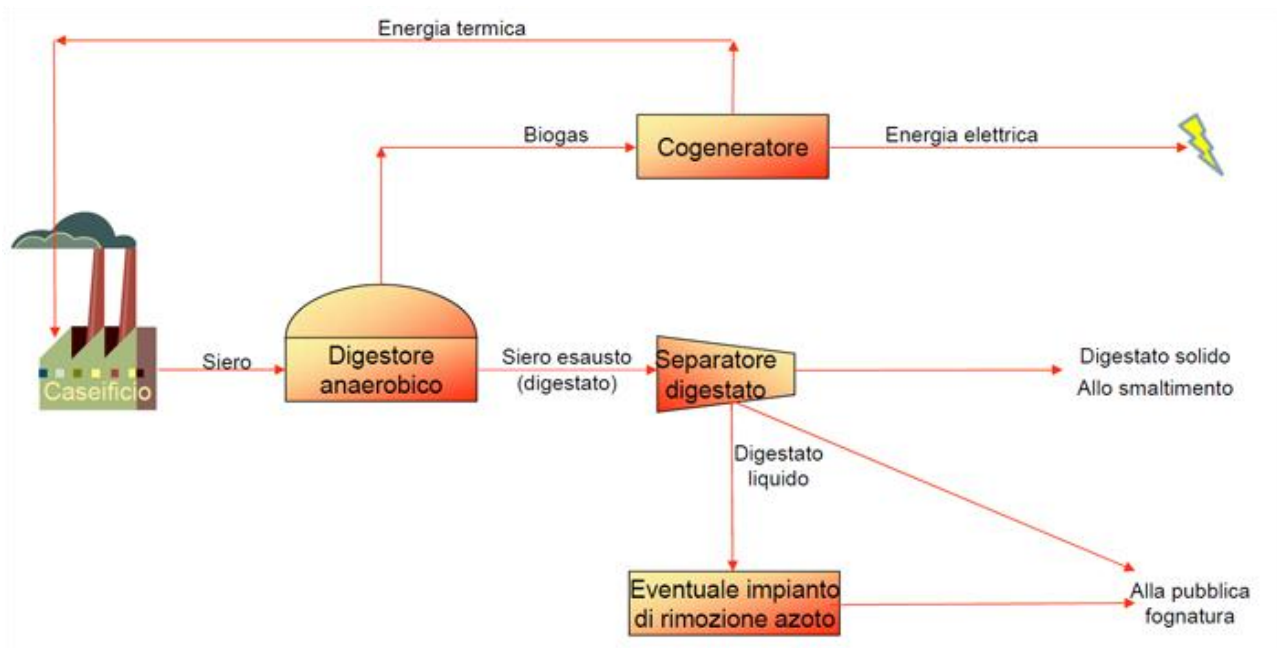


Figura 4.18 Schema dell'impianto di Lake Turtle (WI) della GreenWhey Energy

Ma l'interesse verso l'applicazione della digestione anaerobica ai reflui caseari sta prendendo piede anche in Italia, come dimostra l'interesse di alcune case che forniscono impianti di biogas "chiavi in mano" alle aziende agro-industriali. Una di queste, la RWL Water Italia S.r.l., ha condotto alcune prove pilota, la figura 4.19 mostra una foto dell'impianto, avvalorando il progetto con alcuni dati sul rendimento del processo, riportati nella tabella 4.9:

Tabella 4.9 Rendimenti del processo, secondo le prove pilota della RWL Water Italia S.r.l.

Quantità siero	50 ton/d
Tenore di secco medio	5.2 %
Produzione unitaria metano	15.8 Nm ³ /ton
Produzione metano	788 Nm ³ /d
Metano/biogas	75 %
Produzione biogas	1050 Nm ³ /d
Produzione energia elettrica	130 kWh
Produzione energia termica	126000 kcal/h

Digerendo anaerobicamente 50 ton/giorno di siero sarebbe quindi possibile produrre quasi 3120 kW giornalieri di energia elettrica e circa 3 milioni di kcal di energia termica.



Figura 4.19 Visione d'insieme dell'impianto pilota della RWL Water Italia S.r.l.

4.6 Biogas

Nella tabella 4.10 è riportata la composizione media di un biogas prodotto da un impianto di digestione anaerobica.

Tabella 4.10 Composizione media biogas da digestione anaerobica

<i>substances</i>	Symbol	<i>percentage</i>
<i>Methane</i>	CH ₄	50 – 70
<i>Carbon dioxide</i>	CO ₂	30 – 40
<i>Hydrogen</i>	H ₂	5 – 10
<i>Nitrogen</i>	N ₂	1 – 2
<i>Water vapour</i>	H ₂ O	0,3
<i>Hydrogen Sulphide</i>	H ₂ S	<i>Traces to > 1000 ppm</i>
source: Yadav & Hesse		

La presenza predominante del metano rende il biogas appetibile ai fini energetici e termici.

LA DIGESTIONE ANAEROBICA

Il metano è un idrocarburo semplice (alcano) formato da un atomo di carbonio e 4 di idrogeno.

Si trova in natura sotto forma di gas. La maggior parte del metano viene ottenuta per estrazione da giacimenti sotterranei, dove spesso è abbinato ad altri idrocarburi, come il petrolio. Il metano è un gas serra presente nell'atmosfera terrestre in concentrazioni molto inferiori a quelle della CO₂ ma con un potenziale di riscaldamento globale ben 21 volte superiore.

Fu scoperto nel 1778 da Volta, che lo chiamò gas di palude, non a caso le principali fonti di emissione di metano nell'atmosfera sono:

- decomposizione di rifiuti solidi urbani nelle discariche;
- fonti naturali (paludi): 23%;
- estrazione da combustibili fossili: 20%;
- processo di digestione degli animali (bestiame): 17%;
- batteri trovati nelle risaie: 12%;
- riscaldamento o digestione anaerobica delle biomasse.

Dalla tabella 4.11 si evince come il biogas presenti caratteristiche intermedie tra il gas di città, derivato dal carbone, e il gas naturale. Il suo potere energetico deriva dalla presenza del metano.

Tabella 4.11 Confronto tra biogas, gas naturale e gas di città

Parameter	Unit	Natural Gas	Town Gas	Biogas (60% CH ₄ , 38% CO ₂ , 2% Other)
Calorific value (lower)	MJ/m ³	36.14	16.1	21.48
Density	kg/m ³	0.82	0.51	1.21
Wobbe index (lower)	MJ/m ³	39.9	22.5	19.5
Max. ignition velocity	m/s	0.39	0.70	0.25
Theor. air requirement	m ³ air/ m ³ gas	9.53	3.83	5.71
Max. CO ₂ -conc. in stack gas	vol%	11.9	13.1	17.8
Dew point	°C	59	60	60-160

Vediamo ora le opzioni attualmente disponibili per l'utilizzazione del biogas in impianto.

LA DIGESTIONE ANAEROBICA

- Produzione di calore
 - Gas per alimentare stufe radianti
 - Bruciatori
 - Caldaie a gas
- Generazione di energia elettrica
 - Motori a gas
 - Turbine a gas
 - Fuel cells
- Generazione combinata di energia e calore (CHP: combined heat and power)
 - Unità CHP
- Generazione di luce
 - Lampade a gas
- Auto-trazione
 - Trattori e altri mezzi da lavoro

4.6.1 Produzione di calore: caldaie

Le caldaie generalmente non richiedono elevati standard qualitativi. La concentrazione dell' H_2S deve essere però inferiore ai 1.000 ppm per consentire di mantenere il punto di condensa a circa 150 °C.

In Italia, soltanto pochi impianti di biogas producono esclusivamente calore attraverso la combustione in caldaia. Fare a meno della produzione elettrica significa rinunciare all'importante beneficio economico che deriva dalla cessione in rete dell'elettricità prodotta, allungando così i tempi di ritorno dell'investimento.

Si tratta di una scelta impiantistica che è stata adottata da alcuni grandi caseifici, in cui alla disponibilità di reflui zootecnici si accompagna la richiesta di grandi quantità di calore per la produzione casearia.

4.6.2 Generazione di energia elettrica

Come detto, salvo poche eccezioni, negli impianti l'utilizzo del biogas per la produzione di energia elettrica è una scelta obbligata. Questo soprattutto in relazione agli incentivi statali.

LA DIGESTIONE ANAEROBICA

Secondo quanto previsto dal DM 6 luglio 2012, l'elettricità prodotta da impianti alimentati a biogas, entrati in esercizio in data successiva al 1° gennaio 2013, ha diritto a beneficiare del meccanismo incentivante della Tariffa onnicomprensiva o della Tariffa incentivante.

Per gli impianti alimentati a biomassa, biogas e bioliquidi sostenibili sono inoltre previste diverse premialità aggiuntive alle tariffe.

Per gli impianti a biogas (operanti in cogenerazione o per la sola produzione di energia elettrica), di potenza non superiore ai 200 kW, è possibile fare richiesta del servizio di Scambio sul posto, in alternativa alla Tariffa onnicomprensiva.

La Tariffa onnicomprensiva

Hanno diritto alla Tariffa onnicomprensiva gli impianti a biogas di taglia non superiore a 1 MW. La Tariffa onnicomprensiva consiste nel riconoscimento di una tariffa incentivante per ogni KWh di elettricità netta prodotto dall'impianto a biogas e immesso nella rete elettrica. L'incentivo viene corrisposto per un periodo di 20 anni.

La Tariffa incentivante

Hanno diritto alla Tariffa incentivante gli impianti a biogas di taglia superiore a 1 MW e quelli di potenza non superiore a 1 MW che non optano per la Tariffa onnicomprensiva.

La Tariffa incentivante corrisponde all'incentivo "puro", e viene calcolata a partire dalla Tariffa incentivante base (che corrisponde alla Tariffa onnicomprensiva), dalla quale si scorpora il prezzo zonale orario dell'energia. L'incentivo viene corrisposto per un periodo di 20 anni.

Lo Scambio sul posto

Gli impianti a biogas (operanti in cogenerazione o per la sola produzione di energia elettrica) fino a 200 kW di potenza possono, in alternativa alla Tariffa onnicomprensiva, richiedere il servizio di Scambio sul posto.

“Il servizio di Scambio sul posto”, secondo la definizione dell'AEEG, “consiste nel realizzare una particolare forma di autoconsumo in sito, consentendo che l'energia elettrica prodotta e immessa in rete possa essere prelevata e consumata in un momento differente da quello nel quale avviene la produzione [...]”

Dalla tabella 4.12 estratta dall'allegato al D.M. 6 luglio 2012 si nota come l'incentivo decresca all'aumentare della taglia dell'impianto.

LA DIGESTIONE ANAEROBICA

Tabella 4.12 Incentivi per la vendita di biogas da digestori anaerobici. DM 6 Luglio 2012

Fonte rinnovabile	Tipologia	Potenza kW	Cr
			€/kW
Biogas	a) prodotti di origine biologica	1 < P ≤ 300	5.500
		300 < P ≤ 1000	4.000
		1000 < P ≤ 5000	3.000
		P > 5000	2.700
	b) sottoprodotti di origine biologica di cui alla Tabella 1-A; d) rifiuti non provenienti da raccolta differenziata diversi da quelli di cui alla lettera c)	1 < P ≤ 300	5.700
		300 < P ≤ 1000	4.300
		1000 < P ≤ 5000	3.000
		P > 5000	2.700
	c) rifiuti per i quali la frazione biodegradabile è determinata forfettariamente con le modalità di cui all'allegato 2	1 < P ≤ 1000	6.100
		1000 < P ≤ 5000	4.000
		P > 5000	3.600

4.6.3 Cogenerazione

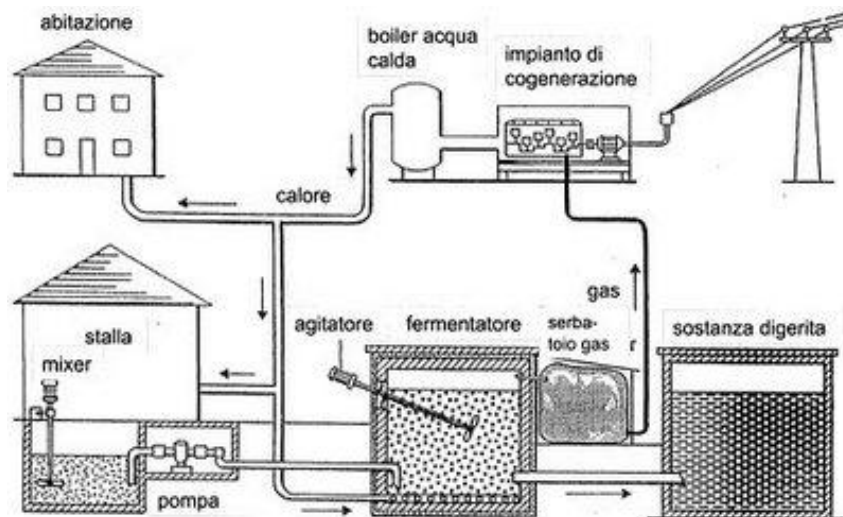


Figura 4.20 Esempio di impianto di co-generazione a servizio di abitazione e stalla

La configurazione più comune di un cogeneratore prevede l'integrazione tra un motore, collegato a un generatore elettrico, e un sistema di recupero del calore in modo da innalzare il rendimento complessivo fino all'80-90%. In figura 4.20 è proposto un sistema di co-generazione in grado di fornire calore un'abitazione e una stalla immettendo anche energia elettrica nella rete. In figura 4.22 sono raffigurati un motore per co-generazione e una tipica configurazione impiantistica completa installabile in container.

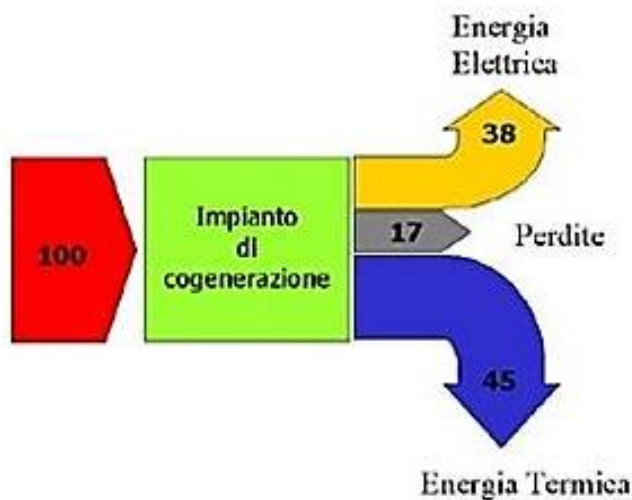
Gli schemi in figura 4.21 il raffronto tra cogenerazione e generazione separata.

Nella cogenerazione da 100 unità di combustibile si ricavano 38 di elettricità e 45 di calore utile, mentre le perdite sono di 17 unità.

LA DIGESTIONE ANAEROBICA

Per ricavare la stessa quantità di calore ed elettricità a partire da due impianti separati invece di 100 unità di combustibile ne occorrerebbero 148 (53+95) per via delle elevate perdite del sistema di generazione di energia elettrica (57 unità). La cogenerazione, quindi, assicura in questo caso un risparmio di combustibile pari al 33% rispetto alla produzione separata di energia termica ed elettrica.

PRODUZIONE IN COGENERAZIONE



PRODUZIONE SEPARATA

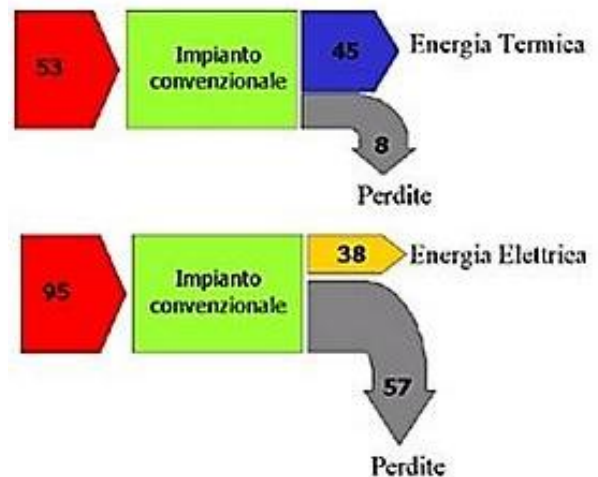


Figura 4.21 Confronto tra co-generazione e produzione separata di calore ed elettricità

Per la cogenerazione è possibile utilizzare in alternativa al motore anche le turbine o le celle a combustibile.

L'utilizzo del biogas in una unità CHP richiede un trattamento di raffinazione e rimozione delle sostanze indesiderate in grado di causare fenomeni di corrosione.



Figura 4.22 Schema e immagine di un sistema e di un motore per la co-generazione

4.7 Post-Trattamenti del biogas

4.7.1 Cleaning

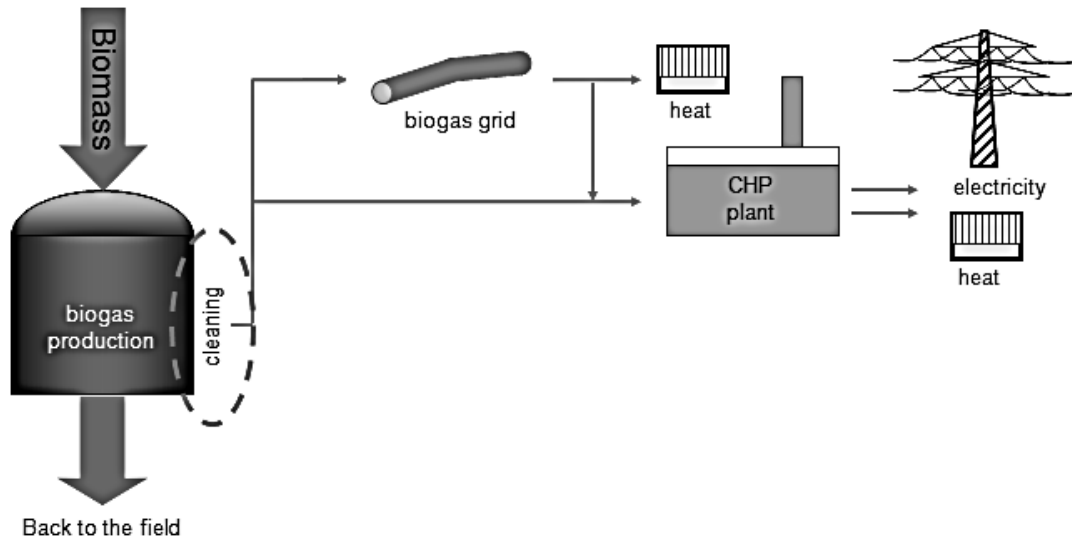


Figura 4.23 Schema del cleaning del biogas prima della co-generazione

La sezione di *cleaning* del biogas si articola in due step imprescindibili, dopo i quali potrà essere inviato al sistema di co-generazione, come rappresentato in figura 4.23:

- Desolfurazione
 - Chimica
 - Biologica
 - Adsorbitiva
- Deumidificazione
 - Raffreddamento
 - Assorbimento

4.7.1.1 Desolfurazione

La desolfurazione è richiesta in quanto, dallo S contenuto nel substrato in ingresso al digestore deriva la presenza di H_2S nel biogas (in concentrazioni spesso oltre i 1000 ppm) che in fase di combustione dà origine a SO_2 e H_2SO_4 altamente corrosivi.

Rimozione biologica

Reduction of the H_2S -content in the biogas to under 100 ppm

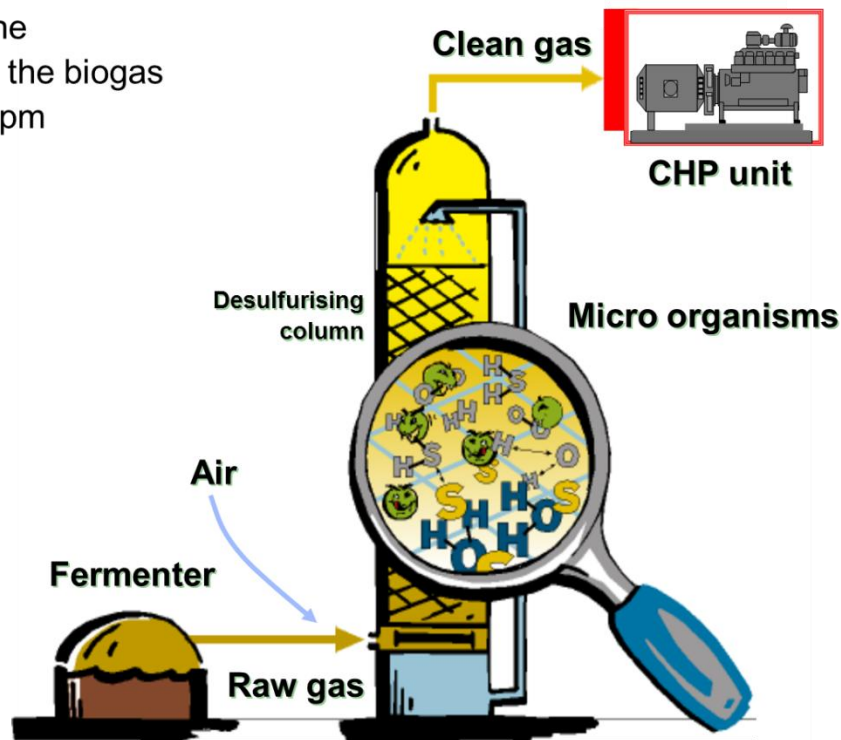


Figura 4.24 Schema della colonna di desolforazione

Le reazioni biologiche come sappiamo avvengono nella fase liquida, per questo il primo passo è l'adsorbimento dell' H_2S in acqua o soluzione alcalina di sodio o potassio. Quindi avviene l'ossidazione biologica, da parte dei Thiobacilli, dell' H_2S a zolfo elementare che infine viene rimosso. La concentrazione dell' H_2S può essere abbattuta del 95 % fino a meno di 50 ppm.

La reazione richiede la presenza di ossigeno, quindi è richiesta l'immissione di aria nella colonna di desolforazione. Periodicamente verrà immessa acqua per rimuovere lo zolfo ossidato. Lo schema della colonna di desolforazione biologica è rappresentato in figura 4.24.

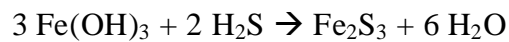
La soluzione ideale dal punto di vista dell'efficienza sarebbe quella di separare la fase di assorbimento nel liquido con colonna di lavaggio dall'ossidazione biologica, in apposito reattore.

Per gli impianti di dimensioni ridotte una soluzione più semplice e economica dal punto di vista impiantistico è rappresentata dall'immissione di piccoli volumi d'aria nella parte superiore del digestore facendo avvenire l'ossidazione direttamente nel digestore, rimuovendo poi lo zolfo con il digestato stesso.

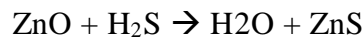
LA DIGESTIONE ANAEROBICA

Rimozione chimica

L'ossidazione chimica dell' H_2S può avvenire in presenza di Fe^{+3} (idrossido di ferro):



Oppure Zn^{+2} (ossido di zinco):



Può essere realizzata tramite aggiunta di pellet di zinco o idrossido di ferro direttamente nel digestore, in questo modo si riesce a ridurre direttamente la concentrazione di prima che entri nel flusso gassoso.

Meno adottata è la scelta di un reattore di adsorbimento alimentato con $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Adsorbimento

Realizzato tramite reattore riempito con carbone attivo precedentemente impregnato con carbonato di potassio. Lo svantaggio sta nel fatto che il carbone attivo saturo non può essere rigenerato e va smaltito.

Un altro trattamento può riguardare la rimozione dei silossani, che darebbero origine a SiO_2 .

Il Biossido di Silicio si accumula sulle superfici calde dei pistoni, sulle valvole, sulle testate e sulle canne (nel tratto di corsa) con sporcamiento ed incrostazioni dure delle testate motori e delle valvole di aspirazione/scarico nonché delle sedi valvole. Con l'installazione del sistema di purificazione, gli interventi di manutenzione legati alla sostituzione di tutte le parti del motore (testate, candele e valvole) compromesse dalle incrostazioni di silice (SiO_2), a parità di produzione elettrica annua, vengono dimezzati rispetto a quelli richiesti dal motore alimentato da biogas non trattato, con conseguente abbattimento dei costi di manutenzione e aumento di produttività delle macchine cogenerative.

4.7.1.2 *Rimozione umidità*

Raffreddamento

Il gas viene raffreddato in scambiatori di calore in modo che il vapore acqueo condensi, è possibile ottenere lo stesso risultato senza ridurre le temperature lavorando a pressioni maggiori.

LA DIGESTIONE ANAEROBICA

Assorbimento

Il gas viene fatto passare attraverso un reattore riempito con carbone attivo. Si riesce a ridurre l'umidità del biogas fino a $0.1 - 0.01 \text{ g/Nm}^3$. Il carbone attivo viene poi rigenerato riscaldandolo o agendo sulla pressione.

4.7.2 *Upgrading*

L'upgrading del biogas a bio-metano permette degli utilizzi alternativi alla cogenerazione diretta in impianto. La figura 4.25 mostra diverse alternative, l'immissione nella rete del gas o l'utilizzo come combustibile per veicoli.

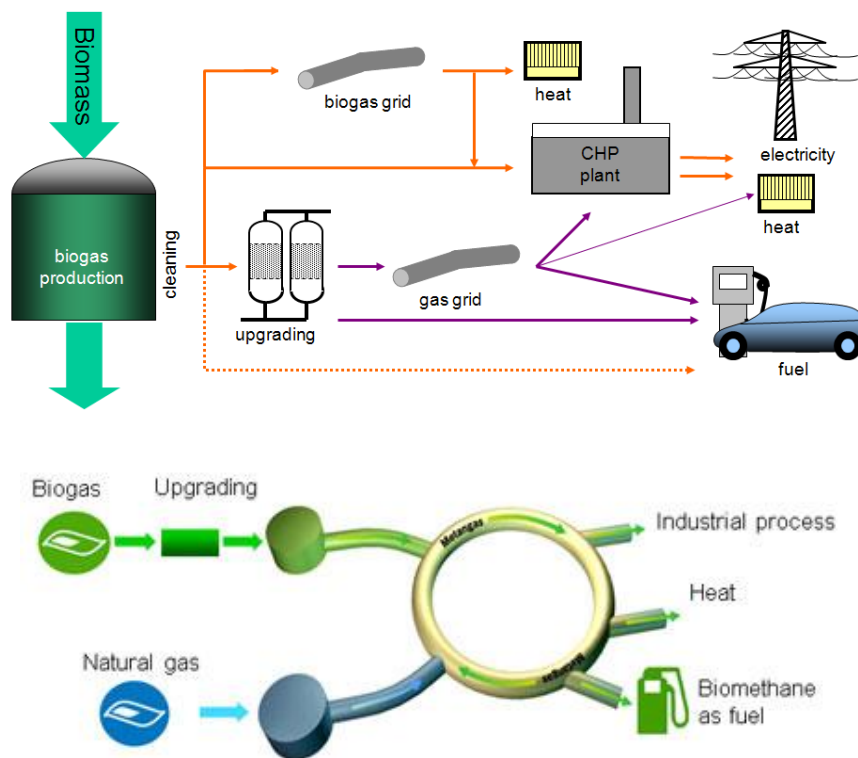


Figura 4.25 Possibili utilizzi del biometano derivante dall'upgrading del biogas

Questo è possibile solo se il gas rispetta i valori limite per i parametri riportati in tabella 4.13

Tabella 4.13 Valori limite Biometano

Comparison of the composition of biogas, biomethane and natural gas [11]

Component	Biogas	Biomethane	Natural gas
	Content		
Methane	45–70%	94–99,9%	93–98%
Carbon Dioxide	25–40%	0,1–4%	1%
Nitrogen	<3%	<3%	1%
Oxygen	<2%	<1%	-
Hydrogen	Traces	traces	-
Hydrogen Sulfide	<10 ppm	<10 ppm	-
Ammonia	Traces	traces	-
Ethane	-	-	<3%
Propane	-	-	<2%
Siloxanes	Traces	-	-

Solitamente con l’upgrading si raggiungono percentuali di metano del 97%.

Dopo i trattamenti di desolfurazione e rimozione vapore acqueo le due componenti principali del flusso gassoso restano metano e anidride carbonica che andranno dunque separate.

La figura 4.26 rappresenta le alternative disponibili per la separazione della CO₂.

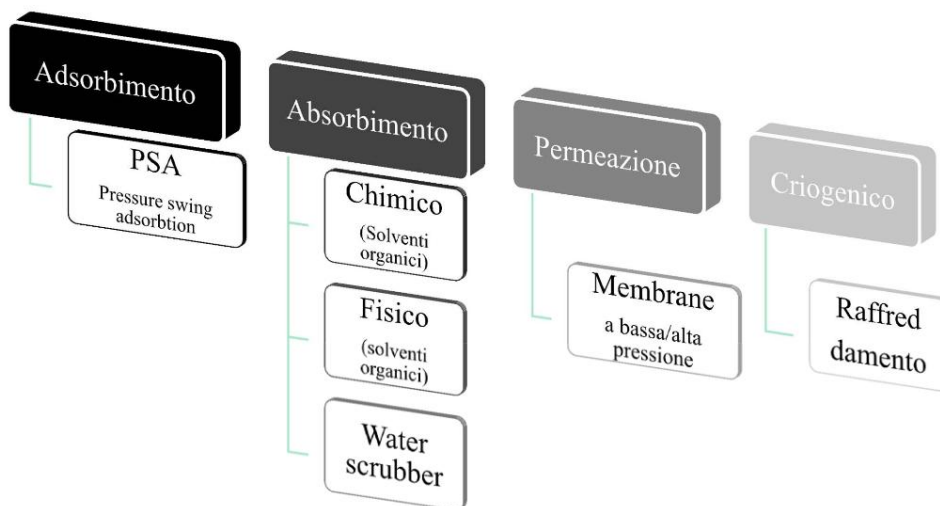


Figura 4.26 Tecniche di separazione della CO₂.

PSA- Pressure swing adsorbtion

Processo a secco che propone adsorbimento della CO₂ a pressioni variabili (fino a 8-10 bar) e garantisce una concentrazione finale non inferiore al 96% di metano. Il requisito principale

LA DIGESTIONE ANAEROBICA

perché questa tecnologia sia praticabile è quella di disporre di un adsorbente adeguato, che deve essere selettivo a uno dei due componenti della miscela CO_2/CH_4 , ma senza che l'affinità al componente selezionato sia troppo alta perché, in questo caso, la rigenerazione del sorbente sarebbe compromessa. Possono essere usati: carbone attivo, zeoliti, setacci molecolari, sfruttando la diversa dimensione molecolare, CH_4 3.8 Å e CO_2 3.4 Å, vengono separate con un adsorbente con porosità di 3.7 Å. L'adsorbimento avviene in genere a 7-10 bar, il desorbimento a 2-4 bar.

La tecnologia PSA (Pressure Swing Adsorption), ha guadagnato interesse per il basso consumo energetico e bassi costi di investimento. Lo schema è riportato in figura 4.27.

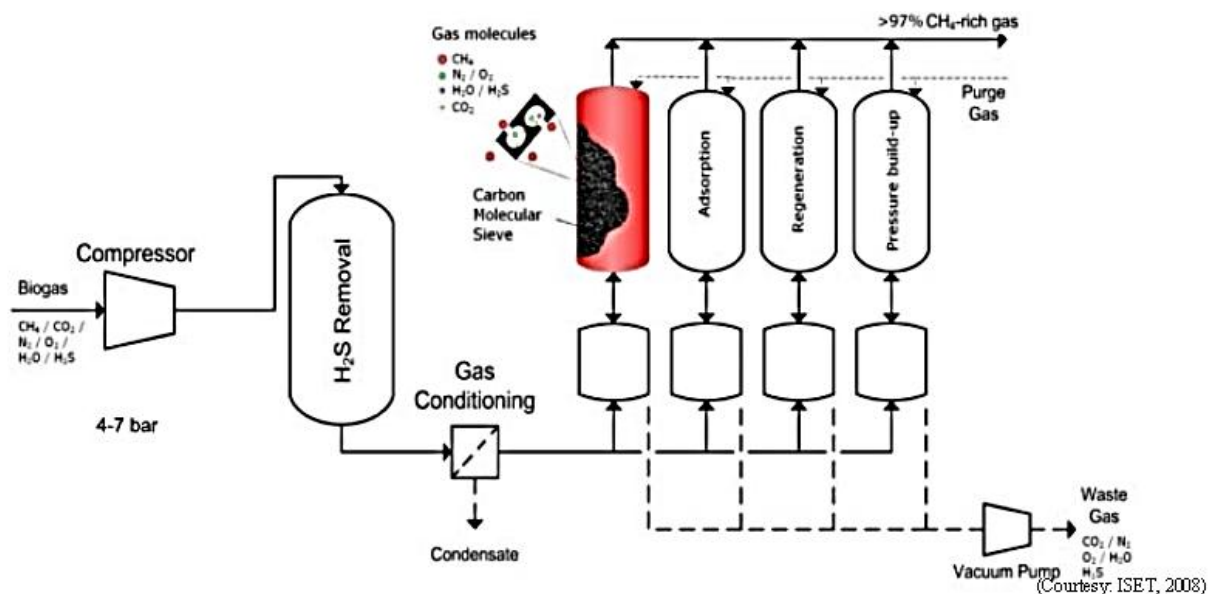


Figura 4.27 Schema del sistema PSA

Absorbimento fisico

Si effettua il lavaggio con acqua, aumentando la pressione a 13 bar in modo da favorire l'assorbimento sfruttando il fatto che la CO_2 è 55 volte più solubile del CH_4 . L'acqua di lavaggio può essere recuperata. In alternativa all'acqua può essere usato PEG – Polyethylene glycol, in cui la CO_2 ma anche l' H_2S sono ancora più solubili; questo permette di ridurre il dispendio energetico e lavorare a pressioni inferiori. Lo schema è riportato in figura 4.28.

LA DIGESTIONE ANAEROBICA

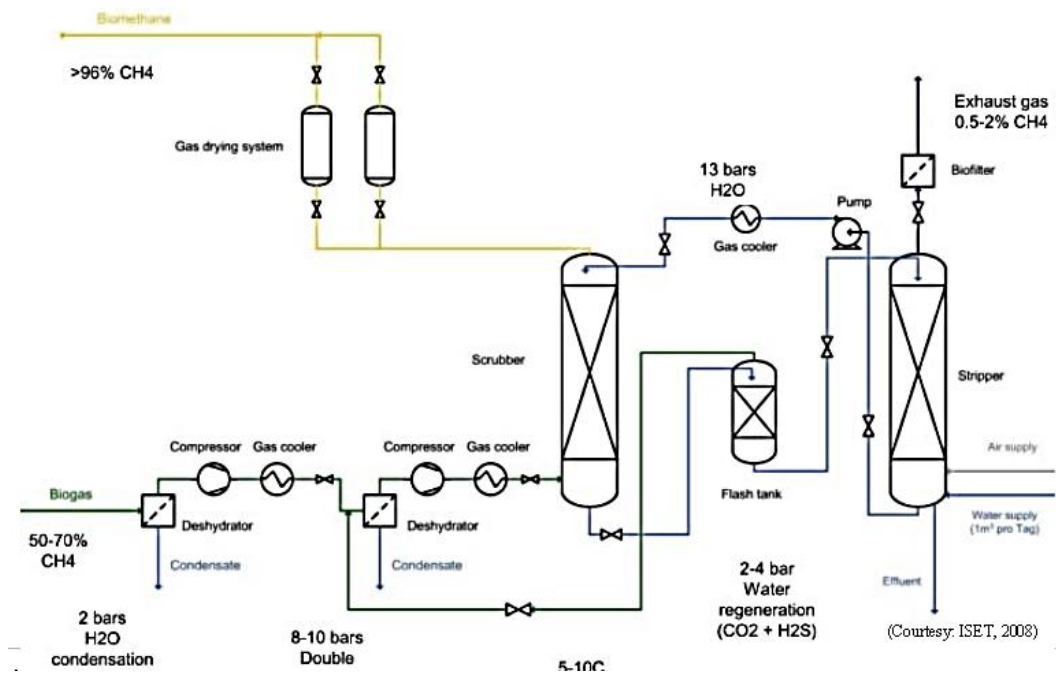


Figura 4.28 Schema di un sistema di Assorbimento fisico

Absorbimento chimico

Si utilizzano ammine, aventi alta affinità con l'anidride carbonica permettendo di lavorare a basse pressioni ma con altissima efficienza. Le ammine più utilizzate sono:

- Diethanolamine (DEA)
- Monoethanolamine (MEA)
- Methyldiethanolamine (MDEA)

Lo schema è riportato in figura 4.29:

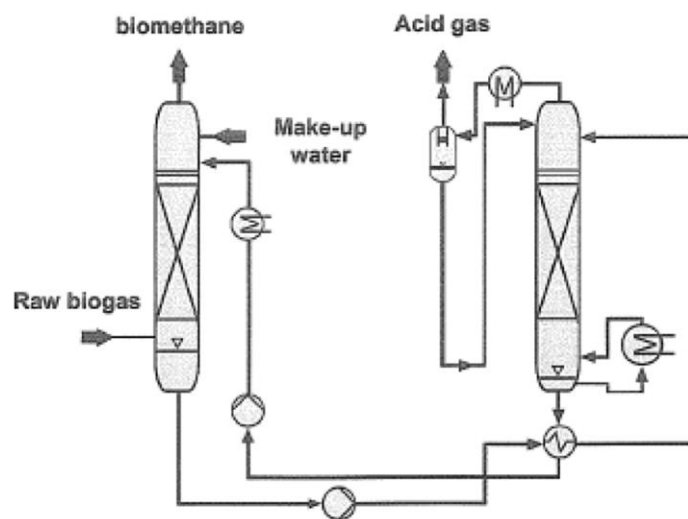


Figura 4.29 Schema di un sistema di Assorbimento chimico

LA DIGESTIONE ANAEROBICA

La colonna di sinistra è quella di assorbimento mentre quella di destra è quella di strippaggio dei gas acidi.

Membrane

Tecnologia semplice, sfrutta la selettività di una membrane alle diverse molecole, si veda figura 4.30. La differenza di pressione parziale dei diversi gas attraverso la membrana è il parametro più importante. Lavorano ad alte pressioni (25-40 bar) o basse pressioni (9 bar). Le membrane possono essere a base di polimeri o acetato di cellulosa; i costi di manutenzione sono rilevanti.

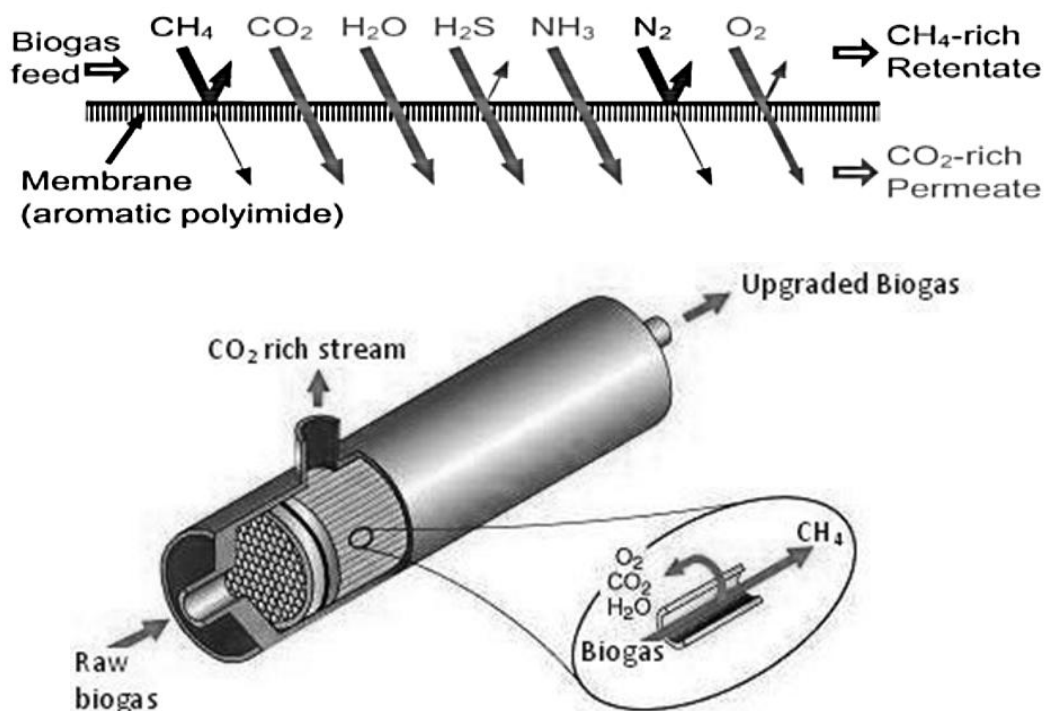


Figura 4.30 Schematizzazione delle membrane e del processo di separazione

L'efficienza scarsa (CH₄ appena sopra l'80%), richiede un doppio stadio per arrivare al 97%.

Processo criogenico

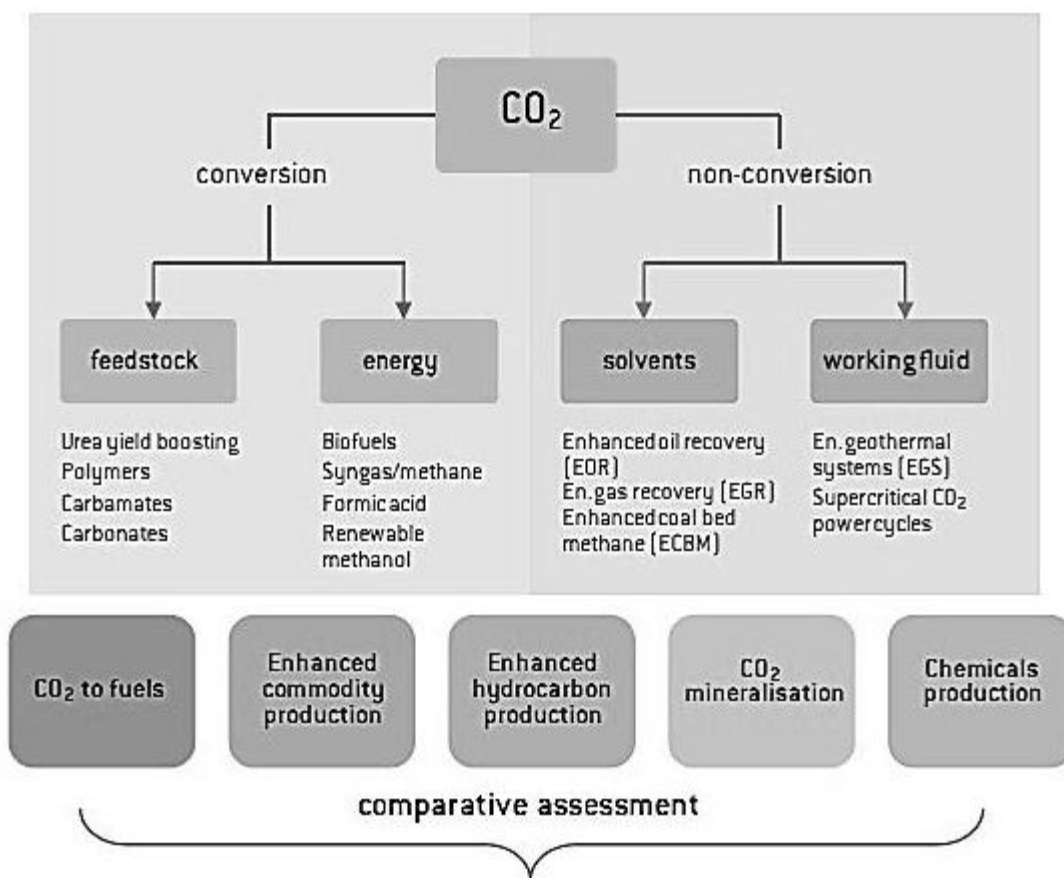
Tecnologia che sfrutta il punto di ebollizione dei gas (CO₂-78 °C, CH₄-160 °C): il biogas viene raffreddato fino al punto in cui la CO₂ condensa e può essere separata come liquido. Tecnologia costosa, energeticamente dispendiosa, applicazione rara.

La tabella 4.14 mostra i costi di esercizio delle tecnologie descritte in precedenza, questi sommati ai costi di acquisto permettono di capire come mai almeno per ora l'upgrade del biogas sia una pratica poco diffusa, se non in quei paesi dotati di una rete capillare di distribuzione del metano.

Tabella 4.14 Costi di esercizio delle tecnologie illustrate

	Water scrubber	MEA/DMEA	PSA	Membrane	Criogenico
Pressione di lavoro	7-10	1	4-7	8-10	25-40
Purezza massima (%)	94	90	91	98	98
Perdite di CH ₄ (%)	<2	<0.1	<2	nd	<2-10
Deumidificazione preliminare	si	si	no	no	no
Desolforazione preliminare	no	si	si	si	si
Operatività annua (%)	96	91	94	98	98
Costo energetico (kWh/m ³ biometano)	0,43	0,646	0,335	0,769	nd
Costo complessivo (€/m ³ biometano)	0,13	0,17-0,28	0,25	0,12-0,22	0,44

Altro ostacolo può essere rappresentato dal gas di coda, ricco di CO₂, che può essere bruciato, ma solo miscelato con biogas. Ben più interessante ma costoso può essere un ulteriore trattamento per recuperare la CO₂ sfruttabile poi per svariati usi, proposti in figura 4.31.



Fonte: Ecofys

Figura 4.31 Possibili usi della CO₂

LA DIGESTIONE ANAEROBICA

Tra questi vi è l'utilizzo, tuttora in fase di studio, della CO₂ come fonte di carbonio per la crescita delle micro alghe destinate alla produzione biodiesel a partire dalla frazione liquida del digestato.

4.7.3 Condizionamento

E' l'ultima fase richiesta prima dell'immissione in rete del biometano.

4.7.3.1 Pressurizzazione

Tramite compressore si aumenta la pressione del gas fino a rispettare le specifiche di consegna. Conseguentemente si ha la riduzione del suo volume.

4.7.3.2 Odorizzazione

E' un processo necessario per consentire di avvertire nell'aria la presenza del gas prima che si creino condizioni di pericolo per esplosività e tossicità.

Si attua aggiungendo al bio-metano, di per sé privo di odore, una sostanza chiamata odorizzante che conferisce al gas il caratteristico odore agliaceo. Odorizzanti molto usati sono i mercaptani.

In figura 4.32 un classico schema di un sistema ad iniezione.

Odorisation system

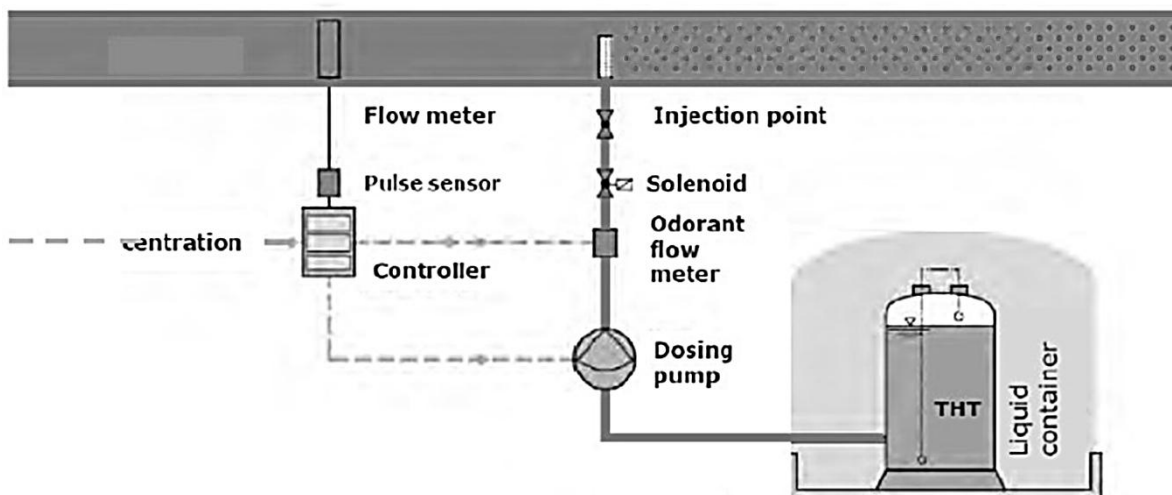


Figura 4.32 Sistema di odorizzazione ad iniezione

4.7.3.3 Regolazione dell'Indice di Wobbe

L'indice di Wobbe (WI) è il principale indicatore dell'interscambiabilità a parità di pressione dei gas carburanti ed è frequentemente definito nelle specifiche delle forniture di gas e nei trasporti.

LA DIGESTIONE ANAEROBICA

Definito dal rapporto tra il massimo valore calorifico e la radice quadrata della gravità specifica del gas:

$$I_W = \frac{\Delta_c H_s^o}{\sqrt{\rho}}$$

L'indice di Wobbe è usato per confrontare il potere calorifico di differenti miscele combustibili in un apparecchio. Se due carburanti hanno lo stesso indice di Wobbe allora a parità di pressione di alimentazione l'energia trasportata sarà la stessa.

Per il metano questo valore è compreso tra un massimo di 53,28 e un minimo di 47,91(MJ/Nm³).

4.8 Post-Trattamenti del digestato

Il digestato presenta caratteristiche variabili in funzione della tipologia di substrato in ingresso oltre che del corretto funzionamento dell'impianto.

In generale possiamo individuare le seguenti caratteristiche:

- Stabilità biologica: intesa come riduzione del carico organico, infatti la frazione più rapidamente biodegradabile è stata biogassificata;
- Conversione di parte della sostanza organica in molecole recalcitranti humus-precursori, che iniziano a conferire una seppur ridotta capacità ammendante al digestato;
- Concentrazione di elementi nutrienti N, P, K (proprietà fertilizzanti);
- Aumento della frazione ammoniacale prontamente disponibile.

Spandimento in agricoltura

Dall'analisi di queste caratteristiche la prima possibile utilizzazione per il digestato, una volta verificato il rispetto dei limiti di legge, è quella in agricoltura. Mentre per il digestato da sottoprodotti zootecnici si è certi della legittimità di questa soluzione, per il digestato derivante da rifiuti non esistono norme tecniche specifiche a livello nazionale. La discussione a riguardo è ancora molto intricata, tra studi scientifici a supporto, delibere regionali di esplicito divieto, interrogazioni parlamentari e associazioni di cittadini che esprimono preoccupazione.

Per questi motivi, nonostante siano diffuse pratiche di applicazione diretta di digestato su suolo (soprattutto in Europa centro-settentrionale, a fronte tuttavia di controlli e prescrizioni tecniche sull'applicazione) il digestato solido ottenuto dalla digestione anaerobica della Frazione

LA DIGESTIONE ANAEROBICA

Organica di Rifiuti Urbani (FORSU) può essere meglio utilizzato come ammendante agricolo dopo essere trasformato in ammendante compostato (“compost di qualità”) mediante una fase di raffinazione aerobica. Il compost così ottenuto, idoneo per l’uso agricolo, acquisisce il nuovo status giuridico di prodotto, in base all’Art.184ter (cessazione della qualifica di rifiuto) del D.lgs.152/2006.

Tipicamente il digestato viene sottoposto a un trattamento di separazione solido-liquido, in modo da poter trattare separatamente e in modo opportuno le due fasi, solida (ST circa 45%) all’impianto di compostaggio e liquida nella maggior parte dei casi all’impianto di trattamento acque.

Di seguito viene illustrata la tipica sequenza di trattamenti a cui viene sottoposto il digestato derivante da un impianto di digestione anaerobico di tipo dry:

Disidratazione: pressa a vite

Dalle presse a vite si ottiene una fase solida con ST pari a circa il 50%, che viene inviata al compostaggio, e un flusso liquido, con ST circa il 10%, che viene inviato a centrifugazione.

Disidratazione: centrifughe

Dalle centrifughe si ottiene un fango con il 30% di ST, inviato al compostaggio, e un effluente liquido con il 2% di solidi che viene inviato al trattamento biologico.

Lo schema dei tipici trattamenti a cui è sottoposto il digestato è riportato in figura 4.33

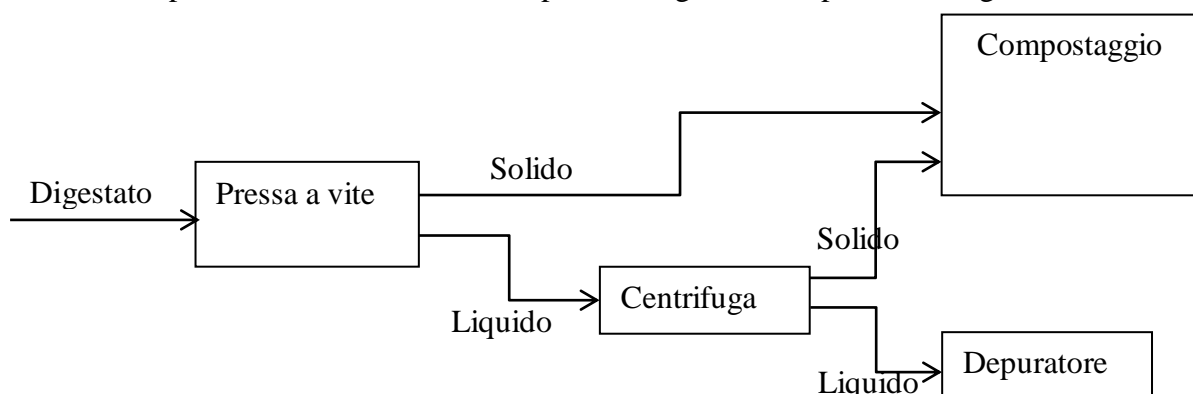


Figura 4.33 Tipici post-trattamenti del digestato

Nel caso di digestore wet, il digestato dovrà essere trattato direttamente con centrifuga o nastro-pressa.

Il processo di compostaggio verrà descritto nel capitolo 6.

5 PROCESSO BIOLOGICO PER LA PRODUZIONE DI IDROGENO

5.1 Introduzione

In questo capitolo viene presentato l'idrogeno; ad un accenno su storia e caratteristiche salienti, segue la descrizione dei processi convenzionali più diffusi per la sua produzione. Dopo aver introdotto i processi biologici di produzione di idrogeno, viene approfondito il processo di fermentazione acida, illustrando le reazioni biochimiche che lo caratterizzano e i fattori che ne condizionano il rendimento. Infine vengono valutate le applicazioni su scala reale e le prospettive future.

5.2 Cenni generali

L'idrogeno è il primo elemento della tavola periodica, il suo peso atomico è 1,0097 g/mol e il suo numero atomico è 1, infatti nel suo nucleo vi è un solo protone attorno a cui ruota l'elettrone. Allo stato elementare si trova sotto forma di molecola biatomica, H_2 , che a temperatura ambiente e pressione atmosferica si presenta come un gas incolore, insapore, inodore e altamente volatile e infiammabile.

Proprio la sua volatilità fa sì che, pur essendo l'elemento più abbondante dell'universo, sia abbastanza raro da reperire allo stato elementare: se ne trovano tracce in forma gassosa in zone vulcaniche, per esempio nelle fumarole, e nelle sorgenti petrolifere.

La maggior parte dell'idrogeno dunque, è presente legato nei composti che esso è in grado di formare con la maggior parte degli elementi, su tutti l'acqua e i composti organici.

Il primo scienziato a identificare l'idrogeno fu il chimico inglese Henry Cavendish, il quale nel 1766 conducendo esperimenti con acidi e mercurio definì col nome di "aria infiammabile" il gas sprigionatosi; anche se in realtà riteneva che il gas fosse un prodotto del mercurio e non degli acidi.

Il nome Idrogeno, deriva da due parole greche ovvero generatore e acqua, fu attribuito all'elemento dal francese Lavoisier nel 1783 per via del fatto che la combustione di questo gas genera acqua.

Attualmente tra le applicazioni principali vi sono quella nell'industria chimica per la produzione di ammoniaca e come carburante nel settore aerospaziale; ma l'interesse della

PROCESSO BIOLOGICO PER LA PRODUZIONE DI IDROGENO

comunità scientifica riguarda l'impiego come combustibile per la produzione di energia elettrica e l'alimentazione degli autoveicoli in un'ottica di riduzione delle emissioni di CO₂.

Infatti l'Idrogeno è considerato un vettore energetico pulito, per via dell'assenza di emissioni durante il suo utilizzo. Ma in realtà può essere considerato totalmente pulito solo se anche durante il suo processo di produzione si evita la emissione di gas serra. Rispettano questa condizione i processi biologici in quanto, comportano sì l'emissione di CO₂ ma a partire da una fonte biogenica e rinnovabile. Queste emissioni sono considerate, dallo stesso protocollo di Kyoto, carbonio-neutrali perché l'anidride carbonica è generata dal ciclo naturale del carbonio.

Attualmente però, a fronte di una produzione annua di idrogeno è di circa 500 Nm³, solo una minima percentuale si ricava da fonti rinnovabili. Il 40% si ricava come sottoprodotto di processi dell'industria chimica mentre la restante parte è prodotta da combustibili fossili attraverso reforming e ossidazione parziale. Prima di iniziare la descrizione dei processi produttivi, nelle tabelle 5.1 5.2 e 5.3 si riportano contenuti energetici e densità dell'Idrogeno rispetto agli altri combustibili.

Tabella 5.1 Densità dell'idrogeno confrontata con altri due combustibili

Sostanza	Densità in fase gassosa [kg/m³]	Densità in fase liquida [kg/m³]
Idrogeno	0,084	70,8
Metano	0,650	422,8
Benzina	4,400	700,0

Tabella 5.2 Potere calorifero dell'idrogeno confrontato con altri combustibili

Sostanza	Potere calorifico superiore [kJ/g]	Potere calorifico inferiore [kJ/g]
Idrogeno	141,86	119,93
Metano	55,53	50,02
Propano	50,36	45,60
Benzina	47,50	44,50
Diesel	44,80	42,50
Metanolo	19,96	18,05

PROCESSO BIOLOGICO PER LA PRODUZIONE DI IDROGENO

Tabella 5.3 Contenuto energetico per unità di volume di alcuni combustibili in fase liquida

Combustibile	Densità energetica [kJ/m ³]
Idrogeno	8491000
Metano	20920400
Propano	23488800
Benzina	31150000
Diesel	31435800

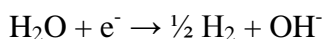
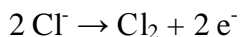
5.3 I processi per produrre Idrogeno

5.3.1 Sottoprodotto industria chimica

Uno dei processi chimici che ha tra i suoi sottoprodotti l'idrogeno è il processo cloro-soda. Tale processo, come suggerisce il nome, è finalizzato alla produzione di cloro molecolare e idrossido di sodio (soda caustica) oppure ipoclorito di sodio se i prodotti non vengono separati. Il processo consiste nell'elettrolisi del cloruro di sodio all'interno di celle a membrana o celle a diaframma.

Nella cella a membrana le due camere sono separate da una membrana che consente il passaggio dei soli ioni Na⁺.

Inizialmente viene immessa nella prima camera una soluzione satura di NaCl, all'anodo il cloro si ossida a cloro gassoso mentre al catodo l'idrogeno si riduce a idrogeno molecolare:



Gli ioni sodio passano nella seconda camera dove reagendo con gli ioni idrossido formano la soda caustica (NaOH).

5.3.2 Steam reforming

Lo steam reforming (SMR) è il processo attraverso cui si produce il 48% dell'idrogeno mondiale.

Consiste nella reazione, in presenza di catalizzatori, del gas metano con vapore alla temperatura di 800°C per arrivare alla separazione dell'idrogeno.

Si tratta di successivi stadi di raffinazione, reforming primario e secondario, che portano all'ossidazione del carbonio liberando l'idrogeno secondo la reazione semplificata:



PROCESSO BIOLOGICO PER LA PRODUZIONE DI IDROGENO

Il calore necessario per la reazione di solito si ricava bruciando parte del metano. Nonostante questo il processo SMR risulta meno costoso di un processo di elettrolisi.

Il principale svantaggio della produzione di idrogeno dalle fonti fossili è il fatto che tra i prodotti del processo ci sia la CO₂, se però l'utilizzo che si vuole fare dell'idrogeno prodotto è quello di sostituire i combustibili tradizionali delle autovetture, allora è come se si stesse passando da una miriade di sorgenti di CO₂ (gli scarichi delle auto) a poche sorgenti (impianti di reforming) nelle quali la CO₂ può essere più facilmente captata.

5.3.3 *Elettrolisi dell'acqua*

L'acqua è un composto chimico formato da due atomi di idrogeno uniti all'atomo di ossigeno mediante legame covalente. Spezzando questo legame si riescono a scindere i due componenti potendo recuperare l'idrogeno. La reazione di scomposizione dell'acqua è termodinamicamente sfavorita ed è quindi necessario fornire energia per realizzarla.

Il più diffuso e collaudato processo che consente di fare questo è l'elettrolisi dell'acqua la cui reazione semplificata è la seguente:



La cella elettrolitica è costituita da due elettrodi collegati a un generatore; la corrente elettrica dissocia la molecola d'acqua in modo che al catodo avvenga la riduzione dell'idrogeno degli ioni H₃O⁺ a H₂ e all'anodo ci sia l'ossidazione degli ioni OH⁻ con il conseguente sviluppo di O₂.

Se uno dei motivi per cui sono da preferire i metodi di produzione da fonti rinnovabili è la necessità di garantire un processo ambientalmente più pulito allora in questo caso sarà così solo in caso di disponibilità di energia pulita in grado di alimentare il processo. Una possibilità può essere l'affiancamento di un impianto fotovoltaico a quello di elettrolisi ma ciò determinerebbe un ulteriore aumento dei costi i quali rendono già di per se il processo elettrolitico poco competitivo rispetto a quelli da fonti fossili.

5.3.4 *Gassificazione biomasse*

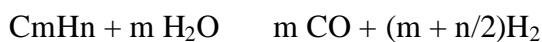
La sostanza organica può essere trattata per recuperare idrogeno mediante processi termici e processi biologici, entrambi questi processi non sono ancora pronti per un'applicazione industriale ma i risultati raggiunti con le ricerche e le sperimentazioni in corso fanno ben sperare per il prossimo futuro.

PROCESSO BIOLOGICO PER LA PRODUZIONE DI IDROGENO

Esistono varie tipologie di biomassa che consentono la produzione di idrogeno attraverso processi termici, principalmente si tratta di rifiuti solidi urbani e altri materiali appositamente impiantati per questo scopo.

La gassificazione è un processo che si svolge in assenza di ossigeno a temperature di 450-500°C consentendo la scissione termica delle molecole organiche complesse verso forme più semplici. I prodotti che si ottengono sono un residuo solido e una miscela di gas, tra cui idrogeno che però rappresenta solo il 6% del volume totale. La gassificazione semplice non permette di raggiungere risultati soddisfacenti e per questo sono stati studiati schemi più competitivi come la Reformation a stadi multipli applicata con successo nell'impianto tedesco di Herten denominato "Torre blu".

La reformazione a più stadi consiste in un primo stadio di pirolisi in cui le biomasse alla temperatura di 550°C vengono trasformate in gas (80%) e carbone (20%). Nel reformer viene aggiunto vapore a 950°C al gas di pirolisi ottenendo in base alla reazione:



un gas con percentuale di idrogeno del 50%, percentuale elevata dovuta al fatto che il vapore in eccesso condensa e viene separato.

L'energia necessaria alla reazione è fornita dalla combustione del coke di pirolisi. Quindi l'impianto non richiede energia dall'esterno, produce un gas con una concentrazione maggiore rispetto alla gassificazione tradizionale della quale mantiene il punto di forza, ovvero il rilascio di anidride carbonica in quantità pari a quella assorbita dalle piante stesse durante il loro ciclo vitale.

5.4 Processi biologici di produzione di H₂

La produzione biologica di idrogeno è possibile grazie alla capacità di alcune specie di microrganismi di svilupparlo come sottoprodotto delle loro reazioni metaboliche. I microrganismi degradano il substrato ricavando l'energia necessaria per la loro crescita. Il substrato è solitamente una sostanza organica ricca di carboidrati che viene degradata sia da microrganismi termofili che da microrganismi fotosintetici, che necessitano della radiazione luminosa come fonte di energia.

Dal punto di vista delle sperimentazioni di laboratorio il maggiore interesse è rivolto allo studio della fermentazione non fotosintetica, chiamata dark fermentation, preferibilmente applicato a substrati che siano degli scarti ottenendo quindi il doppio vantaggio del trattamento dei rifiuti in questione e del recupero energetico.

PROCESSO BIOLOGICO PER LA PRODUZIONE DI IDROGENO

Un particolare processo prevede di sfruttare la capacità di produzione di idrogeno da parte di alcune specie di alghe.

I processi di produzione biologica sono processi naturali che si possono osservare spontaneamente in paludi, risaie, ma l'idrogeno prodotto essendo, come detto, un prodotto intermedio non arriva in atmosfera in quanto viene convertito in metano.

5.4.1 *Biofotolisi dell'acqua da parte di alghe e cianobatteri*

Lo schema di processo è riportato in figura 5.1, il fotosistema II (o acqua-plastochinone ossidoreduttasi, spesso indicato con l'acronimo PSII) è il primo fotosistema coinvolto nelle reazioni fotosintetiche in alghe, piante e alcuni batteri, seguito dal fotosistema I (PS I). La fotolisi dell'acqua è una delle reazioni più importanti sulla Terra poiché è la fonte di quasi tutto l'ossigeno molecolare presente nell'atmosfera. Il meccanismo di ossidazione dell'acqua a ossigeno richiede l'estrazione di quattro elettroni e quattro protoni da due molecole d'acqua. Nella seconda fase l'enzima idrogenase catalizza la reazione:

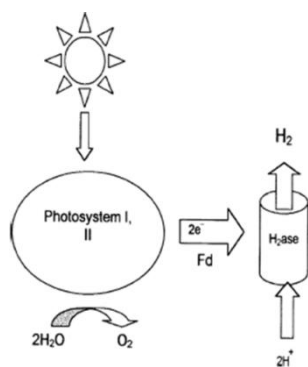
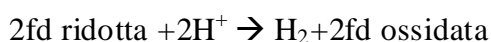
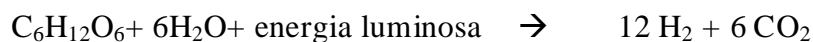


Figura 5.1 Schema della biofotolisi

5.4.2 *Fotofermentazione da parte di batteri fotosintetici*

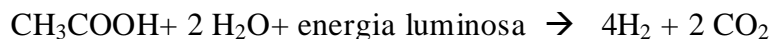
I batteri fotoeterotrofi sono in grado, utilizzando un ampio spettro luminoso, di realizzare la fotodecomposizione dei composti organici, anche di rifiuto, ottenendo alte rese di conversione, almeno dal punto di vista teorico.

Lo schema della reazione è il seguente:



PROCESSO BIOLOGICO PER LA PRODUZIONE DI IDROGENO

In particolare la fotodecomposizione operata da parte della specie batterica Rhodospirillaceae (genere Rhodobacter) decompone l'acido acetico in condizioni anaerobiche e presenza di luce secondo la reazione:



Come si vede dallo schema riportato in figura 5.2 stavolta l'enzima coinvolto è il Nitrogenase, avente la capacità di catalizzare la riduzione dei protoni a idrogeno molecolare.

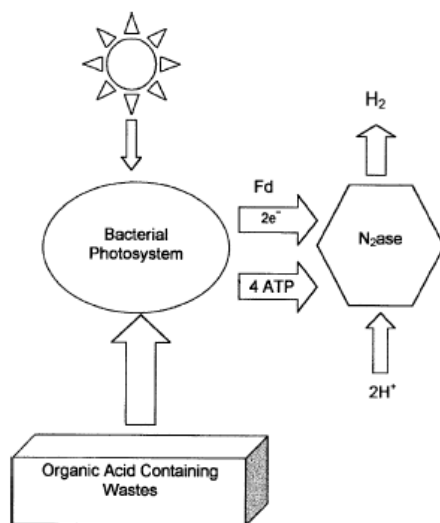


Figura 5.2 Schema della fotofermentazione

5.5 Dark fermentation: processo, ottimizzazione e limiti

5.5.1 Descrizione del processo

Il processo biologico di produzione di Idrogeno che riscuote il maggior interesse è quello chiamato Dark Fermentation. Questo perché rispetto alla foto-fermentazione ha mostrato rese superiori e consente una produzione costante indipendentemente dalla disponibilità di una fonte luminosa. Inoltre essendo un processo anaerobico non richiede ossigeno; infine l'effluente del processo presenta metaboliti di interesse commerciale o ulteriormente sfruttabili ai fini energetici come verrà illustrato in seguito.

Nella figura 5.3 viene mostrata la corrispondenza con le prime tre fasi della digestione anaerobica, di cui appunto l'idrogeno rappresenta un prodotto intermedio. Per finalizzare il processo di fermentazione acida alla sola produzione di idrogeno è dunque necessario inibire la naturale conversione dell'idrogeno a metano, verrà descritto in seguito quali scelte adottare.

PROCESSO BIOLOGICO PER LA PRODUZIONE DI IDROGENO

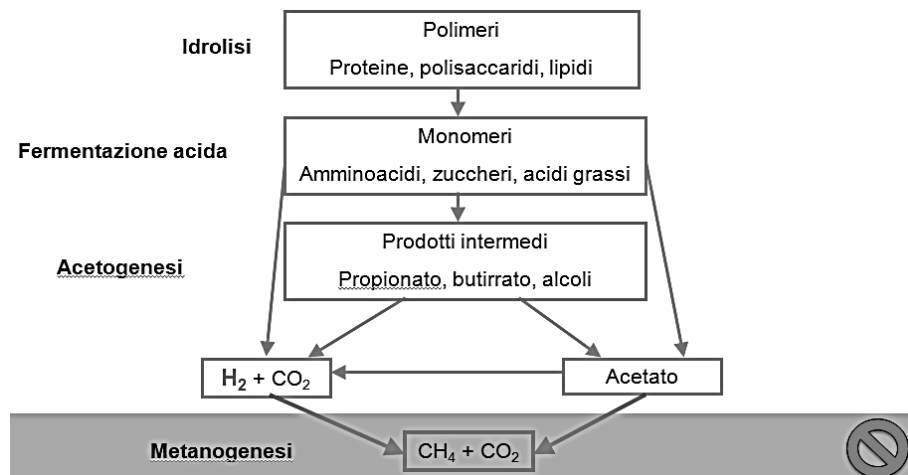


Figura 5.3 Processo di digestione anaerobica con inibizione finale della metanogenesi

Per descrivere le reazioni che occorrono durante il processo si sceglie come substrato di riferimento il glucosio dal cui catabolismo, durante la fermentazione degli zuccheri, si produce il piruvato.

Quest'ultimo è un alfa cheto-acido di formula CH_3COCO_2H e struttura rappresentata in figura 5.4.

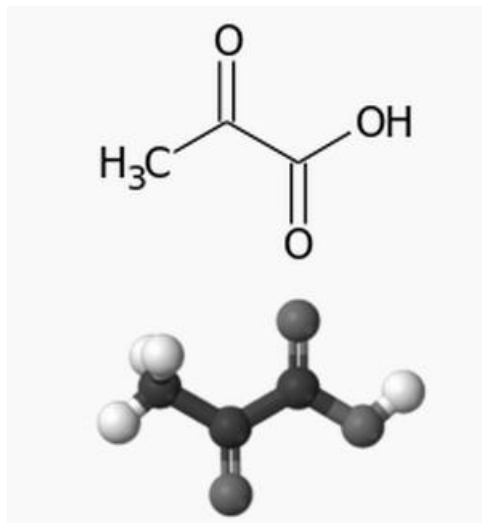


Figura 5.4 Struttura chimica acido piruvico

Il piruvato in assenza di ossigeno viene metabolizzato in acetil coenzima A, comunemente chiamato acetil-CoA, la struttura è riportata in figura 5.5.

PROCESSO BIOLOGICO PER LA PRODUZIONE DI IDROGENO

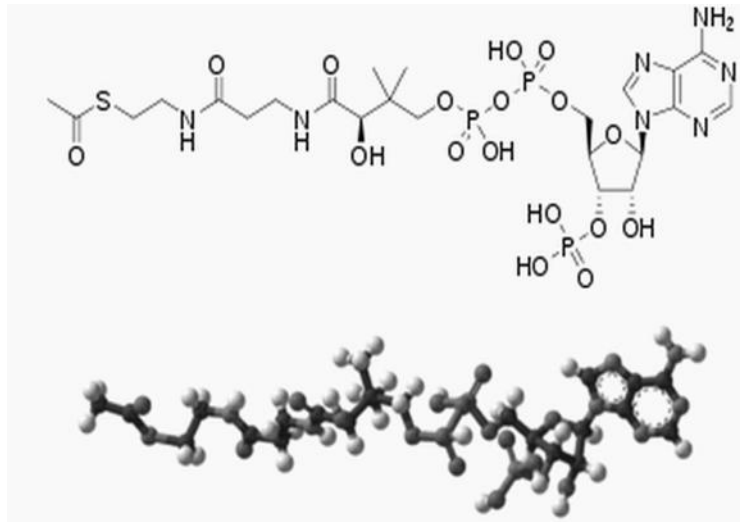


Figura 5.5 Struttura chimica Acetil - CoA

La reazione di conversione, schematizzata in figura 5.6, avviene in contemporanea alla riduzione del NAD⁺ in NADH.

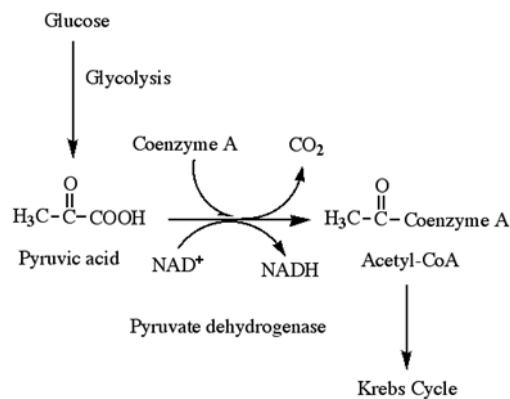
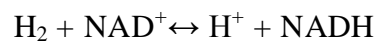


Figura 5.6 Conversione del piruvato in acetil - CoA

L'idrogeno deidrogenasi NAD⁺, è un enzima appartenente alla classe delle ossidoriduttasi che catalizza la seguente reazione reversibile:



Infine l'acetil-CoA viene convertito in acetil fosfato (fosforilazione), quindi in ATP (Adenosina trifosfato) e acetato.

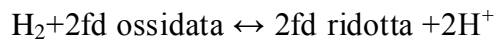
L'ATP è un composto ad alta energia che può essere idrolizzato ad ADP (adenosindifosfato), mediante l'enzima ATP-asi. L'energia che si libera viene subito utilizzata per reazioni che ne hanno bisogno.

L'ossidazione del piruvato ad acetil-CoA richiede la riduzione della ferredossina, che viene riossidata dall'enzima idrogenasi rilasciando elettroni sotto forma di idrogeno molecolare.

PROCESSO BIOLOGICO PER LA PRODUZIONE DI IDROGENO

Le ferredossine (spesso abbreviate come fd) sono proteine contenenti cluster ferro-zolfo, in grado di mediare il trasferimento di elettroni in numerose reazioni metaboliche.

L'idrogenasi, invece, è un enzima anch'esso appartenente alla classe delle ossidoriduttasi che catalizza l'azione della ferredossina tramite la seguente reazione:

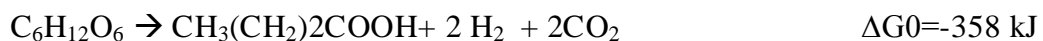


Il percorso fermentativo si può sviluppare diversamente in base alle condizioni ambientali presenti, in particolare si hanno principalmente 4 percorsi differenti:

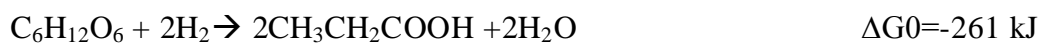
1. Fermentazione acetica:



2. Fermentazione butirrica:



3. Fermentazione propionica:



4. Fermentazione etanolica:



5.5.2 Fattori che influenzano le rese del processo

I parametri che influenzano i processi sono la pressione parziale dell'idrogeno, la presenza di batteri competitori rispetto agli idrogeno produttori, il pH, la concentrazione dei VFAs, e la configurazione impiantistica.

5.5.2.1 Pressione parziale dell'Idrogeno

In particolare l'alta pressione parziale dell'idrogeno o valori del pH molto bassi, non consentono alla ferredossina di riossidersi spontaneamente, ma questa riduce l'acetil-CoA in etanolo ed il butyl-CoA in butanolo. Il processo di produzione di alcoli è chiamato anche solventogenesi. Si pensa che tale processo si sviluppi come meccanismo di difesa per contrastare l'elevata concentrazione di VFAs, infatti come si è già descritto precedentemente l'alta concentrazione di VFAs inibisce l'attività batterica.

PROCESSO BIOLOGICO PER LA PRODUZIONE DI IDROGENO

Un altro meccanismo di difesa che si sviluppa ad alte pressioni parziali di idrogeno, è quello di omoacetogenesi, quindi la produzione di acido acetico utilizzando idrogeno e anidride carbonica.

Come si può notare dalle reazioni riportate sopra, la produzione di idrogeno avviene solo nella fermentazione acetica e in quella butirrica. La fermentazione propionica e quella etanolica sono solitamente favorite per bassi valori di pH (3,9 – 4,5).

Tra i due processi che producono idrogeno, la fermentazione acetica è quella caratterizzata dalla maggiore resa di produzione a parità di moli di glucosio consumate.

In particolare nella reazione di produzione di acido butirrico, propionico e lattico la riossidazione del NADH rilascia ioni idrogeno che non vanno a contribuire alla produzione di idrogeno in forma molecolare. Come si può vedere in figura 5.7(b) la formazione di acido butirrico prevede a partire da una mole di glucosio la produzione di sole 2 moli di idrogeno contro le 4 di quelle prodotte dalla formazione di acido acetico.

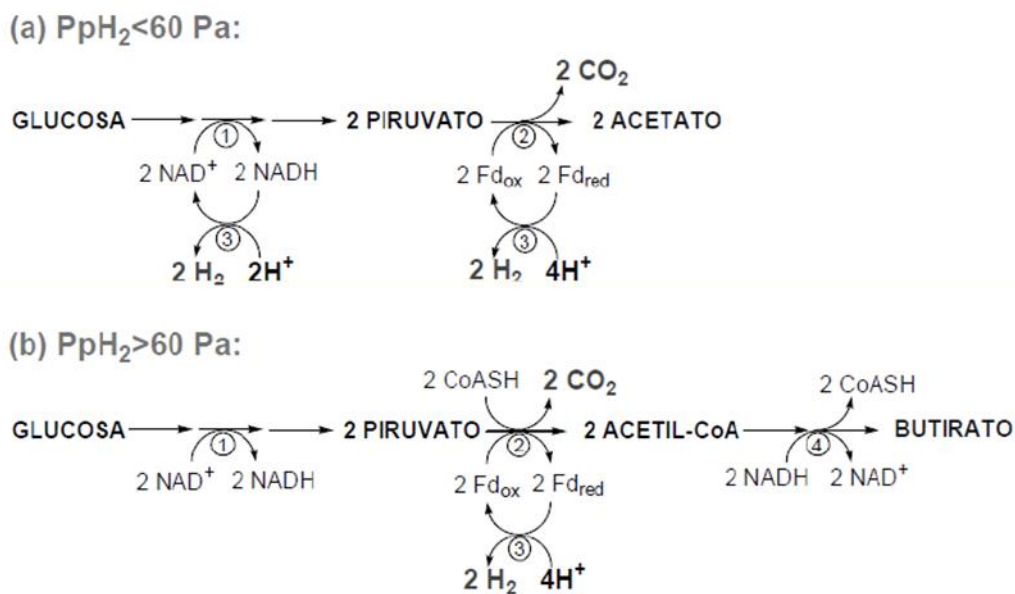


Figura 5.7 Conversione del glucosio ad acido acetico (a) e acido butirrico (b)

Anche agendo sul pH in modo da evitare l'instaurarsi della solventogenesi e della fermentazione propionica, il processo di formazione dell'acido acetico risulterebbe termodinamicamente sfavorito rispetto a quello di formazione dell'acido butirrico. Per questo motivo, è necessario mantenere il valore della pressione parziale dell'idrogeno particolarmente bassa in modo da favorire la produzione di acetato a discapito di quella di butirato.

Questo significa che l'idrogeno prodotto deve essere allontanato rapidamente dal sistema.

PROCESSO BIOLOGICO PER LA PRODUZIONE DI IDROGENO

Alcuni studi sull'influenza della pressione parziale condotti in passato permettono di ricostruire una relazione tra produzione continua di H₂ e la sua pressione parziale. Non c'è inibizione se:

$$P_{H_2} < 50 \text{ kPa a } 50^\circ\text{C}, \quad P_{H_2} < 20 \text{ kPa a } 70^\circ\text{C} \quad \text{e} \quad P_{H_2} < 2 \text{ kPa a } 98^\circ\text{C}.$$

Pertanto le temperature crescenti favoriscono il metabolismo della produzione d'idrogeno.

Si può avere formazione di idrogeno anche durante la fase acetogenica, tuttavia queste reazioni sono termodinamicamente sfavorite ($\Delta G_0 > 0$) e si sviluppano solo perché i batteri responsabili operano in simbiosi con i microrganismi metanigeni-idrogenofili (HMB).

Le 4 moli di idrogeno per mole di glucosio prodotte ipotizzando l'acido acetico come unico prodotto finale della fermentazione, sono considerate la massima quantità ottenibile dal processo fermentativo. Realisticamente, però, la massima resa è limitata a 2,5 – 3 moli di idrogeno per mole di glucosio.

Le basse rese di idrogeno durante la fermentazione dipendono dal fatto che questo processo è ottimizzato per produrre nuove cellule batteriche e non idrogeno.

5.5.2.2 *Microrganismi competitori e microrganismi idrogenoproduttori*

Solfiduttori

Una reazione che si verifica in presenza di composti dello zolfo, è la riduzione dei solfati con conseguente consumo di idrogeno e produzione di CO₂ e produzione di idrogeno solforato, gas nocivo e maleodorante. Tale gas, come riportato da Tomiyama et al (2007), si rileva in quantità rilevanti, fino a 5000 ppm, nel biogas derivante da digestione anaerobica convenzionale mentre nel biogas da dark fermentation non supera gli 0,2 ppm. Quindi il processo di digestione anaerobica doppio stadio presenta un vantaggio dal punto di vista dello sfruttamento del biogas.

Metanigeni

Illustriamo ora le modalità di inibizione dell'attività dei microrganismi metanigeni:

- Controllo del pH, i valori di pH compresi tra 4,5 e 6,0 risulta avere effetto inibente sul metabolismo metanigeno (Kim et al., 2004b);
- Ottimizzazione dei parametri operativi (HRT), i metanigeni crescono meno rapidamente rispetto ai batteri fermentativi, dunque può essere ottimizzato il tempo di ritenzione

PROCESSO BIOLOGICO PER LA PRODUZIONE DI IDROGENO

idraulica in modo da renderlo inferiore a quello minimo necessario ai metanigeni per svilupparsi, valori di HRT troppi bassi però ostacolerebbero l'idrolisi del substrato;

- Shock termico, sottoponendo la biomassa a temperature elevate (90 – 100°C per 15min fino a 2 ore) i batteri più fragili, tra cui i metanigeni, vengono inattivati o muoiono;
- Inibizione chimica, l'impiego di alcune sostanze chimiche (cloroformio, acetilene, BES) ha l'effetto di rallentare o inibire l'azione metabolica di alcune specie batteriche.

In generale l'inibizione dell'attività metanigena attraverso il controllo dei parametri operativi è preferibile rispetto a quella ottenuta ad esempio attraverso lo shock termico o chimico, in quanto oltre a non compromettere la qualità dell'effluente non comporta ulteriori dispendi di energia o reagenti.

Idrogenotrofi

I pretrattamenti riportati in letteratura per sopprimere l'attività dei batteri idrogenotrofi includono shock termici ad alte temperature, aggiunte di acidi o di basi, l'aerazione, l'alternarsi di congelamento e scongelamento, l'utilizzo di cloroformio e iodopropano.

Idrogenoproduttori

Le specie batteriche riconosciute come responsabili delle fermentazioni acide associate alla produzione di idrogeno sono numerose. In particolare i batteri del genere Clostridia, insieme agli Enterobacter sono riconosciuti come i più diffusi ed efficienti.

Condizioni mesofile ($\approx 35^{\circ}\text{C}$):

- Clostridium
- Enterobacter
- Bacillus

Condizioni termofile ($\approx 50\text{-}55^{\circ}\text{C}$):

- Thermoanaerobacterium
- Caldicellulosiruptor
- Clostridium thermocellum
- Bacillus thermozeamaize

PROCESSO BIOLOGICO PER LA PRODUZIONE DI IDROGENO

5.5.2.3 *Temperatura*

L'effetto della temperatura sulla produzione di idrogeno è stato analizzato in diversi studi, molti dei quali mostrano una crescita della resa di produzione all'aumentare della temperatura. Lin e Chang (2004) analizzando il range 15 – 34 °C, indicano le temperature tra i 30 e i 34 °C come quelle ottimali. Valdez - Vazquez et al. (2005), su studi effettuati in reattori operanti in semi – continuo, ottengono invece una resa sostanzialmente più alta alla temperatura di 55°C, rispetto a quella a 37 °C.

I risultati, comunque, suggeriscono che le rese e i tassi di produzione dell'idrogeno sono comparabili in condizioni mesofile e termofile, ma drasticamente superiori rispetto a quelli ottenuti a temperatura ambiente.

5.5.2.4 *Configurazione impiantistica*

Volendo affrontare l'aspetto reattoristico i dati a cui fare riferimento sono quelli delle numerose sperimentazioni di laboratorio condotte a partire dal 2000, solo negli ultimi anni si è passati a esperimenti su scala pilota ma ancora in un numero troppo esiguo da permettere l'interpretazione e il confronto dei risultati. I reattori più diffusi sono di tipo CSTR e UASB che presentano rese raffrontabili mentre i sistemi a ritenzione della biomassa (biofilm, granulazione) hanno mostrato un incremento della produttività consentendo tra l'altro, di operare con HRT ancor minori.

Viene mostrato in tabella 5.1 un confronto tra le numerose tipologie reattoristiche prendendo come substrati di riferimento Glucosio e Saccarosio.

Tabella 5.4 Rese di produzione di idrogeno in funzione della configurazione impiantistica

Microorganisms	Substrate	Type of reactor	H ₂ rate (l H ₂ /l/h)
Sludge (wastewater treatment plant)	Molasses	Continuous stirred-tank reactor (CSTR)	0.20
Sludge (wastewater treatment plant)	Glucose	Anaerobic sequencing batch reactor (ASBR)	0.23
Sludge (wastewater treatment plant)	Sucrose	Fixed bed bioreactor with activated carbon (FBBAC)	1.2
Activated sludge and digested sludge	Glucose	Anaerobic fluidized bed reactor (AFBR)	2.4
Sludge (wastewater treatment plant)	Sucrose	Upflow anaerobic sludge blanket reactor (UASB)	0.27
Anaerobic sludge	Sucrose	Polymethymethacrylate (PMMA) immobilized cells	1.8
Sludge (wastewater treatment plant)	Sucrose	Carrier-induced granular sludge bed (CIGSB)	9.3
Sludge (wastewater treatment plant)	Sucrose	Fluidized bed reactor (FBR)	1.4
Sludge (wastewater treatment plant)	Glucose	Anaerobic fluidized bed reactor (AFBR)	7.6 biofilm; 6.6 granules
Sludge (wastewater treatment plant)	Sucrose	Continuously stirred anaerobic bioreactor (CSABR)	15.0
Heat-treated soil	Glucose	Membrane bioreactor (MBR)	0.38

5.5.2.5 *pH*

Durante la dark fermentation il pH scende drasticamente a seguito della produzione di acidi organici. E' dunque necessario solitamente regolare il pH al valore di set-point desiderato mediante dosaggio di soluzione basica.

5.5.3 *Ottimizzazione del processo*

L'ottimizzazione del processo può essere condotta agendo direttamente sulle rese di produzione di Idrogeno oppure sfruttando il potenziale energetico residuo ancora posseduto dall'effluente della fermentazione.

5.5.3.1 *Ingegneria Genetica*

L'ingegneria genetica risponde al primo punto, selezionando opportunamente le specie batteriche si è in grado di escludere quei percorsi metabolici non connessi a produzione di idrogeno mentre manipolando i genomi delle specie idrogenoproduttrici si riesce ad aumentare le rese di produzione. E' ovvio come l'efficacia di questi interventi sia comunque vanificata dalla bassa efficienza massima raggiungibile tramite il processo di fermentazione acida.

Nello schema in figura 5.8 è mostrato il risultato dell'inibizione dei percorsi metabolici che portano alla produzione di lattato e succinato.

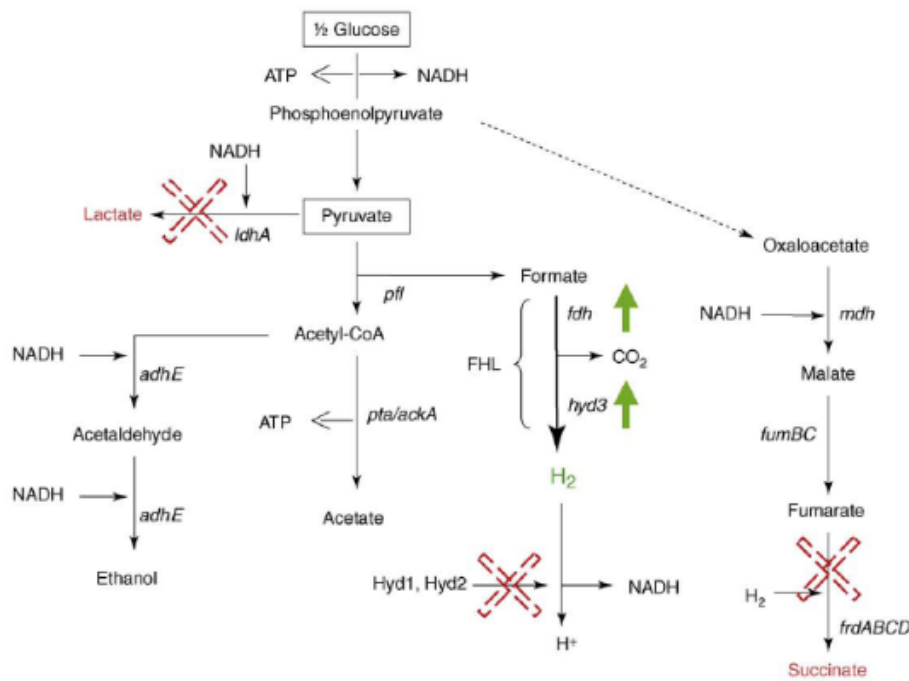


Figura 5.8 Inibizione della produzione di Succinato e Lattato

5.5.3.2 *Secondo stadio*

Come detto la bassa efficienza della dark fermentation fa sì che buona parte del COD del substrato non venga degradato, questo rappresenta un problema dal punto di vista dello smaltimento, in quanto il rifiuto è solo parzialmente stabilizzato, ma anche un'ulteriore opportunità dal punto di vista energetico. Per questo la soluzione più logica prevede di far seguire alla fase di fermentazione un secondo stadio, per esempio reattori fotofermentativi o

PROCESSO BIOLOGICO PER LA PRODUZIONE DI IDROGENO

celle microbiche ma più comunemente si opta per quella che doveva essere la naturale evoluzione del processo ovvero la produzione di metano. L'effluente del primo stadio è infatti ricco di acido acetico e VFA in generale rappresentando il substrato ideale per la metanogenesi acetofila. In figura 5.9 è riportato lo schema della configurazione a doppio stadio:

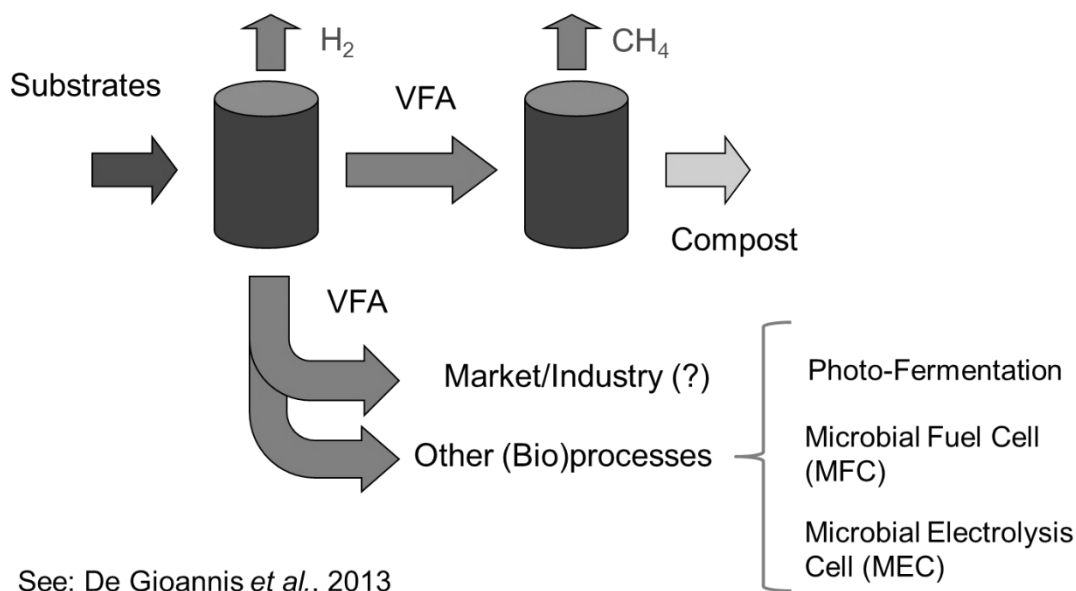


Figura 5.9 Possibili configurazioni a doppio stadio

5.6 Prospettive

Nonostante da ormai più di trent'anni si parli di idrogeno come energia del futuro le tecnologie biologiche di produzione fino ad ora non sono state in grado di dare la spinta alla sua definitiva affermazione superando le limitazioni dovute alla loro scarsa resa e prevalendo sulle problematiche che affliggono l'idrogeno, su tutte lo stoccaggio.

Gli ultimi anni sono stati caratterizzati da una fase di stallo, senza significativi progressi dal punto di vista dell'implementazione di impianti pilota né tantomeno di impianti a scala reale. Ma una notizia potrebbe far sperare per il futuro, ovvero l'annuncio da parte di Toyota della commercializzazione della Mirai, a partire da settembre 2015, primo modello di auto a idrogeno destinato alla produzione in serie. La Mirai ha un motore elettrico da 114 chilowatt, l'equivalente di 155 cavalli, con un'accelerazione da 0 a 100 in 9,6 secondi e una velocità massima di 178 km/h. L'idrogeno è compresso a 700 bar e stoccato in due serbatoi posteriori (sotto il sedile e sull'assale) realizzati in plastica rinforzata con fibra di carbonio, per un totale di 5 kg sufficienti, dichiarano in Toyota, a garantire un'autonomia di circa 500 km. Immettere un'auto del genere sul mercato significa garantire la creazione di una rete capillare di stazioni di

PROCESSO BIOLOGICO PER LA PRODUZIONE DI IDROGENO

rifornimento. Altre case automobilistiche Bmw, Daimler, Hyundai, Honda e il gruppo Volkswagen hanno confermato lo sviluppo di progetti simili.

Così come per la digestione anaerobica, in cui il metano era affiancato dall'anidride carbonica, la stessa CO₂ è presente insieme all'idrogeno nel biogas prodotto dalla fermentazione acida.

E' dunque richiesta la purificazione che può essere effettuata tramite membrane classificate in base alla natura dei materiali che le costituiscono in due fondamentali famiglie:

- membrane polimeriche
- membrane inorganiche

Le prime richiedono più membrane in serie per raggiungere elevati gradi di purezza ma in questo modo la superficie dell'impianto aumenta eccessivamente. Le seconde si dividono in porose, che separano in base alla dimensione e alla distribuzione dei pori, e dense, in cui si sfrutta l'affinità tra idrogeno e un metallo.

La produzione di bioidrogeno troverebbe la collocazione naturale in quegli impianti di digestione anaerobica già operanti con schema a doppio stadio, in questo modo gli investimenti per le modifiche impiantistiche sarebbero limitati.

5.7 Applicazione a scala pilota

Non è un caso che il primo impianto pilota di digestione anaerobica doppio stadio finalizzato al recupero di idrogeno e metano sia stato messo in funzione in Giappone. L'impianto progettato dal *Energy Technology Research Institute (ETRI)* dell'istituto nazionale *AIST (Advanced Industrial Science and Technology)* è stato installato nella città di Tsukuba, e tratta i rifiuti organici della mensa dell'AIST, circa 50 kg/d, oltre a carta 3-5 kg/d, e food waste 10 kg/d. Rispetto all'impianto convenzionale i tempi della digestione sono stati ridotti da 25 a 15 giorni e l'energia recuperata è aumentata del 10-15%. Nella tabella 5.5 sono riportate le caratteristiche dell'impianto e le rese di produzione:

Tabella 5.5 Specifiche dell'impianto pilota giapponese

Item	Description
1. Plant configuration	Plant: 10m (L) x 18m (W) x 5m (H) Laboratory: 5m (L) x 5m (W), two-storied Solubilization/hydrogen fermentation tank: 1m ³ capacity Methane fermentation tank: 0.4m ³ capacity
2. Processing capacity per day	Garbage from AIST cafeteria: 50kg; Paper waste: 3~5kg; Food waste: 10kg
3. Gas output per day	Hydrogen fermentation gas: 0.5~1m ³ Methane fermentation gas: 5~10m ³
4. Target energy recovery (real scale)	55% or higher
5. Technological Features	Organic waste is turned into hydrogen and methane at high speed and high efficiency through the two-stage solubilization-hydrogen fermentation and methane fermentation

PROCESSO BIOLOGICO PER LA PRODUZIONE DI IDROGENO

Nella figura 5.10 (a) si può osservare la veduta dell'impianto con i due serbatoi di stoccaggio del gas (metano nel grande e idrogeno nel piccolo). Nella figura 5.10 (b) si osservano il fermentatore e il digestore.



Figura 5.10 (a) Veduta dell'impianto.



Figura 5.10 (b) I due serbatoi di fermentatore e digestore.

Questi risultati e quelli di altri studi simili sembrerebbero avvalorare la fattibilità del un processo doppio stadio. Ma vista la fragilità in particolare della dark fermentation e i numerosi fattori in gioco è necessario per ogni caso specifico studiare il processo ai fini di ottimizzare la scelta dei parametri per meglio adattarli alla tipologia di rifiuto in ingresso. E' proprio questo il principio su cui si fonda la ricerca alla base del presente dottorato, la necessità di approfondire e contestualizzare gli studi sul processo multi stadio che preveda il recupero di idrogeno nel primo stadio.

6 COMPOSTAGGIO

6.1 **Introduzione**

In questo capitolo viene analizzato il compostaggio descrivendo l'articolazione delle due fasi del processo, i parametri da tenere sotto controllo e i requisiti dal punto di vista impiantistico.

Infine viene proposta un raffronto tra gli scenari di gestione della FORSU sia dal punto di vista della sostenibilità ambientale che economica.

6.2 **Il processo di compostaggio**

Si tratta di un "processo aerobico di decomposizione biologica della sostanza organica che avviene in condizioni controllate (Keener et al, 1993) che permette di ottenere un prodotto biologicamente stabile in cui la componente organica presenta un elevato grado di evoluzione"; la ricchezza in humus, in flora microbica attiva e in microelementi fa del compost un prodotto, adatto a impieghi agronomici, dal florovivaismo alle colture. Il compost è considerato un ammendante con moderato potere fertilizzante.

Non è altro che l'ottimizzazione di un processo che avviene naturalmente grazie all'azione di microrganismi (batteri, funghi, actinomiceti) che operano in modo combinato e sequenziale, fino alla completa mineralizzazione della sostanza rapidamente biodegradabile trasformata in anidride carbonica e vapore acqueo. La sostanza lentamente biodegradabile viene invece convertita ad una forma più stabile.

Nel caso dell'applicazione alla FORSU; più che la produzione di compost di qualità, le finalità del processo sono state soprattutto in passato, l'igienizzazione del prodotto, la riduzione di massa e l'abbattimento del carico inquinante del rifiuto.

Dei rifiuti in ingresso agli impianti compostaggio la FORSU rappresenta la componente maggiore ma come detto anche il digestato, nella sua componente solida, può essere destinato a questo trattamento.

Come si nota dal grafico in figura 6.1, dal 2004 ad oggi la quantità di rifiuti urbani trattati tramite compostaggio è in costante aumento; questo è in conseguenza dell'incremento nella differenziazione da parte dei cittadini (incremento annuale medio nell'ultimo decennio di quasi il 10%).

COMPOSTAGGIO

Sui 5,2 mln di ton/anno di rifiuti organici conferiti tramite raccolta differenziata circa 3,8 milioni vanno a compostaggio. Uniti ai fanghi e appunto al digestato si raggiunge un totale di 4,6 mln di t/a di scarti organici trattati mediante compostaggio.

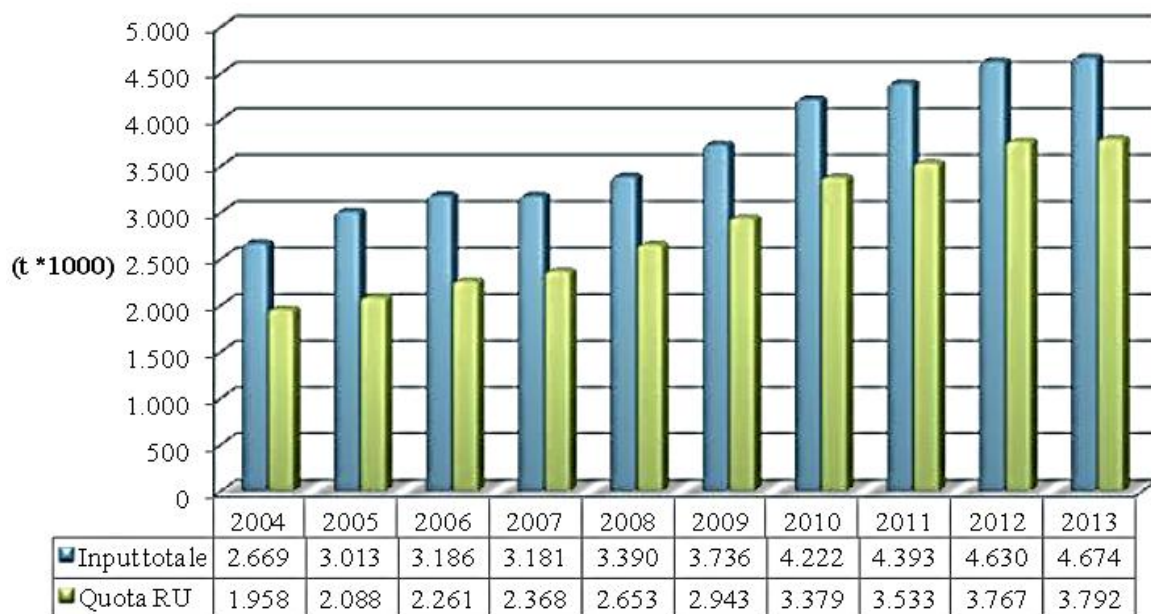


Figura 6.1 Quantitativi dei rifiuti trattati in impianti di compostaggio. Anni 2004-2013. ISPRA

Il compost di qualità, classificato dalla normativa vigente (D.lgs. n.75/2010) come Ammendante Compostato, è un fertilizzante a tutti gli effetti e deve soddisfare i requisiti analitici previsti dalla norma sui fertilizzanti.

Dai dati del Consorzio Italiano Compostatori, si osserva come trova applicazione per il 70 % in agricoltura a pieno campo e per il 30 % venduto per trasformazione in prodotti per il giardinaggio e per la paesaggistica.

Il compost di qualità è venduto con prezzi che variano a seconda della tipologia di fornitura, il prezzo medio di quello sfuso, la tipologia di confezionamento più diffusa, è di circa 15 € / t.

A seguito di un pretrattamento più o meno spinto, inizia il processo di compostaggio vero e proprio articolato in due fasi:

- bio-ossidazione, nella quale si ha l'igienizzazione della massa: è questa la fase attiva (nota anche come high rate, active composting time), caratterizzata da intensi processi di degradazione delle componenti organiche più facilmente degradabili;
- maturazione, durante la quale il prodotto si stabilizza arricchendosi di molecole umiche: si tratta della fase di cura (nota come curing phase), caratterizzata da processi di

COMPOSTAGGIO

trasformazione della sostanza organica la cui massima espressione è la formazione di sostanze umiche.

Prima di poter essere venduto il compost in uscita dalla fase di maturazione è sottoposto a trattamenti di correzione e raffinazione, come la vagliatura finale e confezionamento. In figura 6.2 è riportato un tipico schema di impianto di compostaggio, in cui la FORSU deriva sia da raccolta differenziata che da selezione meccanica.

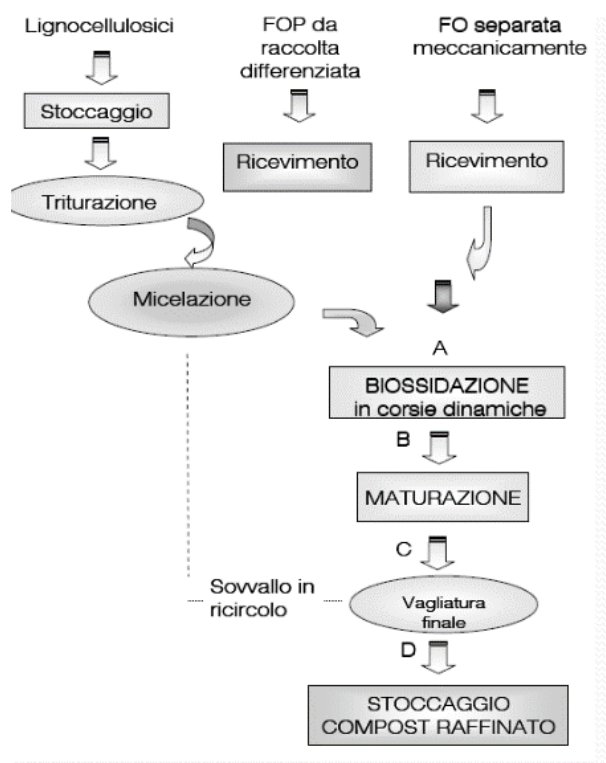


Figura 6.2 Schema tipico di un impianto di compostaggio

Dopo l'apertura dei sacchetti, che dovrebbero essere biodegradabili e compostabili, la FORSU viene ridotta di pezzatura e poi miscelata con lo strutturante, in genere sfalci verdi precedentemente tritati. Lo strutturante mantiene una porosità del rifiuto tale da favorire la diffusione dell'ossigeno.

Per la triturazione possono essere usati molini a martelli o macchine a coclee o rotor dentati.

Nella fase ACT la sostanza organica viene idrolizzata con conseguente produzione di acidi, e abbassamento del pH, tramite reazioni esotermiche. Questo calore aiuta a rispettare i requisiti di legge in fatto di igienizzazione, infatti per garantire la disinfezione la temperatura deve essere mantenuta sopra i 55°C per i primi tre giorni. Non si va oltre per evitare di eliminare la biomassa necessaria per il prosieguo del processo. Per controllare le temperature oltre che il contenuto d'umidità viene immessa aria nel cumulo, l'ossigeno sarà utilizzato per le richieste biochimiche dei microrganismi.

COMPOSTAGGIO

Il sistema di areazione, quindi il sistema di controllo della temperatura nelle zone in cui avviene la trasformazione biologica e il sistema per effettuare il ricambio d'aria all'interno degli ambienti di lavorazione chiusi, inclusi quelli per lo stoccaggio delle matrici da compostare, incide notevolmente sui costi di gestione.

Quando gran parte della sostanza organica rapidamente biodegradabile è consumata la temperatura del sistema diminuisce e il pH si sposta in un campo debolmente alcalino, come si può osservare in figura 6.3.

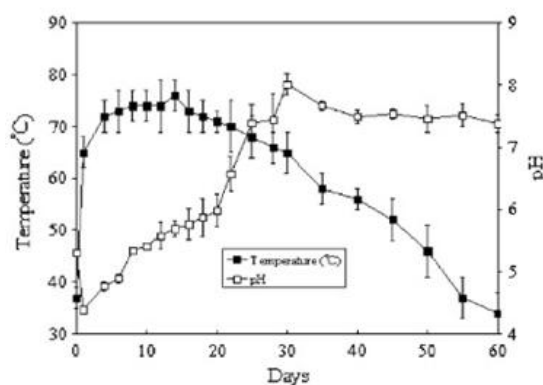


Figura 6.3 Variazione della temperatura e del pH del compost

A questo punto inizia la fase di maturazione in cui il materiale organico è disposto in cumuli, spesso all'aperto. Rivoltamenti periodici sono sufficienti a soddisfare le ridotte richieste di ossigeno che si hanno in questa fase.

Le durate tipiche delle due fasi sono di circa 30 giorni per quella attiva e di circa 60 per quella di maturazione. .

La fase di raffinazione è invece fortemente condizionata da quello che sarà l'utilizzo finale del compost ottenuto. Alla sempre necessaria vagliatura finale, per consentire il recupero dello strutturante, che viene ricircolato in testa all'impianto, può seguire una fase di pellettizzazione o di confezionamento del prodotto, previa valutazione del grado di qualità tramite, ad esempio, di valutazioni dell'indice respirometrico.

Vediamo un riepilogo dei parametri e indici del processo da tenere sotto controllo:

- Porosità del substrato (35 – 50%)
- Densità del materiale ($0,6 \text{ t/m}^3$)
- Umidità del materiale (50-60%)
- Ossigeno (fase ACT 5-15%; fase maturazione 1-5%)

COMPOSTAGGIO

- Temperatura (fase ACT 55-60°C)
- Rapporto C/N (a inizio processo 25-35; a fine processo 15-20)
- pH (a inizio processo 5,5-8; a fine processo 8,5 per legge)

Una prima classificazione impiantistica può essere fatta in base all'automatizzazione delle operazioni; l'uso di nastri trasportatori consente di trasportare in automatico il materiale tra le varie sezioni riducendo la richiesta di manodopera. Spesso però si preferisce la movimentazione mediante mezzi meccanici, per evitare i frequenti interventi di manutenzione richiesti dagli impianti automatizzati.

Un'altra classificazione è quella tra sistemi statici e dinamici che fa riferimento alla modalità di avvenimento della fase ACT.

Tra i sistemi dinamici, alimentati in continuo, quello dei cumuli disposti in corsie è di gran lunga il più diffuso. Il moto del materiale, all'interno di uno spazio chiuso, può avvenire in senso longitudinale o trasversale rispetto alla disposizione delle corsie. Ogni frazione di materiale segue un particolare percorso durante il quale hanno luogo i processi di degradazione. L'areazione forzata viene realizzata mediante platee aeranti realizzate con elementi autoportanti in grado di reggere il passaggio delle pale meccaniche. La movimentazione può avvenire anche, come rappresentato in figura 6.4, mediante macchine rivoltatrici che scorrono su rotaie poste sui muretti delle corsie.

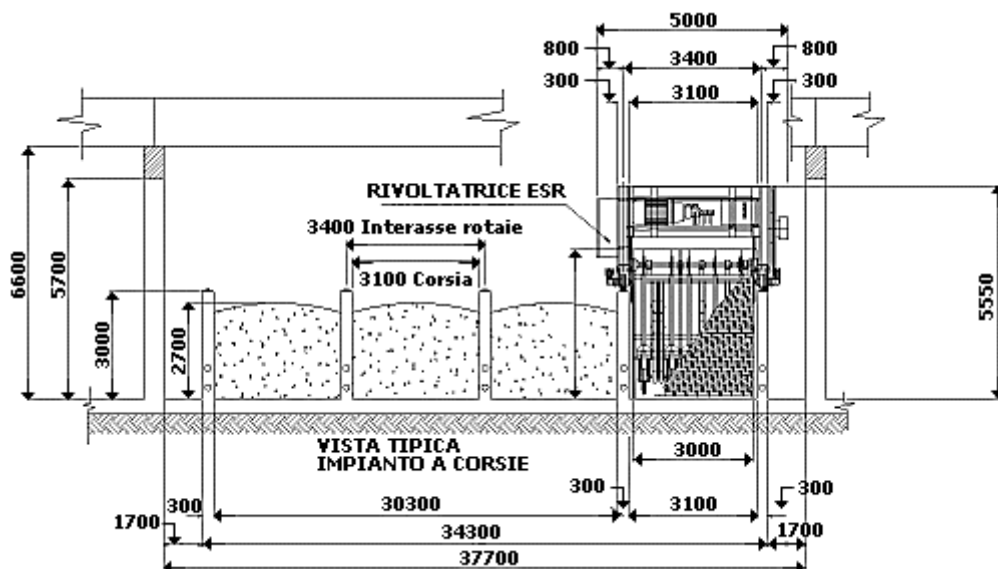


Figura 6.4 Macchina rivoltatrice su binari

Tutte le operazioni della fase ACT avvengono all'interno di capannoni industriali completamente chiusi con ricambi d'aria aventi frequenza maggiore di 4 volumi / ora.

COMPOSTAGGIO

I reattori orizzontali a bacino sono una tipologia di sistema dinamico meno diffusa rispetto a quelli a trincea. La degradazione biologica avviene, dunque, in un unico grande ambiente a pianta circolare o rettangolare, con flusso alimentante diretto dall'alto verso il basso, in cui la movimentazione è realizzata mediante coclee disposte con asse verticale.

Le biocelle e i biocontainers, appartengono invece alla categoria dei sistemi statici. Possono essere schematizzati come dei reattori a tenuta che lavorano in batch, vengono quindi avviati solo quando completamente riempiti. Oltre al sistema di areazione sono dotati di ugelli, disposti nel soffitto, per la regolazione dell'umidità. Tali sistemi rappresentano la tecnologia che si è maggiormente affermata nel campo del compostaggio e oltre a rappresentare l'unica valida alternativa per gli impianti di piccole dimensioni, consentono un ottimo controllo dei parametri di processo, reso possibile dall'impiego di sistemi di monitoraggio e regolazione localizzati. L'emissione di odori, notevolmente inferiore rispetto agli altri sistemi, può essere ulteriormente ridotta inserendo i moduli, almeno in parte dal lato aperto, all'interno di capannoni sottoposti a frequenti ricambi d'aria.

Questi sistemi, se modificati per essere gestiti in continuo, con avanzamento da un estremità all'altra prendono il nome di biotunnel. Ancor meno diffusi sono i biotamburi, i sili verticali e le torri multi – piano.

Va sottolineato che, anche per piccoli impianti, la realizzazione della fase A.C.T. con configurazioni aperte, essendo quella maggiormente odorigena, è estremamente sconsigliata.

La fase di maturazione viene effettuata solitamente all'aperto, con sola copertura orizzontale ma anche all'interno di capannoni, disponendo il materiale in cumuli, sottoposti ad areazione naturale mediante rivoltamenti periodici. Questi possono essere effettuati mediante macchine rivoltatrici mobili o montante su binari.

La problematica maggiore degli impianti di compostaggio, specie dal punto di vista dell'opinione pubblica è l'emissione di odori sgradevoli. Per questo è richiesta un'attenta progettazione degli impianti, in particolare organizzazione delle aree e sistemi di aspirazione, si veda figura 6.5 (a). Inoltre i nuovi impianti dovranno essere ubicati sufficientemente distanti dalle abitazioni civili. Nonostante questi accorgimenti dovrà essere studiata una strategia per affrontare il problema odori, in passato si adottava spesso la dispersione, specialmente per impianti isolati, mentre ora si preferisce l'abbattimento degli odori.

COMPOSTAGGIO

La neutralizzazione può essere ottenuta impiegando ossidanti chimici, mediante scrubber, o per via biologica, attraverso i biofiltri. Nel secondo caso, poiché l'azione è originata dai batteri, è necessario che vengano mantenute particolari condizioni di temperatura, per ottimizzare il metabolismo batterico, e umidità, per creare il contatto tra componente da ossidare e microrganismo. I biofiltri hanno dalla loro un minore costo ma richiedono un più attento monitoraggio delle condizioni operative rispetto agli scrubber.

Come si vede in figura 6.5 (b), all'interno del biofiltro come supporto alla biomassa, si stende uno strato di torba o di compost maturo oppure del legno vergine tritato. Per il dimensionamento di tiene conto del tempo di residenza della corrente gassosa all'interno del filtro.



Figura 6.5 (a) Sistema di aspirazione.



(b) Biofiltro

La commercializzazione dell'ammendante compostato è regolata dal Decreto Legislativo 29 aprile 2010, n. 75: "riordino e revisione della disciplina in materia di fertilizzanti".

Secondo la normativa il compost può essere classificato in 3 categorie:

- Ammendante Compostato Verde, ottenuto solo da scarti di manutenzione del verde ornamentale e altri rifiuti di origine vegetale;
- Ammendante Compostato Misto, prodotto a partire da miscele di FORSU, verde e fanghi e altri scarti;
- Ammendante Compostato Torboso, costituito da una miscela di torba con una delle precedenti tipologie di ammendante. Questo prodotto può essere utilizzato liberamente in agricoltura con lo scopo di migliorare le caratteristiche chimiche, fisiche e biologiche del terreno.

Sono previste una serie di caratteristiche che l'ammendante deve rispettare perché possa essere classificato come prodotto considerato idoneo all'immissione sul mercato. In particolare sono presenti limitazioni su parametri come pH, umidità, carbonio organico, carbonio unico e fulvico, azoto organico, rapporto C/N, metalli pesanti e parametri microbiologici.

COMPOSTAGGIO

Negli ultimi anni si è sentita l'esigenza dell'applicazione di un marchio di qualità al compost. Tale marchio è stato istituito dal CIC come strumento utile agli utilizzatori potenziali del prodotto, nonché agli stessi produttori con lo scopo di incentivare l'offerta e ampliare il mercato.

A tal proposito gli impianti di compostaggio eseguono controlli e verifiche sia sulle matrici organiche da trattare, sia sul prodotto ottenuto.

Ottenere un compost di qualità è dunque importante per avere possibilità di piazzare il prodotto sul mercato a un prezzo competitivo. Nonostante questo i proventi derivanti dalla vendita del compost e dalla tariffa di conferimento del rifiuto in ingresso sono raramente in grado di coprire i notevoli costi operativi dell'impianto, dovuti in particolare all'aerazione che determina dispendio energetico elevato. Non vanno trascurati nemmeno i costi per il trattamento delle emissioni gassose.

L'aspetto economico è proprio il punto che porta a riconsiderare l'intero sistema di gestione della FORSU. In passato la digestione anaerobica e il compostaggio venivano considerati come processi in competizione, alternativi. Ultimamente sta prendendo piede la consapevolezza che questi due trattamenti possono e devono essere integrati. Sono diversi gli esempi di impianti gestiti in maniera esemplare, grazie all'energia recuperata con il biogas si è in grado di sostenere l'intero processo di digestione anaerobica oltre al successivo compostaggio del digestato solido e depurazione del digestato liquido.

6.3 Valutazione economico-ambientale degli scenari di gestione della FORSU

In conclusione dunque i possibili scenari per la gestione della FORSU sono riportati in figura 6.6:

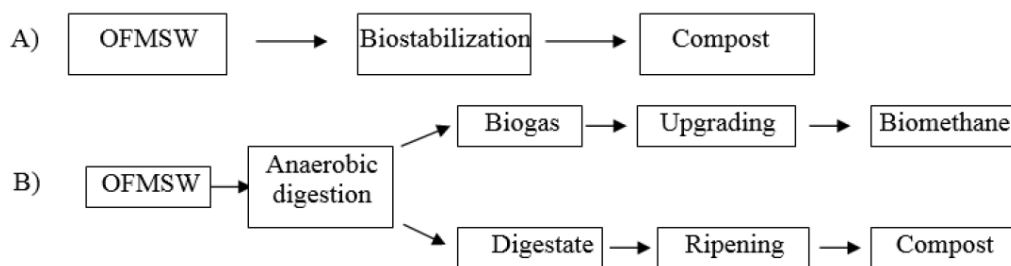


Figura 6.6 I due più comuni scenari di gestione della FORSU
Scenario A: Compostaggio Scenario B: Digestione anaerobica → Compostaggio

La nascita del dualismo tra i due trattamenti è abbastanza comprensibile trattandosi di due processi radicalmente opposti. La digestione anaerobica presenta dei costi di investimento maggiori, richiede una gestione più complessa, pone il problema della gestione del digestato, in particolare della fase liquida; oltre a presentare maggiori difficoltà da punto di vista burocratico autorizzativo e legislativo.

COMPOSTAGGIO

Interessante è il lavoro di simulazione portato avanti dall'ARPA dalla regione Veneto che permette un raffronto dal punto di vista energetico (figura 6.7 a) e ambientale (figura 6.7 b) tra sistema integrato (digestione dry + compostaggio) e compostaggio). Sia dal punto di vista dell'energia, ovviamente, che dal punto di vista della CO₂ equivalente di cui si evita l'emissione il sistema integrato risulta nettamente più favorevole. Quest'ultimo dato è particolarmente interessante e forse per alcuni versi un divario così netto può sembrare sorprendente ma non fa altro che confermare la necessità di adeguare gli impianti di compostaggio esistenti, implementando un sistema di digestione anaerobica. Dunque sia dal punto di vista della sostenibilità economica della gestione della FORSU che dal punto di vista prettamente ambientale la politica da perseguire sembra essere abbastanza chiara.

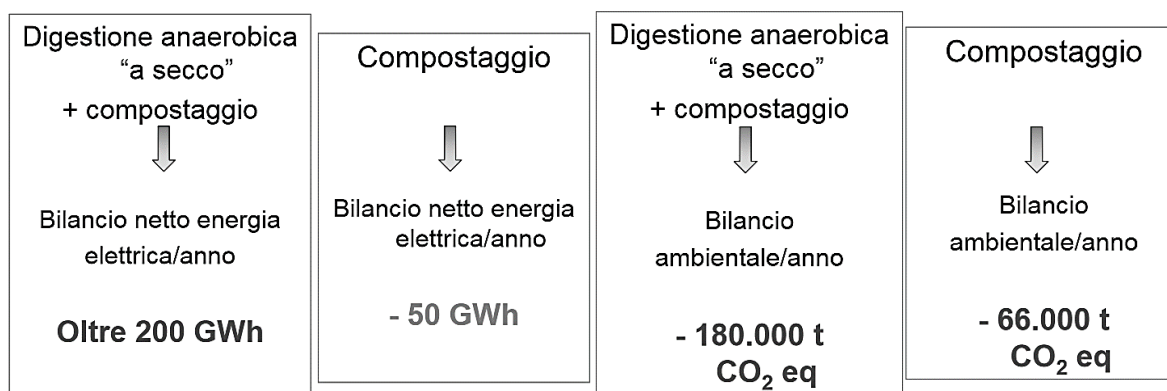


Figura 6.7 (a) Bilancio energetico tra DA+compostaggio e compostaggio. (b) Bilancio ambientale. ARPA Veneto

In Sardegna solo un impianto, quello di Villacidro, attua la gestione combinata digestione anaerobica-compostaggio. Vi sono poi altri 9 impianti di compostaggio, ad Arborea, Capoterra, Tempio, Serramanna, Macomer, Olbia, Ozieri, Sassari e Quirra, anche se non tutti dotati di certificazione di compost di qualità.

Ancor più approfondito è l'esame economico e ambientale portato avanti dalla Asja, importante azienda che si occupa di produzione di energia da fonti rinnovabili.

I due scenari hanno come costi in comune quelli derivanti dalla raccolta differenziata del rifiuto e dalla produzione di compost. Per lo scenario B (Digestione anaerobica+compostaggio) vanno considerati inoltre i costi di gestione del digestore e quelli di upgrading del biogas. I profitti comuni sono invece quelli derivanti dal conferimento del rifiuto presso l'impianto e dalla vendita del compost. Inoltre per lo scenario B si hanno anche, il risparmio in bolletta dato dall'uso del biometano per soddisfare le richieste energetiche dell'impianto, senza dimenticare gli incentivi previsti dal Decreto 5 dicembre 2013 "Modalità di incentivazione del biometano immesso nella rete del gas naturale" per il surplus di biometano che viene immesso in rete.

COMPOSTAGGIO

Inoltre idealmente, il biometano prodotto potrà essere utilizzato anche dai mezzi dell'azienda che si occupa del servizio di igiene urbana abbattendo così anche i costi della raccolta differenziata.

Ecco, in tabella 6.1, i risultati dell'analisi economica:

Tabella 6.1 Analisi economica tra Compostaggio (scenario A) e Digestione anaerobica+compostaggio (scenario B)

SCENARIO	COSTI TOTALI [€ cent/kg FORSU]	RICAVI TOTALI [€ cent/kg FORSU]
A	12,66	0,31 – 2,1
B	3,70	4,25 - 6

L'analisi di tipo LCA (Life Cycle Assessment) permette di valutare le tonnellate di CO₂ equivalente (espresse a tonnellata di FORSU) emesse dai due scenari.

Per lo scenario A le emissioni riguardano la fase di raccolta e trasporto della FORSU mentre al contrario l'uso del compost in agricoltura permette di evitare l'uso di fertilizzanti chimici, la cui produzione causa emissioni rilevanti. Lo scenario B, nella situazione ideale, prevede che le emissioni dovute a raccolta e trasporto vengano azzerate utilizzando mezzi alimentati a biometano, allo stesso modo l'impianto di digestione anaerobica viene considerato ad emissioni zero (carbon neutral). I risultati sono sintetizzati in tabella 6.2:

Tabella 6.2 Risultati del LCA tra Compostaggio (scenario A) e Digestione anaerobica+compostaggio (scenario B)

SCENARIO	EMISSIONI TOTALI [t CO₂/t FORSU]	EMISSIONI EVITATE [t CO₂/t FORSU]
A	0,006	0,044
B	0	0,044

Dunque anche da questa analisi lo scenario B si fa preferire rispetto allo scenario A sia dal punto di vista ambientale che economico. E dunque la riflessione che si vuole proporre riguarda un possibile terzo scenario che preveda una digestione anaerobica doppio stadio finalizzata alla produzione di bioidrogeno in aggiunta al biometano. Con una modifica impiantistica relativamente semplice si potrebbe ottenere un ulteriore beneficio dal punto di vista economico.

Infine si propongono, attraverso il grafico in figura 6.8, i risultati di uno studio condotto dalla Helmut Kaiser Consultancy, che evidenzia la crescita del valore di mercato della digestione

COMPOSTAGGIO

anaerobica nell'ultimo decennio e ipotizza come il trend di crescita sia destinato a continuare, segno che questa tecnologia è destinata ad affermarsi ulteriormente nel prossimo futuro.

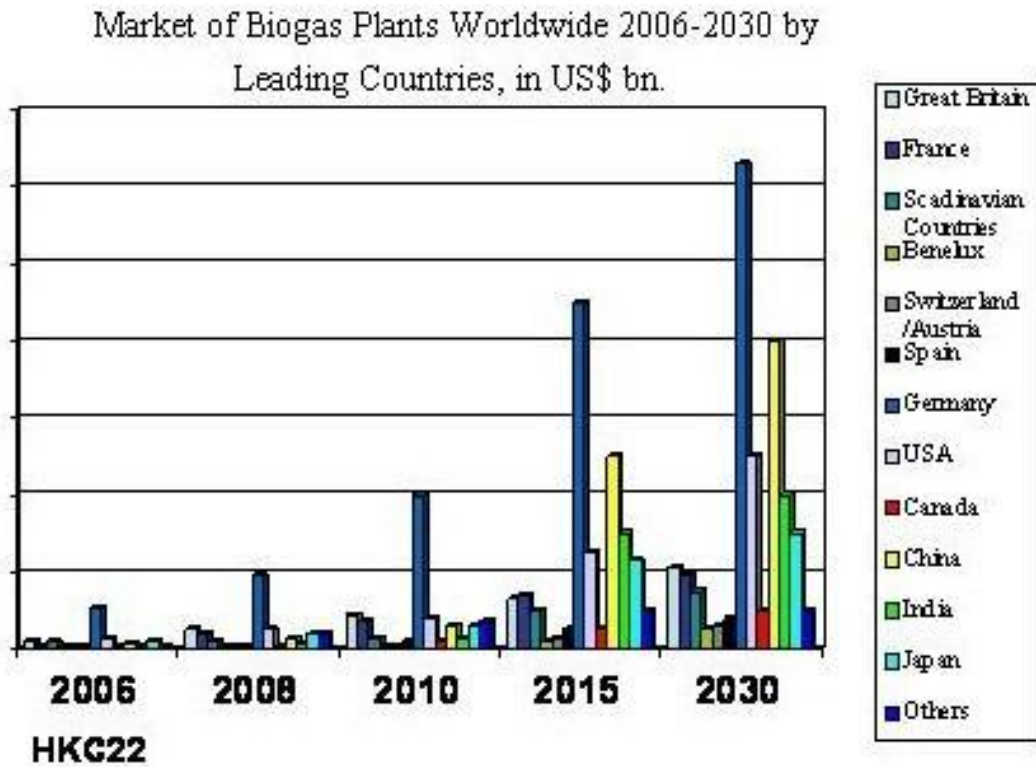


Figura 6.8 Trend storico e previsione di crescita del mercato dei digestori anaerobici. Dato in milioni di dollari.

7 **PARTE SPERIMENTALE: OBIETTIVI**

L'attività sperimentale è stata portata avanti presso i laboratori del Dipartimento di Ingegneria Civile e Ambientale ed Architettura dell'Università di Cagliari.

L'analisi del processo di digestione anaerobica, riportato a partire dal capitolo 4 della presente tesi, ha messo in luce come, pur essendo la tecnologia oramai abbastanza consolidata, restino dei punti d'ombra e degli spunti che vale la pena approfondire.

In particolare nel presente lavoro ci si è voluti concentrare sulla digestione anaerobica bi-stadio, finalizzata alla produzione di idrogeno nel primo stadio, in aggiunta al metano nel secondo stadio, applicata a due substrati molto differenti come caratteristiche chimico/fisiche: il siero da latte e la frazione umida dei rifiuti urbani.

La produzione fermentativa di idrogeno non ha ancora avuto un'applicazione su scala reale, si è quindi deciso di valutare, in primo luogo, la fattibilità del processo, per poi passare all'ottimizzazione dei parametri operativi in grado di massimizzare le rese di produzione di idrogeno. Il processo è stato attentamente monitorato anche e soprattutto in previsione del secondo stadio, verificando che l'effluente del primo stadio permettesse di raggiungere una stabile produzione di metano. Infine si è voluto proporre il confronto tra il recupero energetico ottenibile attraverso il processo combinato e quello relativo ad un tradizionale processo metanigeno monostadio.

Quest'ultimo obiettivo si applica in particolare al substrato FORSU, già ampiamente trattato nei digestori tradizionali. Per il siero invece la casistica applicativa è assai più limitata, oltre al fatto che le caratteristiche stesse di questo refluo sono fortemente variabili in funzione del processo produttivo e del tipo di latte utilizzato. Quindi oltre agli obiettivi generali sempre validi, per lo specifico siero da noi utilizzato (derivante da un formaggio misto ovino-vaccino) il primo delicato punto è stato la valutazione di fattibilità sia della produzione di idrogeno che di quella di metano. Trattandosi di un territorio solo parzialmente esplorato, sono state dunque necessarie numerose regolazioni dei parametri chiave (pH, HRT) prima di raggiungere una stabilità accettabile del processo.

L'ultimo punto trattato ha riguardato la gestione del digestato, valutando la compostabilità della fase solida.

8 **MATERIALI E METODI**

8.1 **Introduzione**

La sperimentazione ha riguardato l'applicazione della digestione anaerobica doppio stadio alla frazione organica dei rifiuti e al siero di latte. La caratterizzazione di questi due substrati e quella dei due inoculi utilizzati per i test è riportata nel presente capitolo. Sono inoltre descritte le metodiche e le strumentazioni utilizzate per la caratterizzazione, così come quelle utilizzate per analizzare i campioni prelevati dai reattori nel corso delle prove.

Sono illustrate le caratteristiche dei fermentatori e le procedure operative seguite per l'esecuzione delle prove, sia in modalità di alimentazione batch che semicontinua.

Infine vengono mostrate le metodiche relative alle prove di compostaggio.

8.2 **Materiali: Digestione Anaerobica**

Nell'arco dei tre anni di sperimentazione sono stati utilizzati:

- siero di latte (substrato);
- frazione organica dei rifiuti urbani (substrato);
- miscela aerata campionata dalla vasca di ossidazione biologica di un impianto di trattamento delle acque reflue civili (inoculo / fase liquida);
- fango metanigeno campionato dal digestore anaerobico di un impianto di trattamento della frazione organica dei rifiuti solidi urbani (inoculo).

8.2.1 *Campionamento e caratterizzazione del substrato: Siero*

Il siero da latte usato proviene dal caseificio “Ferruccio Podda” ubicato a Sestu (CA). Il campionamento è stato effettuato con una frequenza media di un prelievo ogni 25 giorni, ovvero ogni qual volta si è reso necessario il reintegro delle scorte in laboratorio con del siero fresco: è stata quindi trascurata la giornaliera degradazione del suo contenuto organico, limitata dalla conservazione in frigorifero ad una temperatura di 4°C.

Il siero adoperato è il residuo della caseificazione di un formaggio denominato “Misto Classico”, prodotto con una miscela di latte 75% ovino e 25% vaccino.

MATERIALI E METODI

È da evidenziare il fatto che spesso, per problematiche legate alla disomogeneità delle materie prime necessarie alla caseificazione, le caratteristiche di un campione fossero molto diverse da quelle del campione “medio”, comportando lo scarto del relativo siero.

Le caratteristiche medie del siero usato sono riportate nella tabella 8.1.

Tabella 8.1 Caratteristiche medie del siero

Parametro	Valore
pH	4,2
Temperatura di caseificazione	35° - 40°
ST [%]	7,5
SV [% su ST]	93,7
COD totale [g/l]	66-67
COD disciolto [g/l]	52-53
TN [g/l]	1,8
TN disciolto [g/l]	1,1
NH ₄ ⁺ [mg/l]	1,7
TOC totale [g/l]	22,8
TOC disciolto [g/l]	17,6

8.2.2 Caratterizzazione del substrato: FORSU

Il rifiuto è stato riprodotto in laboratorio utilizzando residui organici di origine domestica. Le diverse componenti sono state scelte in modo da rappresentare al meglio la frazione organica dei rifiuti urbani proveniente dalla raccolta differenziata. La composizione percentuale del rifiuto è riportata in tabella 8.2:

Tabella 8.2 Composizione della FORSU riprodotto in laboratorio

Composizione	% in peso
Pasta	12
Verdura	55
Frutta	17
Pane	8
Carne	8

Il materiale ottenuto è stato tritato a dimensioni inferiori ai 5 mm in modo da renderne agevole il passaggio attraverso le tubazioni di alimentazione ai reattori.

La preparazione della FORSU per l'alimentazione delle prove in modalità batch è stata effettuata 24 ore prima della partenza del test, in modo da poter avere i risultati delle analisi sui solidi totali e

MATERIALI E METODI

solidi volatili, richiesti per la composizione della miscela con l'inoculo, in base al rapporto F/M scelto in fase di pianificazione della prova.

Invece la preparazione, durante i test in semi-continuo, vista la loro lunga durata, è stata effettuata mediamente ogni 10 giorni, conservando il materiale in bustine da 500g ciascuna, all'interno di un congelatore.

La caratterizzazione della FORSU è riportata in tabella 8.3

Tabella 8.3 Caratteristiche medie della FORSU

Parametro	Valore
pH	5,5
ST [%]	18,8
SV [% su ST]	95,6
TOC totale [% su ST]	49,1
TOC disciolto [g/l]	37,9
TN [% su ST]	2,8

8.2.3 *Campionamento e caratterizzazione dell'inoculo: miscela aerata*

La miscela aerata è stata prelevata ogni 10 – 15 giorni dalle vasche di ossidazione dell'impianto di trattamento delle acque reflue di Is Arenas (Cagliari). Successivamente al prelievo, di circa 20 litri per volta, la miscela è stata quindi conservata in cella frigorifero alla temperatura di 4°C.

Tabella 8.4 Caratteristiche medie della miscela aerata

Parametro	Valore
pH	7,1
ST [%]	0,6
SV [% su ST]	61,7
TOC totale [% su ST]	32,7
TOC disciolto [g/l]	7,6
TN [% su ST]	6,4

8.2.4 *Campionamento e caratterizzazione dell'inoculo: fango metanigeno*

L'inoculo usato per alimentare il reattore destinato alla metanogenesi è un fango metanigeno proveniente dall'impianto di trattamento dei rifiuti solidi e delle acque di rifiuto civili gestito dalla Villaservice S.P.A ed ubicato nel comune di Villacidro.

Tabella 8.5 Caratteristiche medie dell'inoculo metanigeno

Parametro	Valore
pH	7,8
ST [%]	2,3
SV [% su ST]	51,6
TOC totale [% su ST]	19,5
TOC disciolto [g/l]	3,1

8.3 Metodiche analitiche: Digestione Anaerobica

8.3.1 pH

Il pH fornisce una scala di misura dell'acidità o della basicità di un campione attraverso l'attività dello ione ossonio in soluzione acquosa.

Analiticamente il pH è definito come:

$$pH = -\text{Log} [H^+]$$

La misura del pH viene fatta per via potenziometrica mediante l'impiego di uno strumento detto "pH-metro", il cui funzionamento si basa sulla misura della conduttività del campione, quest'ultima proporzionale alla concentrazione di ioni.

Durante le sperimentazioni sono stati impiegati due pH-metri con funzionamento analogo. Entrambi sono dotati di un elettrodo, membrana in vetro, alla cui estremità è presente un bulbo. All'interno dell'elettrodo è presente un filo di platino immerso in una soluzione a pH noto. La differenza di potenziale che si crea tra la superficie interna ed esterna della membrana consente la determinazione del pH.

8.3.2 Solidi totali

Rappresentano il residuo solido dopo l'evaporazione dell'acqua. Sono stati determinati lasciando il campione essiccare per 24 ore in stufa alla temperatura di 105°C.

Sono stati impiegati i seguenti strumenti:

- Stufa termo-ventilata regolata a 105°C
- Capsule di alluminio
- Bilancia elettronica con sensibilità 0,0001 g

Il parametro è stato determinato nel modo seguente:

MATERIALI E METODI

1. si pesano singolarmente le tare di due capsule di alluminio, appositamente siglate in modo da renderle facilmente distinguibili;
2. si sversa all'interno delle capsule il campione da analizzare e si determina il peso lordo della singola capsula;
3. Si ripongono le capsule nella stufa a 105°C per 24 ore
4. Si pesano le singole capsule e si determina il contenuto di solidi totali come:

$$ST \% = \left(1 - \frac{P_{mix} - P_{105^{\circ}C}}{P_{mix} - P_{tara}} \right) \cdot 100$$

Dove:

P_{mix} , peso della capsula riempita col campione [g],

$P_{105^{\circ}C}$, peso della capsula successivamente alle 24 ore di essiccamento [g],

P_{tara} , peso della capsula senza campione [g].

8.3.3 *Solidi volatili*

I Solidi Volatili (SV) rappresentano la massa di sostanza secca che volatilizza per combustione fino a peso costante. Rappresentano, in prima approssimazione, la frazione organica della sostanza secca. La misura dei solidi volatili in ingresso e in uscita dal reattore consente di apprezzarne le prestazioni biologiche.

Per la misura sono state utilizzate:

- forno a muffola;
- capsule in alluminio o ceramica;
- bilancia elettronica con sensibilità pari a 0,0001 g.

La procedura utilizzata per la determinazione è la seguente:

- il campione essiccato, compreso della capsula, è introdotto all'interno del forno a muffola e portato a peso costante alla temperatura di 550 °C (tempo di permanenza: circa 2 h).
- si determina il peso della (capsula + campione ossidato ad alta temperatura).

MATERIALI E METODI

Poiché tutte le masse son note, sia la tara, sia le lorde corrispondenti al campione tal quale, al campione secco e al campione ossidato, è possibile determinare la frazione volatile oltre a quella totale.

La differenza tra il lordo ossidato e il lordo essiccato costituisce la frazione inerte, composta da ceneri e da sostanze inorganiche.

La concentrazione di Solidi Volatili (SV) nel campione, espressa in percentuale rispetto ai Solidi Totali, è determinata attraverso la seguente relazione:

Dove:

Ptara Peso della capsula utilizzata per contenere il campione [g]

P105°C Peso della capsula più il campione essiccato a 105°C [g]

P550°C Peso della capsula più il campione ossidato a 550°C [g]

8.3.4 *Filtrazione*

Alcune analisi preliminari di caratterizzazione e alcune analisi giornaliere, sono da effettuarsi sul campione filtrato. A tal scopo, per la filtrazione sono stati usati i seguenti strumenti:

- filtro da 0,45 μm ;
- blocco filtrante costituito dal sostegno per il filtro con base forata e tubo in gomma per il recupero del filtrato, e dal contenitore per liquidi tronco-conico in plastica della Millipore;
- beuta codata, dove poter disporre il blocco filtrante nell'imbocco superiore e dotata di un tubo per l'aspirazione dell'aria laterale;
- pompa da vuoto, collegabile al tubo laterale della beuta;
- vials in vetro per il recupero del filtrato all'interno della beuta.

8.3.5 *COD*

Il COD è l'acronimo di chemical oxigen demand, ovvero la domanda chimica di ossigeno. Espresso in milligrammi di ossigeno per litro, rappresenta la quantità di ossigeno necessaria per la completa ossidazione dei composti organici ed inorganici presenti nel campione da analizzare.

MATERIALI E METODI

La procedura per la determinazione del COD di un campione è descritta dal metodo ufficiale IRSA-CNR numero 5130. Il metodo si basa sull'ossidazione delle sostanze organiche ed inorganiche presenti in un campione. Grazie ad una soluzione di dicromato di potassio in presenza di acido solforico e solfato d'argento, viene catalizzata l'ossidazione; l'eccesso di dicromato di potassio poi viene titolato con una soluzione a concentrazione nota di solfato di ammonio e ferro. La concentrazione delle sostanze organiche ed inorganiche ossidabili è proporzionale alla quantità di dicromato di potassio consumato.

La preparazione del campione viene fatta prelevando con pipetta automatica 1 ml di campione e portando a volume con acqua distillata in un matraccio da 200 ml. Per semplificare la metodica, sono stati usati dei reattivi predosati in fiale (cuvette) alle quali vengono aggiunti 2 ml di campione; dopo essere state agitate, vengono infine immerse nel termoreattore a 150°C per due ore trascorse le quali potrà essere fatta la lettura mediante spettrofotometro.

Lo spettrofotometro permette di misurare l'intensità della radiazione elettromagnetica in funzione della sua lunghezza d'onda. Ogni sostanza presenta uno spettro caratteristico che, riferito allo spettro standard, permette di conoscere la concentrazione del campione da analizzare. Lo spettrofotometro usato è il Lange DR 2800 in grado di leggere i test in cuvetta Lange usati per l'analisi.

8.3.6 Azoto totale

Anche per la determinazione di questo parametro (TN) è stata scelta l'analisi allo spettrofotometro.

La diluizione dei campioni in questo caso è stata di 1:100, ed in ogni provetta sono stati inseriti 1,3 ml di campione, 1,3 ml di reattivo A (idrossido di sodio) ed una capsula dell'agente ossidante B. Trascorsa un'ora a 100°C nel termoreattore, si inserisce il microcap C; dopo l'agitazione, è stato prelevato un campione da 0,5 ml da inserire in una cuvetta contenente 0,2 ml di reattivo D. Il campione infine è stato analizzato allo spettrofotometro dopo un'attesa di 15 minuti necessari per la colorazione delle specie presenti.

8.3.7 Azoto ammoniacale

L'azoto ammoniacale viene misurato sempre con l'ausilio dell'analisi spettrofotometrica.

Per ogni campione filtrato da analizzare viene realizzata l'opportuna diluizione all'interno di matracci da 50 ml, un ulteriore matraccio viene riempito con acqua distillata.

Sono state aggiunte in ogni matraccio 3 gocce di sale di Seignette ed 1 ml di reattivo di Nessler.

MATERIALI E METODI

Impostato lo zero dello strumento a partire dall'analisi delle cuvette riempite con il bianco, si sostituisce una cuvetta contenente il bianco con il primo campione da analizzare; l'assorbanza è definita grazie alla retta di taratura.

Lo spettrofotometro usato per la misura è l'Hitachi U-2000.

8.3.8 TOC solubile

Il TOC (total organic carbon), è la misura del carbonio presente nel campione legato ai composti organici.

Tipicamente, la misura del TOC, consiste nelle misure del carbonio totale (TC) e inorganico (IC), cioè quello presente nell'anidride carbonica disciolta e nei sali. Sottraendo dal carbonio totale quello inorganico si ottiene il TOC. Alcune metodiche di analisi consistono nel rimuovere il carbonio organico e misurare in seguito quello rimasto.

Per la determinazione è stato utilizzato il modulo liquidi dello strumento TOC-VCSH prodotto dalla Shimadzu, in grado di eseguire le misure in automatico e in continuo.

Lo strumento misura prima il TC che viene liberato sotto forma di CO₂ per combustione catalitica, mentre misura l'IC attraverso la CO₂ liberata a seguito dell'immissione di un acido.

La misura del TC viene effettuata iniettando un volume tra 10 e 100 µl di campione filtrato, all'interno della camera di combustione. La camera di combustione riscalda il campione fino a 680°C. Si ha, quindi, l'evaporazione dell'acqua e la conversione in anidride carbonica di tutto il carbonio, organico e inorganico, presente. Il gas prodotto viene indirizzato alla unità di analisi (NDIR, non-dispersive infrared gas analyzer) che restituisce il valore di concentrazione.

Per determinare il valore di IC, una porzione di campione viene iniettato nella camera di reazione dove entra a contatto con una soluzione di acido fosforico. La CO₂ liberata viene quantificata grazie all'unità NDIR.

Lo strumento realizza le iniezioni automaticamente mediante un pompaggio, inoltre consente di memorizzare diverse rette di taratura. Prima di iniziare l'analisi si dovrà scegliere quale retta adottare in base al range all'interno del quale si suppone sia compreso il TOC.

8.3.9 TOC totale

Per la determinazione è stato utilizzato il modulo solidi SSM-5000A connesso allo strumento TOC-VCSH della Shimadzu. Il modulo TOC-VCSH funge da unità di controllo, permettendo di

MATERIALI E METODI

impostare le misure e restituendo i risultati, mentre l'SSM-5000° altro non è che l'unità di combustione, dotata di due fornaci, 900°C per il TC e 200°C per l'IC. Il valore restituito dallo strumento, per differenza tra TC e IC, indica la percentuale di carbonio organico presente nel campione secco introdotto nello strumento.

Mentre nel modulo liquido il campionamento avveniva in automatico per il TOC totale dopo aver fatto essiccare il campione, vengono pesati i quantitativi di materiale da introdurre all'interno delle fornaci. Lo strumento è in grado di rilevare correttamente tra 0,1 e 30 mg di C per il TC e tra 0,1 e 20 mg di C per l'IC. Trattandosi di quantità esigue è molto importante tentare di omogenizzare al meglio il materiale essiccato. Il TC viene determinato mediante ossidazione per combustione catalitica mentre per l'IC in seguito alla pre-acidificazione il campione è portato a 250°C e viene valutata la CO₂ rilasciata.

8.3.10 Carboidrati

Si è scelta la metodologia Dubois colorimetrica per la determinazione degli zuccheri e dei loro derivati.

Reagenti impiegati:

- Soluzione stabile di fenolo al 5% in peso;
- Acido solforico concentrato al 95,5%;
- Soluzione standard di glucosio;
- Acqua distillata per il campione bianco.

Procedura:

Il campione da analizzare deve essere diluito in modo da poterlo confrontare con la concentrazione della soluzione standard compresa tra 0 – 100 mg/l.

1. Prendere 1 ml di campione e di soluzione standard;
2. Aggiungere in ciascuno 1 ml di soluzione fenolica;
3. Aggiungere ad entrambi 5 ml di acido solforico;
4. Attendere 5 minuti;
5. Mescolare;

MATERIALI E METODI

6. Attendere altri 10 – 20 minuti;
7. Leggere l'assorbanza a 490nm per gli esosi e 480 nm per pentosi e acidi uronici.

8.3.11 Acidi volatili

L'analisi della concentrazione di acidi grassi volatili è stata effettuata mediante analisi gas-cromatografica. I laboratori del DICAAR sono provvisti di due gas-cromatografi, lo strumento utilizzato durante la sperimentazione è un GC HP modello 6890.

I meccanismi di separazione sfruttati nella cromatografia in fase gassosa sono due: adsorbimento e ripartizione. Il gas inerte utilizzato (elio) consente il trascinarsi delle componenti della miscela in analisi lungo la colonna cromatografica. L'iniettore o camera di iniezione, ha il compito di assicurare l'istantanea vaporizzazione del campione. La camera di iniezione è dotata di un sistema di resistenze variabili in grado di permettere di raggiungere la temperatura ritenuta più adatta per la vaporizzazione della miscela. L'introduzione del campione viene effettuata con un'iniezione su un apposito setto di gomma al silicone posto tra una ghiera metallica e il dispositivo di attacco alla colonna. La colonna cromatografica presente nel GC impiegato è di tipo capillare (tipo: HP-FFAP, 30 m, diametro interno 0.53 mm). La colonna è mantenuta ad una temperatura stabile essendo alloggiata in una camera termostatica a circolazione di aria calda. Un dispositivo permette all'operatore di stabilire la temperatura, la quale può essere mantenuta costante per tutta la durata dell'analisi (analisi isoterma) oppure fatta variare (analisi programmata).

Il campione, posto in testa alla colonna e sottoposto al flusso costante del gas di trasporto, viene separato nelle sue componenti in funzione di quanto queste siano affini (di solito per polarità) alla fase fissa. Quando il campione fuoriesce dall'estremità finale della colonna (si dice che è stato eluito), viene raccolto da un rivelatore in grado di evidenziare le varie sostanze che fuoriescono in tempi diversi, il quale emette un segnale con un'intensità proporzionale alla concentrazione di tali sostanze. Il diagramma che rappresenta il segnale generato dal rivelatore in funzione del tempo, fissato a zero l'istante in cui il campione è stato immesso nella colonna, è il cromatogramma del campione. Il cromatogramma si presenta come una sequenza di picchi di varia ampiezza ed altezza distribuiti lungo l'asse del tempo.

Ogni sostanza iniettata in colonna (in determinate condizioni di flusso di carrier, di fase stazionaria e di temperatura) è caratterizzata da un proprio tempo di ritenzione, il quale corrisponde al tempo che intercorre fra l'iniezione del campione e la sua uscita dalla colonna.

MATERIALI E METODI

Le sostanze che presentano maggiore affinità nei confronti della fase stazionaria della colonna, saranno caratterizzate da un tempo di ritenzione elevato, e viceversa. Ciò è funzione del coefficiente di adsorbimento tra fase gassosa e fase liquida.

La concentrazione di ciascun componente della miscela nel gas eluente è funzione quindi della sua isoterma di adsorbimento. Le sostanze che fuoriescono da una colonna cromatografica possono essere evidenziate con diversi tipi di rivelatori, i quali hanno il compito di trasformare in impulso elettrico il passaggio di ciascun componente della miscela gassosa cromatografata. Ve ne sono di diversi tipi, in funzione del principio fisico utilizzato per rilevare l'uscita delle sostanze dalla colonna.

Il rivelatore presente nel GC HP 6890, utilizzato nelle analisi, è uno spettrometro di massa. I singoli componenti eluiti dalla colonna cromatografica raggiungono una camera di ionizzazione dove subiscono una frammentazione ad opera di un fascio di elettroni fortemente accelerati da una differenza di potenziale (gli elettroni ad alta velocità "bombardano" le molecole che vengono così demolite, frammentate in ioni). Si generano così diversi frammenti ionici (derivanti da ciascun componente eluito) differenziati l'uno dall'altro dalla loro massa. Tali frammenti verranno separati gli uni dagli altri in base alla loro massa (la carica di ciascun frammento è usualmente unitaria).

Il dispositivo che separa i singoli ioni è detto analizzatore (in particolare è un quadrupolo) e opera in condizioni di alto vuoto. Si ottiene in questo modo uno spettro di massa che contiene informazioni sulle masse dei frammenti ionici prodotti durante lo stadio di ionizzazione. Dallo spettro di massa ottenuto sperimentalmente si risale (mediante confronto con spettri di massa disponibili in "librerie" informatiche, es.: NIST) al componente eluito dalla colonna GC.

La gas-cromatografia accoppiata alla spettrometria di massa (GC-MS) consente di avere informazioni sia di tipo qualitativo che di tipo quantitativo sui componenti di una miscela di sostanze.

La metodica utilizzata prevede una preventiva acidificazione con acido fosforico tale da abbassarne il pH fino all'incirca a valori di 2 ÷ 3. La temperatura dell'iniettore è 250°C, la modalità di iniezione è di tipo split, con rapporto di splittaggio di 20:1, il flusso in colonna è pari a 1,2 ml/min. Il forno ha una temperatura iniziale di 60°C per poi raggiungere la temperatura di 220°C con una rampa di 10°C/min, temperatura che viene mantenuta per 2 minuti. La durata dell'analisi è 20 minuti.

MATERIALI E METODI

La determinazione della concentrazione dei VFA è stata realizzata mediante una retta di calibrazione costruita con quattro punti basandosi su altrettanti campioni standard.

Lo standard utilizzato presenta una concentrazione di partenza pari a 10 mM ed è costituito da una miscela in acqua e metanolo (98:2) di:

- acido acetico;
- acido propionico;
- acido isobutirrico;
- acido butirrico;
- acido isovalerico;
- acido valerico;
- acido isocaproico;
- acido caproico;
- acido eptanoico.

Anche lo standard è stato acidificato fino al raggiungimento di valori di pH pari a $2 \div 3$.

8.3.12 *Composizione biogas*

Gli strumenti usati per la determinazione delle concentrazioni dei gas prodotti durante il processo fermentativo sono:

- Analizzatore di CO₂, CH₄ ed O₂ prodotto dalla EcoControl, modello LFG 22;
- Analizzatore di H₂, prodotto dalla EcoControl, modello ID 250.

Il primo è un analizzatore portatile in grado di valutare le percentuali in volume di CO₂, CH₄ e O₂ con l'ausilio di una pompa aspirante interna con portata di 200 ml al minuto; questa viene semplicemente collegata alle colonne nelle quali viene convogliato il gas dal reattore. L'anidride carbonica ed il metano vengono stimati agli infrarossi, mentre un sensore elettrochimico valuta il volume dell'ossigeno.

In modo analogo, anche il misuratore della percentuale di idrogeno in fase gassosa è provvisto di una pompa interna che permette di visualizzare nel display il volume del gas rilevato all'ingresso del tubo di aspirazione sulla base di un sensore a conducibilità termica.

8.3.13 Apparato strumentale

Per le prove in batch e per le prove in semi-continuo di produzione di idrogeno è stato impiegato il fermentatore BIOFLO 110 della New Brunswick Scientific, riportato nella figura 8.1.



Figura 8.1 Reattore BIOFLO 110

Il reattore è provvisto di diversi moduli ciascuno adibito ad un compito specifico. In particolare sono presenti:

- Moduli di controllo per la misura di temperatura, agitazione, ossigeno disciolto e infine pH;
- Modulo di pompaggio: sono presenti quattro pompe peristaltiche indipendenti, due di queste sono state impiegate per il dosaggio di delle soluzioni acida e basica;
- Unità di controllo: permette di impostare il valore dei parametri con cui si desidera operare, come il pH, l'ossigeno disciolto, la temperatura e la velocità di agitazione;

MATERIALI E METODI

- Reattore: è un vessel di vetro con capienza di 3 litri, la regolazione della temperatura è effettuata attraverso una camicia esterna riempita di acqua che viene riscaldata e agitata per mezzo di un ancoretta magnetica;

Il reattore viene chiuso attraverso un coperchio sul quale sono presenti appositi ingressi per le diverse sonde di controllo, tubazioni di ingresso e di uscita oltre all'alloggiamento del motore del sistema di agitazione. I diversi fori sono provvisti di guarnizioni e quelli non impiegati sono chiusi attraverso dei tappi a vite.

Alla base del reattore è presente un collegamento all'acqua di corrente, questa viene richiamata quando la temperatura dell'acqua all'interno della camicia è troppo alta, l'acqua rimossa viene quindi scaricata.

L'agitazione è garantita da una pala con turbina Rushton.

Le soluzioni per il controllo del pH, NaOH 5M e HCl 2N, sono contenute all'interno di bottiglie da 1 litro (figura 8.2).



Figura 8.2 Bottiglie contenenti soluzioni di soda caustica e acido nitrico

Per valutare la produzione del gas si è adottato un sistema a spostamento di volume, costituito da quattro colonne graduate in vetro, riportato in figura 8.3.



Figura 8.3 Colonne in vetro per la determinazione del volume di gas prodotto

Ciascuna colonna ha una capacità di 2 litri ed è riempita con una soluzione acida e salina, colorata con metilarancio per rendere facilmente leggibile gli spostamenti di volume. La configurazione con 4 colonne è stata realizzata collegando in parallelo due coppie di colonne in serie tra loro.

Una volta riempite le colonne, la differenza di quota tra il livello del serbatoio (posto in basso) e quello delle colonne consente di produrre una depressione all'interno del reattore tale da garantire l'allontanamento del gas. La composizione del gas è stata determinata in maniera istantanea mediante i due analizzatori portatili della "ECOCONTROL", collegando gli stessi al sistema di stoccaggio del gas.

Nello specifico per quanto riguarda la concentrazione volumetrica di idrogeno si è utilizzato l'analizzatore "ECO30" (figura 8.4 a), il cui funzionamento è basato su un sensore a conducibilità termica.

MATERIALI E METODI

Per quanto riguarda invece la misurazione della concentrazione volumetrica di metano, di anidride carbonica, e di ossigeno, ci si è affidati all'analizzatore modello "LFG20" (figura 8.4 b). Per i primi due composti gassosi la tecnica di misura si basa sull'impiego di una cella ad infrarossi e sull'assorbimento selettivo delle frequenze relative. La misura dell'ossigeno, invece, viene eseguita per via elettrochimica.



Figura 8.4 (a) Analizzatore ECOCONTROL modello ECO3; (b) Analizzatore ECOCONTROL modello LFG20

Il reattore utilizzato per lo stadio metanigeno del processo anaerobico è un DiaCHROM MS - F1 rappresentato in figura 8.5.



Figura 8.5 Reattore DiaCHROM MS - F1

Differisce rispetto al BIOFLO 110 innanzitutto per la maggiore capacità, il vessel di vetro, infatti, presenta una capienza massima di 5 litri. Il sistema di controllo della temperatura, oltre che alloggiare il sensore nella lastra superiore, consiste in uno scambiatore di calore interno, raffreddato tramite acqua corrente.

Il sistema di agitazione, di tipo meccanico, si avvale di una pala con turbina Rushton, in grado di portare la velocità di rotazione della pala da 1 a 2000 rpm.

Oltre alle sonde del pH e dell'Ossigeno disciolto, il Diachrom, possiede un sensore per il rilevamento del potenziale RedOx.

Al di sotto del quadro di controllo sono installate 4 pompe peristaltiche che possono essere azionate automaticamente dal software operativo o manualmente.

8.4 Substrato siero: Prove di digestione Anaerobica

8.4.1 Prove batch- Produzione di H_2

Il lavoro svolto durante il dottorato è stato la prosecuzione di una sperimentazione sul siero iniziata in occasione della tesi di laurea specialistica e concretizzatasi in una pubblicazione su rivista (De Gioannis et al. 2014). Trattandosi di un substrato mai testato in precedenza si era deciso di valutare l'effetto del pH sull'efficienza di produzione di idrogeno attraverso test condotti a diversi valori di pH. Era stata inoltre valutata l'efficienza in presenza o meno di un inoculo esterno.

In tabella 8.6 è riportato il riepilogo delle prove condotte:

Tabella 8.6 Riepilogo prove batch – Produzione di Idrogeno

Substrato	Inoculo	pH testati
100% Siero	0%	5,5 – 6,5 – 7,5 – 8,5
90% Siero	10% Miscela aerata	5,5 – 6,5 – 7,5 – 8,5

8.4.2 Prove in Semi-continuo- Primo stadio di produzione di H_2

Sulla base dei risultati delle prove batch sono stati condotti degli esperimenti in modalità semi-continua, riportati in tabella 8.7.

Tabella 8.7 Riepilogo prove semi-continuo – Primo stadio di produzione di Idrogeno

Substrato	Inoculo	Set-point pH	HRT [giorni]
100% Siero	0%	7,5	2
100% Siero	0%	6,5	2
100% Siero	0%	5,5	2

8.4.3 Prove in Semi-continuo- Secondo stadio di produzione di CH_4

Una volta raggiunta la stabilità del processo di produzione di idrogeno si è proceduto all'alimentazione del secondo stadio con l'effluente dello stadio fermentativo. Secondo lo schema operativo riportato in figura 8.6.

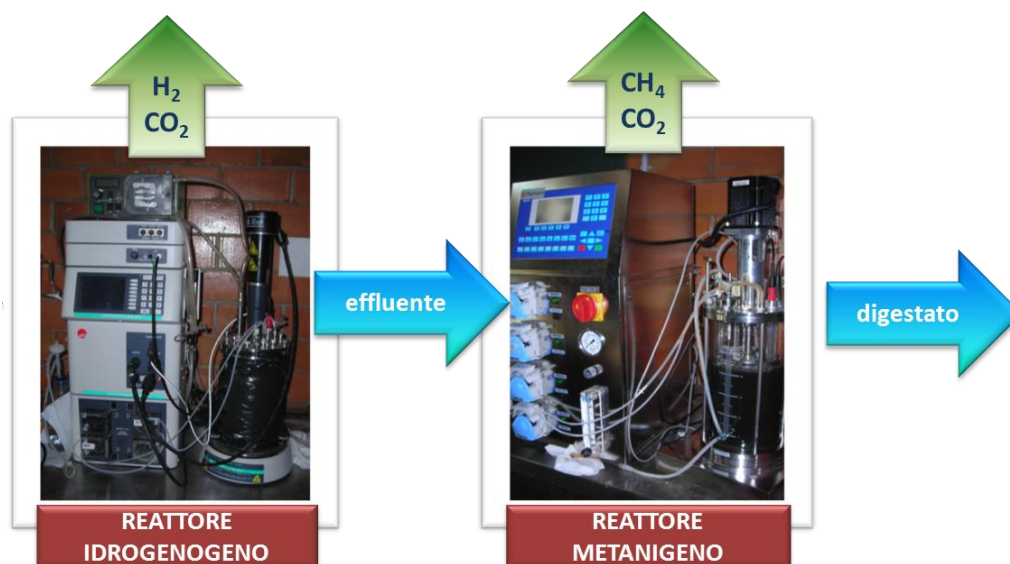


Figura 8.6 Schema di alimentazione del processo a doppio stadio

In tabella 8.8 sono riportati i test condotti, scegliendo due differenti HRT:

Tabella 8.8 Elenco test secondo stadio – siero di latte

Substrato	Inoculo	Set-point pH	Hrt [d]
Effluente 1° stadio	Fango Metanigeno	Non controllato	10
Effluente 1° stadio	Fango Metanigeno	Non controllato	15

8.4.4 Schema riepilogativo prove: substrato siero

Le prove in modalità batch sono state eseguite riempiendo il reattore con il substrato siero, con e senza aggiunta di inoculo esterno.

Durante le prove in semi-continuo, entrambi i reattori sono stati alimentati/scaricati giornalmente in funzione dell'HRT scelto, con l'obiettivo di simulare, in piccola scala, il funzionamento di un impianto reale.

Riepilogando quanto detto nei precedenti paragrafi, le prove condotte sono riportate in tabella 8.9.

Tabella 8.9 Riepilogo prove in semi-continuo doppio stadio, Substrato: siero

Substrato	Obiettivo	Inoculo	pH	Tipo di processo	Altri parametri operativi
CW 100% vol.	H ₂	-	5,5 – 6,5 – 7,5 – 8,5	Batch	T = 39°C
CW 90% vol.	H ₂	FA	5,5 – 6,5 – 7,5	Batch	T = 39°C
CW 100% vol.	H ₂	-	7,5 – 6,5 – 5,5	Semi-continuo in doppio stadio	T = 39 °C HRT(H ₂) = 2 gg
	CH ₄	FM	NC		T = 39 °C HRT(CH ₄) = 10 – 15 gg

8.5 Prove substrato FORSU: Digestione Anaerobica

8.5.1 Prove batch – Primo stadio di produzione di H₂

Per le prove è stato impiegato il fermentatore BIOFLO 110 della New Brunswick Scientific. Basandosi su una precedente sperimentazione batch (Cappai et al. 2014), che aveva individuato il pH 6,5 ottimale come quello ottimale, particolare attenzione è stata prestata ad uno dei parametri che, insieme al pH, maggiormente influenzano il processo, ovvero il rapporto F/M che mette in relazione il substrato disponibile rispetto ai microrganismi inoculati. Nel nostro caso alla FORSU è stato addizionato l'inoculo, fango attivo, secondo quattro diversi rapporti di miscelazione. La sequenza delle prove condotte è riportato in tabella 8.10.

Tabella 8.10 Prove batch – Primo stadio di produzione di idrogeno

Substrato	Inoculo	pH	F/M [g SV substrato / g SV inoculo]	Composizione della miscela (peso/peso)
FORSU	Fango attivo	6,5	4	15% FORSU – 85% FA
FORSU	Fango attivo	6,5	7	25% FORSU – 75% FA
FORSU	Fango attivo	6,5	12	35% FORSU – 65% FA
FORSU	Fango attivo	6,5	18	45% FORSU – 55% FA

MATERIALI E METODI

8.5.2 Prove batch – Secondo stadio di produzione di CH₄

Per le prove sono stati impiegati sia il fermentatore BIOFLO 110 della New Brunswick Scientific che DiaCHROM MS - F1.

Individuato, per il primo stadio, l’F/M più performante, l’effluente di tale prova è stato alimentato al secondo stadio. L’inoculo usato per il secondo stadio è stato il fango metanigeno, miscelato in rapporto F/M pari a 0,5 rispetto al substrato. La tabella 8.11 riepiloga le condizioni operative adottate:

Tabella 8.11 Prova batch - Secondo stadio di produzione di metano

Substrato	Inoculo	pH	F/M [g SV substrato / g SV inoculo]
Effluente primo stadio (F/M = 7)	Fango metanigeno	Non controllato	0,5

8.5.3 Prove batch – Digestione anaerobica monostadio - produzione di CH₄

L’obiettivo di questa tipologia di test è stato quello di ottenere i dati necessari per procedere a un immediato confronto tra il processo di digestione monostadio e il processo doppio stadio, riguardante il recupero dell’idrogeno, oltre al metano. Il riepilogo del test eseguito è riportato in tabella 8.12:

Tabella 8.12 Prove batch di gestione anaerobica monostadio

Substrato	Inoculo	pH	F/M [g SV substrato / g SV inoculo]
FORSU	Fango metanigeno	Non controllato	0,5

8.5.4 Prove in Semi-continuo- Primo stadio di produzione di H₂

Raccolto un numero sufficiente di dati attraverso le prove in modalità batch si sono potute trarre le indicazioni per la pianificazione delle prove in semi-continuo. In particolare la scelta che ha richiesto le maggiori attenzioni è stata quella dell’F/M del primo stadio. Come si osserva dalla tabella 8.13 si è optato per una miscela in alimentazione costituita per il 45% dal rifiuto e per il 55% dall’inoculo.

Tabella 8.13 Prova in semi-continuo - Primo stadio di produzione di idrogeno

Substrato	Inoculo	pH	F/M [g SV substrato / g SV inoculo]	Composizione della miscela [peso/peso]	HRT [giorni]
FORSU	Fango attivo	6,5	18	45% FORSU – 55% FA	2

8.5.5 Prove in Semi-continuo- Secondo stadio di produzione di CH₄

L'effluente del primo stadio è stato giornalmente alimentato al reattore di metanogenesi, in base al valore di HRT. La sequenza delle prove è riportata nella tabella 8.12.

Tabella 8.14 Prove in semi-continuo - Secondo stadio di produzione di metano

Substrato	Inoculo	Set-point pH	Hrt [d]
Effluente 1° stadio	Fango Metanigeno	Non controllato	10
Effluente 1° stadio	Fango Metanigeno	Non controllato	15
Effluente 1° stadio	Fango Metanigeno	Non controllato	20
Effluente 1° stadio	Fango Metanigeno	Non controllato	25

8.5.6 Schema riepilogativo substrato FORSU

Riepilogando quanto detto nei precedenti paragrafi, sono 4, i test di produzione di idrogeno condotti in modalità batch, 2 i test batch di produzione di metano, un monostadio e un secondo stadio, mentre il processo a due stadi è stato condotto in 4 prove differenti. L'elenco delle corredo dai parametri operativi è riportato in tabella 8.15.

Tabella 8.15 Riepilogo prove, Substrato: FORSU

Substrato	Obiettivo	Inoculo	pH	F/M	Tipo di processo	Altri parametri operativi
FORSU	H ₂	FA	6,5	4 - 7 - 12 - 18	Batch	T = 39°C
FORSU (effluente 1° stadio)	CH ₄	FM	N.C.	0,5	Batch - Secondo stadio	T = 39°C
FORSU	CH ₄	FM	N.C.	0,5	Batch - Monostadio	T = 39°C
FORSU	H ₂	FA	5,5	18	Semi-continuo in doppio stadio	T = 39 °C HRT(H ₂) = 2 gg
	CH ₄	FM	NC	-		T = 39 °C HRT(CH ₄) = 10 - 15 - 20 - 25 gg

8.6 Procedure operative: Digestione Anaerobica

8.6.1 Prove batch: Stadio idrogenogeno

All'avvio di ciascuna delle prove in batch effettuate le operazioni comuni sono state:

- preparazione della matrice rifiuto organico/fango aerato (solo nelle prove con FORSU);
- pesata del substrato (miscela FORSU/fango aerato o siero) per conoscere il quantitativo di partenza;
- pesata delle bottiglie di acido e base: in modo da valutare quanto di ciascuna soluzione è stato dosato dal sistema di controllo per mantenere il pH costante. Le bottiglie vengono quindi collegate al modulo di pompaggio;
- riempimento delle colonne: sollevando il serbatoio la soluzione colorata entra nelle colonne scalzando il gas presente all'interno. Una volta che si è raggiunto il livello di partenza, l'uscita del gas viene chiusa ed il serbatoio posizionato in basso. Ciò consente di porre l'intero sistema in depressione e favorire così l'allontanamento del gas dal reattore;
- calibrazione della sonda del pH: la sonda interna del reattore viene calibrata impiegando delle soluzioni a pH noto;
- impostazione dei set - point: per tutte le prove sono stati attivati i controlli di temperatura (39°C), di pH (5,50; 6,50 o 7,50) e di agitazione (200 rpm);
- riempimento del reattore con la miscela o con il siero e lettura dei parametri di partenza. In particolare sono stati trascritti i valori di temperatura e pH iniziali oltre che il livello delle colonne e l'orario di partenza;
- oscuramento del reattore: per evitare che la luce raggiunga il substrato potendo favorire il metabolismo di eventuali batteri fotosintetici il reattore viene rivestito con fogli opachi;
- determinazione dei solidi totali, dei solidi volatili, del TOC e dei carboidrati di partenza.

Una volta avviata la prova le operazioni giornaliere sono state le seguenti:

- determinazione del peso delle bottiglie delle soluzioni di acido e base in modo da valutare il volume di miscela all'interno del reattore;
- prelievo di un campione di almeno 50 ml, su questo si sono fatte le analisi dei solidi totali, solidi volatili e TOC;
- monitoraggio dei livelli di produzione di biogas, l'abbassamento del liquido contenuto nelle colonne è dovuto al gas prodotto all'interno del reattore;

MATERIALI E METODI

- analisi del gas prodotto attraverso gli appositi strumenti, per alcune prove si è reso necessario il controllo del gas diverse volte lungo l'arco delle 24h.

8.6.2 Prove batch: Stadio metanigeno

- preparazione della matrice effluente primo stadio/fango metanigeno secondo l'F/M scelto;
- pesata del substrato di alimentazione per conoscere il quantitativo di partenza;

Da questo punto in poi valgono le stesse operazioni descritte al paragrafo precedente.

8.6.3 Prove in semi-continuo: Stadio idrogenogeno

All'avvio di ogni prova, sono state eseguite le stesse identiche operazioni delle prove in modalità batch. Durante la prova invece:

- preparazione giornaliera del substrato di alimentazione;
- scarico e alimentazione del reattore attraverso la pompa peristaltica, in quantità funzione del tempo di ritenzione idraulica;
- raccolta di un campione, circa 50 ml, dell'effluente;
- prelievo, successivo all'alimentazione, di un campione dai reattori;
- pesata delle bottiglie di acido e di base: pesare giornalmente o anche con maggiore frequenza le due bottiglie consente di conoscere come varia la quantità di miscela all'interno del reattore.;
- monitoraggio dei livelli di produzione del biogas: la lettura viene fatta sulla base del livello del liquido nelle colonne, l'abbassamento di questo livello corrisponde, ed è dovuto, alla produzione di gas che dalla testa del reattore si sposta nelle colonne. La lettura del livello di gas prodotto viene fatta con elevata frequenza in modo da riuscire ad apprezzare l'istante di inizio della produzione e gli intervalli di tempo più produttivi.
- rilievo della composizione del biogas: attraverso i due strumenti descritti è possibile valutare la percentuale, sul totale prodotto, di: ossigeno, anidride carbonica, metano e idrogeno. La cadenza di questa misura è funzione della quantità di gas prodotta;
- analisi, sui 2 campioni prelevati.

8.6.4 Prove in semi-continuo: Stadio metanigeno

L'avvio delle prove di metanogenesi avviene nel seguente modo:

- Riempimento del reattore con l'inoculo (fango metanigeno).

MATERIALI E METODI

A partire dal giorno seguente le operazioni giornaliere sono:

- Pesata dell'effluente del primo stadio (in funzione dell'HRT scelto);
- scarico e alimentazione del reattore attraverso la pompa peristaltica;
- raccolta di un campione, circa 50 ml, dell'effluente;
- prelievo, successivo all'alimentazione, di un campione dai reattori;
- pesata delle bottiglie di acido e di base;
- monitoraggio dei livelli di produzione del biogas;
- rilievo della composizione del biogas;
- analisi, sui 2 campioni prelevati.

8.7 Compostaggio: Materiali.

Nella fase finale della ricerca si è voluto dunque valutare la compostabilità del digestato derivante dalle prove doppio stadio in semicontinuo aventi come substrato la FORSU.

Al fine di avere un'indicazione valida indipendentemente dalla situazione operativa del reattore di metanogenesi, è stata realizzata una miscela tra digestato derivante da condizioni operative ottimali e digestato campionato in periodi caratterizzati da prestazioni scadenti del processo metanigeno, nel rapporto in peso di 1:5.

Per poter procedere, essendo la digestione applicata un processo ad umido, si è reso necessario separare mediante centrifugazione, (10 minuti a 5000 giri/min), la fase solida dalla torbida liquida. La componente solida del digestato è stata sottoposta a compostaggio mentre la fase liquida è stata studiata in termini di tossicità. Il materiale da sottoporre a compostaggio è stato ospitato all'interno di reattori in materiale plastico di forma rettangolare.

Nel corso dei 90 giorni di test il contenuto dei reattori è stato rivoltato manualmente per tre volte al giorno in modo da garantire sufficiente aereazione passiva ma anche da omogenizzare l'umidità del materiale in fase di compostaggio. Proprio l'umidità, secondo necessità, è stata corretta manualmente aggiungendo dell'acqua.

In tabella 8.16 è riportato il FAS calcolato per il digestato, sia in condizioni operative ottimali che non, e per lo strutturante.

Tabella 8.16 Caratteristiche del digestato e dello strutturante: densità, umidità e FAS.

Parametro	Digestato (condizioni ottimali)	Digestato (condizioni scadenti)	Strutturante
Bulk density [g/cm ³]	1,05	1,05	0,07
Particle density [g/cm ³]	1,61	1,61	0,5
Dry matter [%]	24,1	21,6	93
FAS [%]	20,3	18,6	81,2

8.8 Metodiche analitiche: Compostaggio

8.8.1 Condizioni interne

Nella prima fase del compostaggio, la fase attiva, la composizione dell'atmosfera interna e la temperatura sono state monitorate prima di ogni rivoltamento.

La composizione dei gas è stata determinata con l'LFG-20 già descritto in questo stesso capitolo.

La temperatura è stata misurata in cinque punti del reattore al fine di ottenere un valore medio sufficientemente rappresentativo.

8.8.2 FAS e Densità

In un processo aerobico quale il compostaggio l'aria deve essere in grado di diffondersi uniformemente all'interno del rifiuto; la corretta scelta del parametro FAS, ovvero la percentuale di pori non saturi, (free air space) è quindi cruciale per la buona riuscita della prova. Per la sua determinazione è stata adottata la seguente formula (Jeris, et al., 1973 S. 8).

$$FAS = 1 - \frac{BD * DM}{PD} * DM$$

La bulk density (BD) fornisce un'indicazione sul grado di compattazione posseduto dal rifiuto, è stata determinata riempiendo un beaker con il materiale fino a raggiungere una tacca e pesandone il contenuto. Questo peso è stato poi rapportato al volume noto.

La particle density (PD) rappresenta la densità di una singola particella ed è stata determinata tramite il picnometro AccuPyc 1330 (Micromeritics). Il principio di misura del picnometro è basato sulla variazione di pressione dell'elio in un volume noto. Il peso del campione determinato con bilancia a 4 cifre decimali è inserito nella schermata dello strumento e l'analisi viene lanciata. L'elio viene immesso nella cella in cui si trova il campione fino a raggiunge il valore di pressione p1. Quindi viene aperta una valvola di espansione che collega la cella con il campione alla camera di espansione, l'elio si distribuisce tra le due camere raggiungendo una pressione di equilibrio p2, la

MATERIALI E METODI

quale viene registrata. Essendo noti i volumi delle due camere (V_{cell} and $V_{expansion}$), lo strumento ricava il volume del campione (V_{sample}) a partire del cambiamento di pressione applicando una formula ricavata dell'equazione dei gas ideali:

$$V_{sample} = V_{cell} - \frac{V_{expansion}}{\frac{p_1 - p_a}{p_2 - p_a} - 1} \quad p_a = \text{pressione atm.}$$

La densità delle particelle è ricavata tramite il rapporto:

$$\rho_{particle} = \frac{m_{sample}}{V_{sample}}$$

Il range ottimale per il FAS è compreso tra 30 to 36 % (Jeris, et al. 1973), il valore nettamente inferiore ottenuto per il digestato ha reso necessario l'incremento della porosità aggiungendo trucioli di legno come strutturante nel rapporto di miscelazione volumetrico di 3:1 (trucioli:digestato).

8.8.3 *Contenuto d'acqua*

Il procedimento è lo stesso descritto per la determinazione dei solidi totali, la formula da applicare mette in relazione il peso tal quale con il peso secco, in uscita dalla stufa a 105°C. Il risultato è espresso in percentuale.

$$U = \frac{\text{Peso Tal Quale} - \text{Peso Secco}}{\text{Peso tal quale}} * 100\%$$

8.8.4 *pH e conduttività elettrica*

Queste misure vanno effettuate sull'eluato derivante dal campione secco, circa cinque grammi di campione secco sono stati diluiti 1:10 (rapporto in peso) con acqua distillata e posti in agitazione per un'ora. Sull'eluato sottoposto a filtrazione è stato determinato il pH mediante il pH-metro HI 4221 (Hanna Instruments).

Per la conduttività elettrica è stata adottata una diluizione 1:50 (rapporto in volume) con acqua distillata e la misurazione è stata effettuata, direttamente sull'eluato, tramite lo strumento HQ30d della casa Hach. Il valore letto dallo strumento è stato quindi moltiplicato per 50 per tenere conto della diluizione adottata.

8.8.5 *TOC solubile*

Sul campione filtrato, previa diluizione con acqua deionizzata, sono state effettuate le misure di determinazione del TOC mediante lo strumento Shimadzu già descritto in questo stesso capitolo.

MATERIALI E METODI

8.8.6 Nitrati e Fosfati

Il cromatografo ionico ICS-90 della Dionex è stato utilizzato per la determinazione di nitrati e fosfati a partire dal campione filtrato, opportunamente diluito con acqua deionizzata per adattarsi al range di misura dello strumento. Per i nitrati la diluizione volumetrica è stata 1:5 (filtrato : acqua) mentre per i fosfati 1:25.

Circa 10 ml dei campioni così preparati sono stati iniettati nello strumento, dove insieme all'eluente, una soluzione carbonatica, vengono inviati alla colonna di separazione riempita con resina polimerica. Nella colonna gli ioni vengono separati in base ai diversi tempi di ritenzione. Il percorso continua verso la zona di soppressione della conduttività dell'eluente e di incremento di quella degli ioni tramite scambio ionico. In questo modo viene incrementata la capacità di rilevazione degli ioni di interesse che avviene nella cella successiva; il segnale in arrivo dalla cella viene registrato in automatico dal software Chromeleon ® Chromatography Data System. Quindi sulla base della lettura degli standard di calibrazione a ogni picco viene associato il corrispondente ione in funzione del tempo di ritenzione. L'area dei picchi rappresenta la concentrazione dello ione, la quale viene poi calcolata in funzione della diluizione adottata.

8.8.7 Ammoniaca

L'analisi, già descritta in questo capitolo, è stata effettuata leggendo il campione filtrato, opportunamente diluito e preparato (sale di Seignette e reattivo di Nessler), tramite lo spettrofotometro U-2000 della Hitachi.

8.8.8 TOC totale

Lo strumento TOC-VCSN and the SSM-5000A della Shimadzu è stato utilizzato per determinare il carbonio organico totale del campione secco.

8.8.9 Solidi volatili

Anche per i solidi volatili la procedura è identica a quella descritta in precedenza.

8.8.10 Test respirometrico statico

L'obiettivo primario della prova di compostaggio è stato la verifica della capacità di stabilizzazione del carico organico residuo del digestato, tramite il processo aerobico. Per valutare il grado di stabilità raggiunto, test respirometrici statici sono stati effettuati ogni 30 giorni. La durata del test è pari a 4 giorni, e il risultato è indicato comunemente con la sigla BOD₄ o AT₄ ed espresso in mg O₂/d.

MATERIALI E METODI

Lo strumento utilizzato è il SAPROMAT® della H+P Labortechnik, il quale consente di valutare la stabilità di un rifiuto o di un compost valutando il consumo di ossigeno, in condizioni statiche. Esso consiste in un bagno termostato, regolato a 20°C, nel quale sono immerse delle bottiglie aventi capacità pari a 500 ml. La bottiglia di reazione viene connessa al generatore di ossigeno e al misuratore di pressione. La CO₂ prodotta dai microrganismi aerobici viene assorbita da idrossido di sodio. La depressione così generata attiva il generatore di ossigeno, fino a quando la pressione iniziale non venga ristabilita. Lo strumento registra in termini di unità, le quali vengono convertite nell'equivalente ammontare di ossigeno, usando il fattore $0,25 \frac{\text{mg O}_2}{\text{U}}$ specifico per il Sapromat. Quindi la quantità di ossigeno è riferita alla massa di sostanza secca immessa nella bottiglia, secondo la seguente formula.

$$BOD_4 = \frac{U_4 * 0,25 \frac{\text{mg O}_2}{\text{U}}}{g \text{ ST} * VS (\% \text{ sui ST})}$$

8.8.11 Test di germinazione

Il test di germinazione ha come obiettivo quello di valutare la fitotossicità del compost prodotto ed è stato eseguito a inizio e a fine processo secondo la norma UNI 10780:1998.

Nel dettaglio il procedimento adottato è stato il seguente:

- circa 5 grammi di materiale secco sminuzzato è stato addizionato con acqua distillata fino a raggiungere un umidità del 85%;
- dopo due ore il campione è stato sottoposto a centrifugazione a 600 giri/min per 15 minuti;
- il surnatante è stato filtrato a 0,8 µm;
- il filtrato è stato poi diluito 1:1 e 3:1 con acqua distillata;
- sono state preparate 10 piastre di Petri disponendo sulla loro superficie della carta assorbente che è stata imbevuta con un ml di soluzione, più precisamente, in 5 piastre è stata distribuita la soluzione più concentrata e nelle altre 5 la soluzione meno concentrata;
- 5 piastre in cui la carta assorbente è stata imbevuta con la sola acqua distillata sono state utilizzate come bianco;
- in ogni piastra di Petri sono stati distribuiti casualmente 10 semi di *Lepidium sativum*;
- le piastre, una volta chiuse, sono state poste in incubazione a 27°C per 24 ore;
- al termine delle 24 ore aggiungendo etanolo si è bloccata la germinazione andando a contare il numero di semi germinati (G) e la lunghezza radicale (L). Con la formula seguente è stato determinato l'indice di germinazione per le due diluizioni analizzate.

$$GI_d = \frac{G_d * L_d}{G_b * L_b} * 100\%$$

d: diluzione (1:1 or 3:1) b: bianco

MATERIALI E METODI

Dalla semplice media dei due indici si ottiene l'indice di germinazione globale (GI):

$$GI = \frac{GI_{1:1} + GI_{3:1}}{2}$$

8.8.12 Acidi umici e acidi fulvici

La degradazione della sostanza organica porta alla formazione degli acidi umici e fulvici la cui presenza nel compost permette di incrementare la produttività del terreno al quale viene addizionato. Non stupisce dunque che affinché il compost possa essere considerato tale, per legge, va rispettato un contenuto minimo di queste sostanze.

La valutazione del parametro è stata effettuata a inizio e a fine prova secondo la seguente procedura:

- circa 2 kg di materiale secco tritato vengono immessi in una beuta insieme a 100 ml di soluzione estraente 0,1 M di soda (NaOH) e sodio pirofosfato ($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$);
- dopo aver azotato per un minuto per allontanare l'ossigeno, la beuta è posta in incubazione a 50°C per 48 ore, durante le quali viene mantenuta in agitazione mediante agitatore magnetico;
- viene raffreddata e centrifugata a 13000 giri/minuto per 15 minuti;
- il surnatante viene filtrato a 0,8 μm e 25 ml di filtrato vengono acidificati a pH inferiore a 2 mediante dosaggio di acido solforico;
- dopo pochi minuti si formano i fiocchi, contenenti gli acidi umici, che vengono separati per centrifugazione a 3000 giri/minuto per 20 minuti, mentre gli acidi fulvici restano in soluzione nel surnatante;
- il surnatante viene fatto passare attraverso una colonna di poly vinyl pyrrolidone (PVP) e viene completata la risolubilizzazione degli acidi fulvici grazie a una soluzione di NaOH;
- la determinazione delle concentrazioni delle due fasi è stata determinata mediante il TOC Analyzer della Shimadzu.

Sulla base dei due TOC solubili, misurati sul filtrato e sulla soluzione ottenuta al termine della procedura, e del TOC totale misurato sulla fase solida, è possibile calcolare i tre parametri:

- DH (degree of humification): rapporto tra TOC della soluzione contenente acidi umici e acidi fulvici (HA+FA) e TOC della fase liquida ottenuta per filtrazione (TEC). Tale rapporto è espresso in percentuale.

$$DH = \frac{(HA * FA)}{TEC} * 100 [\%]$$

- HR (humification rate): rapporto tra TOC della soluzione contenente acidi umici e acidi fulvici (HA+FA) e TOC della fase solida (TOC tot). Tale rapporto è espresso in percentuale.

$$HR = \frac{(HA * FA)}{\text{TOC tot}} * 100 [\%]$$

MATERIALI E METODI

- HI (humification index): rapporto tra la componente non umica del TOC solubile e il TOC solubile costituito da acidi umici e fulvici.

$$HI = \frac{TEC - (HA * FA)}{(HA * FA)} [-]$$

8.8.13 Metalli pesanti

Nella FORSU reale, anche in quella derivante da raccolta di tipo domiciliare, possono essere presenti tracce di metalli pesanti. Questi, non subendo alcuna alterazione, si ritrovano alla fine del processo di digestione anaerobica in concentrazioni superiori rispetto al rifiuto di partenza. Ovviamente inconvenienti dovuti a questo aspetto saranno ancor meno probabili nel caso della FORSU sintetica utilizzata nella presente sperimentazione; si è deciso comunque di valutare la concentrazione di metalli pesanti presenti nel digestato in alimentazione al compostaggio. Il procedimento adottato è stato il seguente:

- circa un grammo di materiale secco tritato è stato inserito in un beaker annotando l'esatto peso;
- 3 ml di HNO₃ (65%) e 9 ml di HCl (37%) sono stati aggiunti nel beaker.;
- il beaker è stato riscaldato a 140°C per 2 ore, facendo evaporare la fase liquida;
- dopo aver aggiunto al solido residuo 1 ml di HNO₃ e quanto basta di acqua distillata, la soluzione così ottenuta è stata filtrata;
- il filtrato è stato raccolto in una beuta da 100 ml portando a volume con acqua distillata;
- il campione è stato infine analizzato con lo strumento ICP-OES (Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometer) 710-ES della Varian.

Lo strumento utilizza il plasma, gas neutro, come fonte di eccitazione ed atomizzazione. Dopo la fase di nebulizzazione l'aerosol che ne deriva è scaldato ad altissime temperature dal plasma che ne provoca l'atomizzazione, ad essa segue l'eccitazione degli atomi che scontrandosi tra loro emettono luce, ogni elemento secondo la sua caratteristica lunghezza d'onda. Gli spettri luminosi vengono separati in raggi che vengono rilevati e registrati. In funzione della lunghezza d'onda lo strumento fa corrispondere ad ogni segnale l'elemento corrispondente, mentre la concentrazione è determinata in funzione dell'intensità. Il risultato viene restituito in mg/l, per essere convertito in mg/kg si applica la seguente formula:

$$C_{Me} = \frac{c_{Me}}{\frac{m}{v}}$$

C_{Me} concentrazione metallo [mg/kg]

m peso del campione [kg]

c_{Me} concentrazione metallo [mg/l]

v volume della soluzi

RISULTATI

9 RISULTATI

9.1 Introduzione

Il capitolo riporta i risultati dei tre anni di ricerca. Nella prima parte si discutono i risultati relativi alle prove aventi come substrato il siero. Nella seconda sono discussi i risultati delle prove aventi come substrato la FORSU, mentre nella terza parte si illustrano i risultati delle prove di compostaggio eseguite sulla fase solida del digestato derivante dalle prove in semicontinuo sulla FORSU.

Tabella 9.1 Riepilogo globale delle prove effettuate

N° prova	Substrato	Modalità	Stadio del processo	Inoculo	Composizione alimentazione [peso/peso]	HRT [giorni]	F/M	pH
1	Siero	S.C.	Primo	-	100% siero	2	-	7,5
2	Siero	S.C.	Primo	-	100% siero	2	-	6,5
3	Siero	S.C.	Primo	-	100% siero	2	-	5,5
4	Out prova 3	S.C.	Secondo	F.M.	100% Out 3	10	-	N.C.
5	Out prova 3	S.C.	Secondo	F.M.	100% Out 3	15	-	N.C.
6	FORSU	Batch	Primo	F.A.	15% FORSU – 85% FA	-	4	6,5
7	FORSU	Batch	Primo	F.A.	25% FORSU – 75% FA	-	7	6,5
8	FORSU	Batch	Primo	F.A.	35% FORSU – 65% FA	-	12	6,5
9	FORSU	Batch	Primo	F.A.	45% FORSU – 55% FA	-	18	6,5
10	Out 7	Batch	Secondo	F.M.	100% Out 7	-	0,5	N.C.
11	FORSU	Batch	Mono	F.M.	100% FORSU	-	0,5	N.C.
12	FORSU	S.C.	Primo	F.A.	45% FORSU – 55% FA	2	18	6,5
13	Out 12	S.C.	Secondo	F.M.	100% Out 12	10	-	N.C.
14	Out 12	S.C.	Secondo	F.M.	100% Out 12	15	-	N.C.
15	Out 12	S.C.	Secondo	F.M.	100% Out 12	20	-	N.C.
16	Out 12	S.C.	Secondo	F.M.	100% Out 12	25	-	N.C.

RISULTATI

Out 3 = effluente prova n° 3
Out 7 = effluente prova n° 7
Out 12 = effluente prova n° 12
S.C. = semicontinuo
F.M. = fango metanigeno
F.A. = fango attivo
N.C. = non controllato

9.2 Prove substrato siero

9.2.1 Prove batch: Stadio idrogenogeno

La prima parte del dottorato è stata la prosecuzione della sperimentazione iniziata nell'ambito della redazione della tesi di laurea specialistica ed avente come substrato il siero.

I seguenti risultati, esposti in figura 9,1, sono relativi ai test eseguiti in modalità batch al fine di valutare innanzitutto la fattibilità della produzione di idrogeno per via fermentativa a partire dal siero lattiero caseario. Inoltre era stato studiato l'effetto del pH sulle rese di produzione di idrogeno, volendo individuare le condizioni ottimali in vista di un'applicazione del processo in semi-continuo. I risultati ottenuti sono stati inseriti nella pubblicazione di De Gioannis et al (2014), alla quale si rimanda per un'analisi più approfondita.

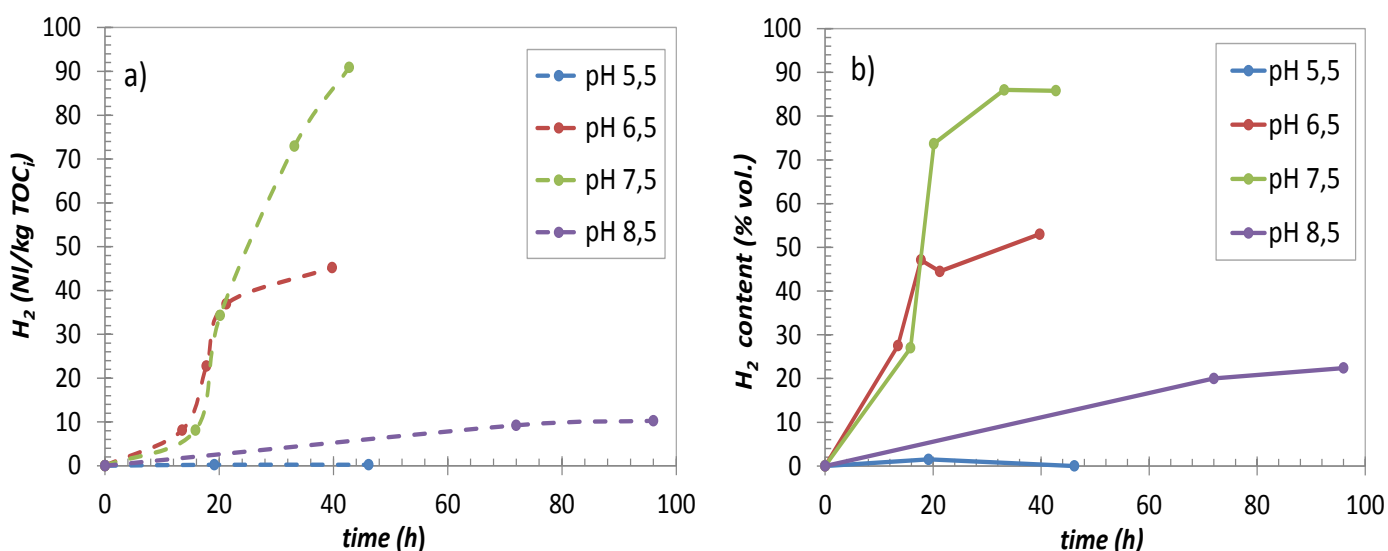


Figura 9.1 Produzione specifica e composizione del biogas per le prove batch

Emerge chiaramente come il valore di 7,5 sia stato il pH in grado di massimizzare la resa di produzione di idrogeno. Sulla base di questo dato, nella fase iniziale dell'attività del dottorato, è stata pianificata la prova di produzione di idrogeno operante con alimentazione semi-continua.

RISULTATI

9.2.2 Prove in semi-continuo: Stadio idrogenogeno

Il reattore fermentativo, adottato per il primo stadio del processo, ha operato per un tempo totale di 170 giorni suddivisi in tre fasi, ciascuna delle quali operante con HRT pari a 2 giorni ma caratterizzata da un diverso set-point di pH.

9.2.2.1 Prima fase: pH 7,5

Essendo stato 7,5 il valore di pH in grado di massimizzare le rese di produzione di idrogeno nelle prove in batch, anche per l'avvio delle prove in modalità di alimentazione semi-continua si è deciso di adottare questo stesso valore come set-point. Le rese di produzione hanno mostrato una elevata variabilità; per questo motivo dopo 73 giorni si è deciso di cambiare le condizioni operative avviando la seconda fase impostando il controllo del pH al valore di 6,5. In questa prima fase oltre ai problemi di stabilità, anche le rese registrate nei giorni di maggiore produzione non sono state incoraggianti.

9.2.2.2 Seconda fase: pH 6,5

A pH 6,5 non è avvenuto il miglioramento sperato; anzi durante questa seconda fase le prestazioni del processo si sono ulteriormente ridotte. Dopo dodici giorni, si è deciso di abbassare ulteriormente il pH fino al valore di 5,5.

9.2.2.3 Terza fase: pH 5,5

Dopo un iniziale periodo di adattamento di circa 20 giorni si sono raggiunte condizioni di stazionarietà mantenute fino alla fine della prova.

9.2.2.4 Analisi dei risultati ottenuti

Il grafico in figura 9.2 mostra, per le 3 fasi, la produzione specifica di idrogeno riferita all'unità di TOC del siero alimentato. Nella prima fase la produzione media è stata di 8,9 Nl H₂/kg TOC, la seconda fase ha mostrato una produzione di idrogeno trascurabile mentre nella terza fase la produzione media è stata di 80,8 Nl H₂/kg TOC, considerando solo il periodo successivo alla fase di stabilizzazione iniziale.

Oltre che rispetto al TOC, la resa di produzione può anche essere espressa rispetto ai solidi volatili del substrato ottenendo per il periodo di stazionarietà della terza fase una media di 38,4 Nl H₂/kg SV. L'andamento, globale, sia espresso in termini di TOC che di SV, è riportato nei grafici in figura 9.2 e 9.3 mentre uno zoom sulla sola terza fase, sia espresso in termini di TOC che di SV, è riportato nei grafici in figura 9.4 e 9.5.

RISULTATI

Entrambe le produzioni specifiche sono espresse su base temporale giornaliera essendo le procedure di alimentazione e scarico del reattore eseguite una volta al giorno.

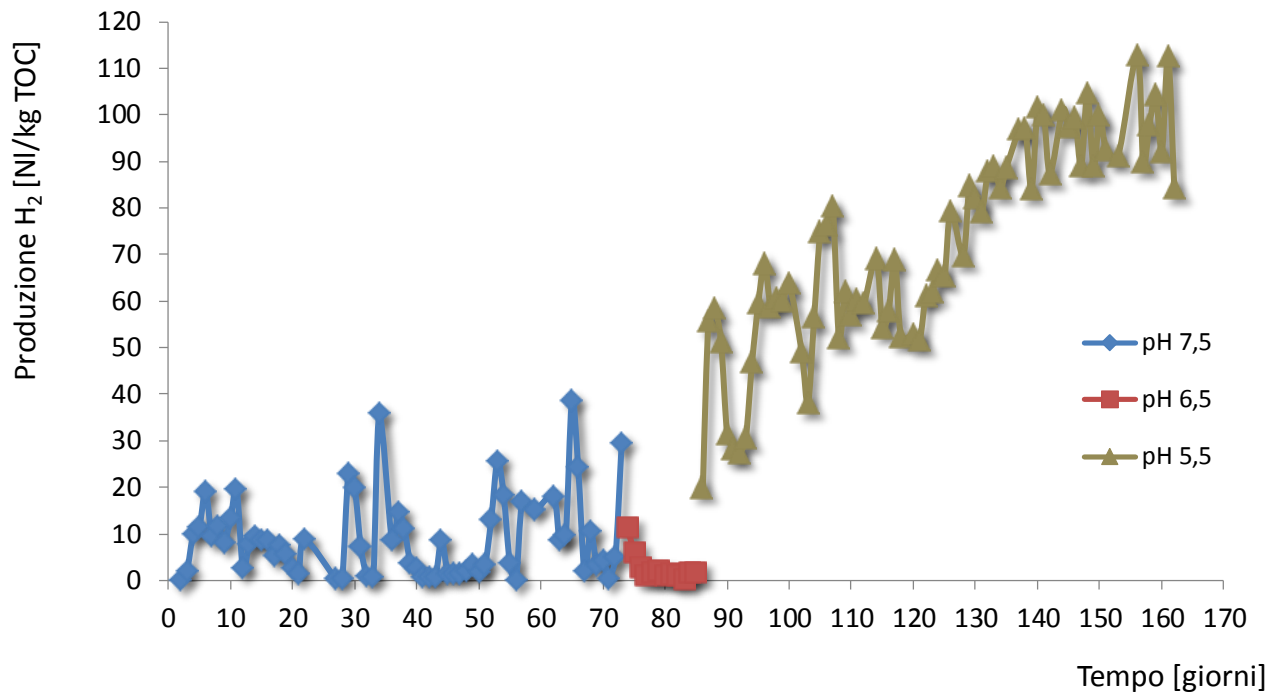


Figura 9.2 Produzione specifica di idrogeno rispetto al TOC, per le tre fasi

RISULTATI

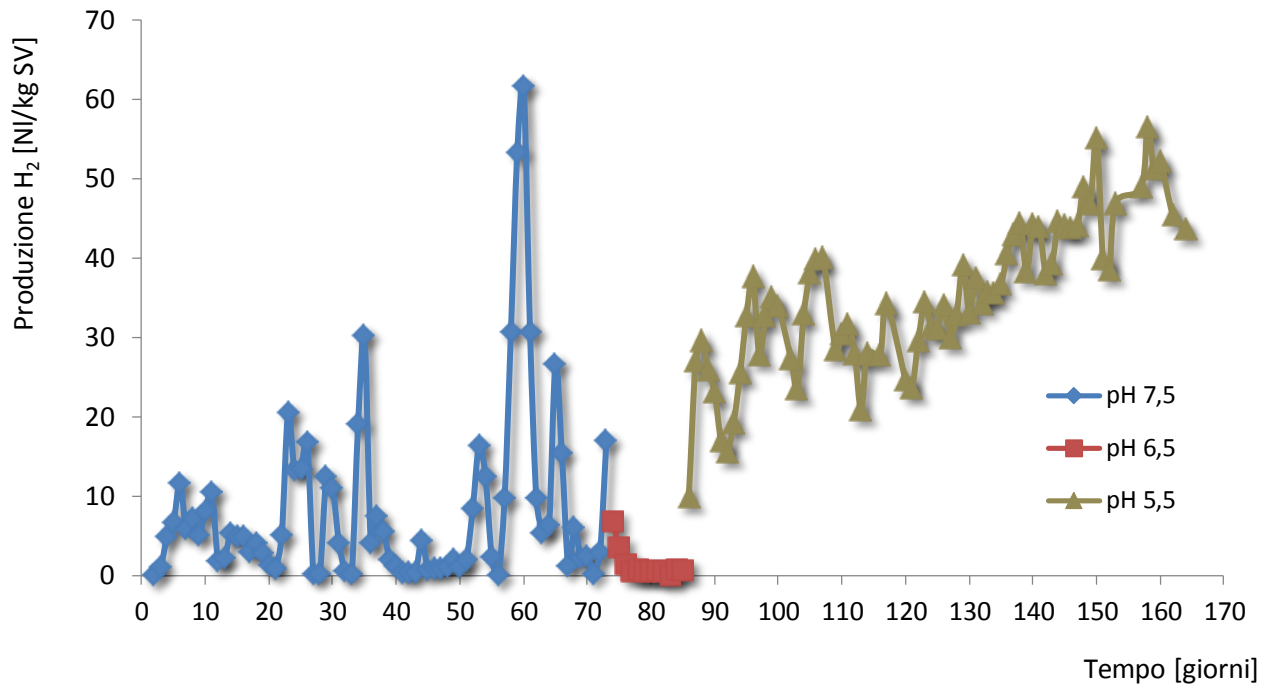


Figura 9.3 Produzione specifica di idrogeno rispetto ai SV, per le tre fasi

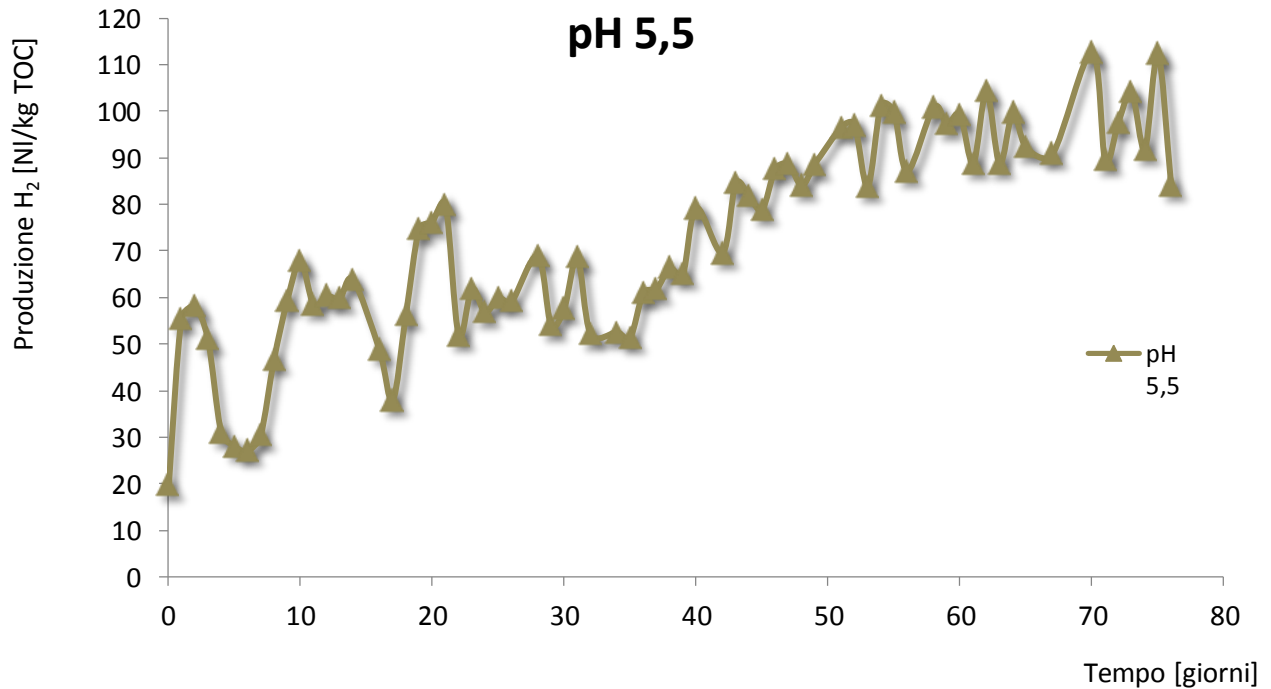


Figura 9.4 Produzione specifica di idrogeno rispetto al TOC, focus sulla terza fase

RISULTATI

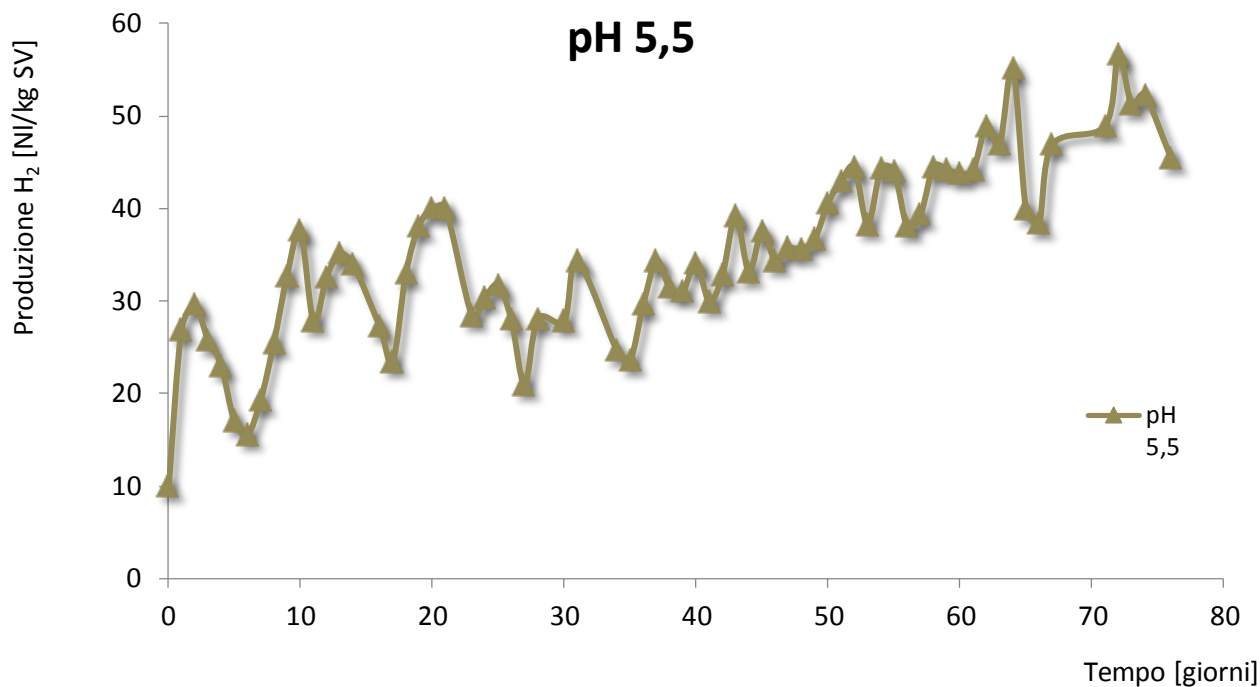


Figura 9.5 Produzione specifica di idrogeno rispetto ai SV, focus sulla terza fase

In figura 9.6 è riportato il grafico relativo al contenuto di idrogeno rilevato nel biogas prodotto nell'arco delle tre fasi.

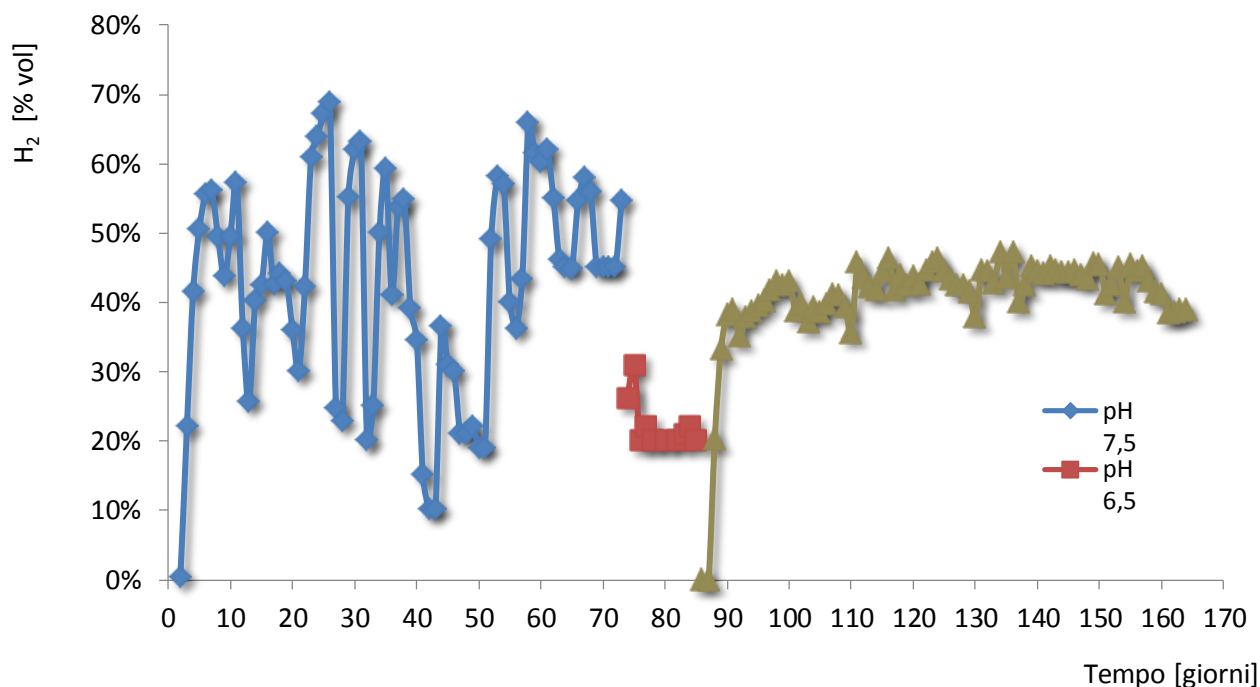


Figura 9.6 Composizione del biogas in termini di percentuale di idrogeno, per le tre fasi

RISULTATI

Durante la prima fase è stata registrata la massima percentuale media di idrogeno nel biogas pari al 43%; superiore persino a quella della terza fase attestatasi a un contenuto medio del 41,9% di idrogeno. Dall'osservazione del grafico 9.6 nella prima fase spiccano dei valori eccessivamente elevati, prossimi al 70%. Se ne deduce che tali valori possano essere derivanti dalla solubilizzazione dell'anidride carbonica nel liquido, fenomeno che a pH elevati diviene più marcato; in seguito alla solubilizzazione si ha una riduzione del volume di gas totale e quindi a parità di produzione volumetrica di idrogeno verrà rilevata una concentrazione di H₂ superiore.

Per un substrato quale il siero, per il quale le ricerche e le pubblicazioni sulla produzione di H₂ per via fermentativa sono ancora in numero esiguo, riuscire a effettuare un confronto tra i dati ottenuti e valori tratti dalla letteratura non è semplice. In generale il processo di digestione anaerobica, come già ampiamente discusso, richiede la scelta e il monitoraggio di un elevato numero di parametri; il numero di variabili in gioco è quindi molto elevato e risulta difficile condurre dei confronti. L'elevata variabilità è dovuta inoltre al tipo di inoculo ma anche allo stesso substrato. Il siero infatti, ancor più della FORSU presenta una variabilità nelle sue caratteristiche non solo a livello nazionale ma addirittura regionale e locale; dunque ogni caseificio rappresenta una realtà a se stante.

Un'ulteriore difficoltà è rappresentata dalla mancanza di un'indicazione univoca su un parametro standard da adottare per normalizzare i risultati. Nel caso della presente ricerca un confronto può essere fatto esprimendo i risultati in termini di produzione giornaliera rispetto al volume di substrato trattato. Nella terza fase il valore medio pari a 1,58 NI H₂/l è simile al valore di 1,9 NI H₂/l ottenuto da Venetsaneas, et al. (2009) in un processo a doppio stadio in cui il primo reattore operava, senza inoculo esterno, a T= 35°C, pH= 5,2 e HRT=1 giorno.

Azbar, et al. (2009a) operando su siero inoculato e diluito ha ottenuto una produzione media di 1,5 NI H₂/l. Anche in questo caso il valore è in linea con quello della terza fase, anche se oltre all'inoculo vi sono ulteriori differenze operative riguardanti HRT (3, 5 giorni) e temperatura in campo termofilo.

In figura 9.7 è riportata in forma grafica la produzione giornaliera di idrogeno espressa rispetto ai litri di reattore.

RISULTATI

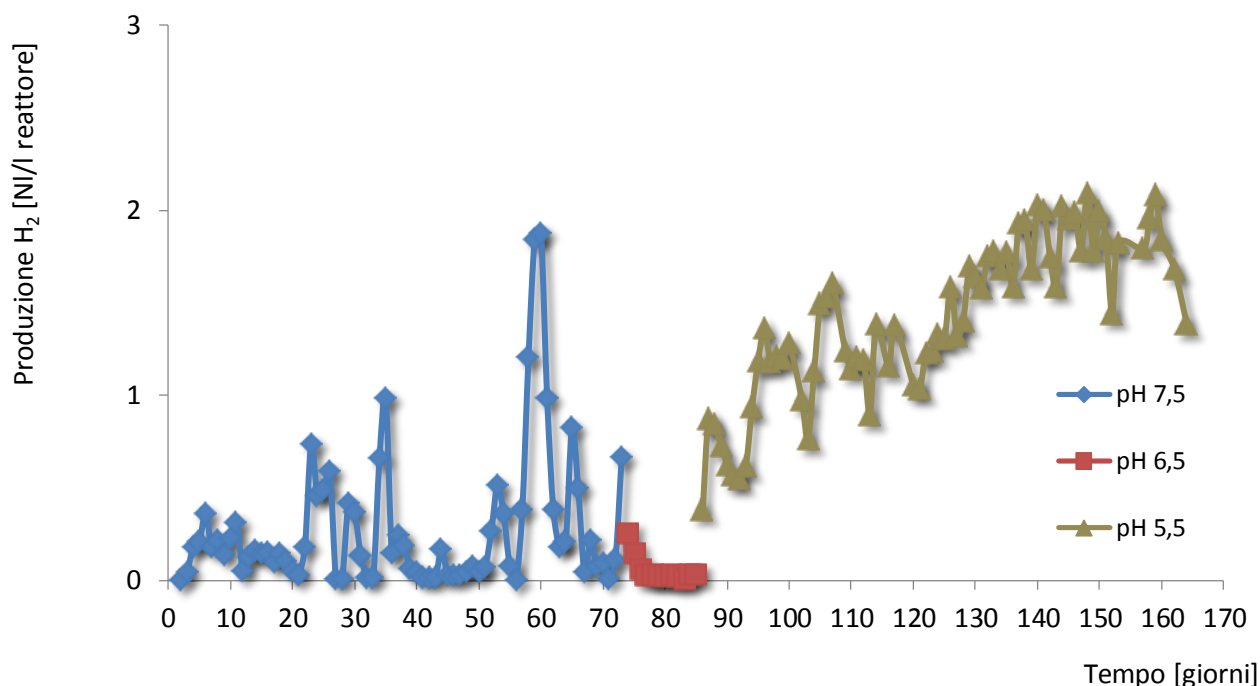


Figura 9.7 Produzione specifica di idrogeno riferita all'unità di volume del reattore, per le tre fasi

La tipologia e la concentrazione dei prodotti metabolici presenti nell'effluente della fermentazione permettono di comprendere meglio le reazioni che sono occorse durante la prova interpretando le rese di produzione ottenute.

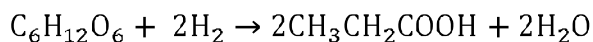
Nella prima fase i prodotti metabolici principali individuati sono acido acetico, acido butirrico e acido propionico. In tabella 9.2 sono riportate le concentrazioni medie rispetto all'intero periodo di osservazione corrispondenti.

Tabella 9.2 Concentrazioni di VFA rilevate nell'effluente della prima fase (pH 7,5)

	Acido acetico	Acido butirrico	Acido propionico
Prima fase pH 7,5	1406 mg/l	876 mg/l	808 mg/l

Le basse rese caratterizzanti questa prima fase dunque potrebbero essere spiegate dalla presenza rilevante di acido propionico, alla cui produzione (fermentazione propionica) è associato il consumo di idrogeno.

RISULTATI



$$\Delta G'_0 = -358 \text{ kJ}$$

Nell'effluente della seconda fase la concentrazione di acidi volatili è trascurabile; dunque alla bassa efficienza in termini di produzione di idrogeno è associata una limitata produzione di acidi.

Nella terza fase non è stata rilevata presenza di acido propionico, mentre c'è stato un incremento della concentrazione di acido butirrico in confronto alla prima fase. La concentrazione di acido acetico invece è stata decisamente inferiore. In tabella 9.3 sono riportate le concentrazioni medie misurate nell'intero periodo osservato.

Tabella 9.3 Concentrazioni di VFA rilevate nell'effluente della terza fase (pH 5,5)

	Acido acetico	Acido butirrico	Acido propionico
Terza fase pH 5,5	359 mg/l	1493 mg/l	-

In figura 9.8 è riportata la composizione dell'effluente della terza fase, prendendo in considerazione i due metaboliti principali rilevati, acido acetico e acido butirrico.

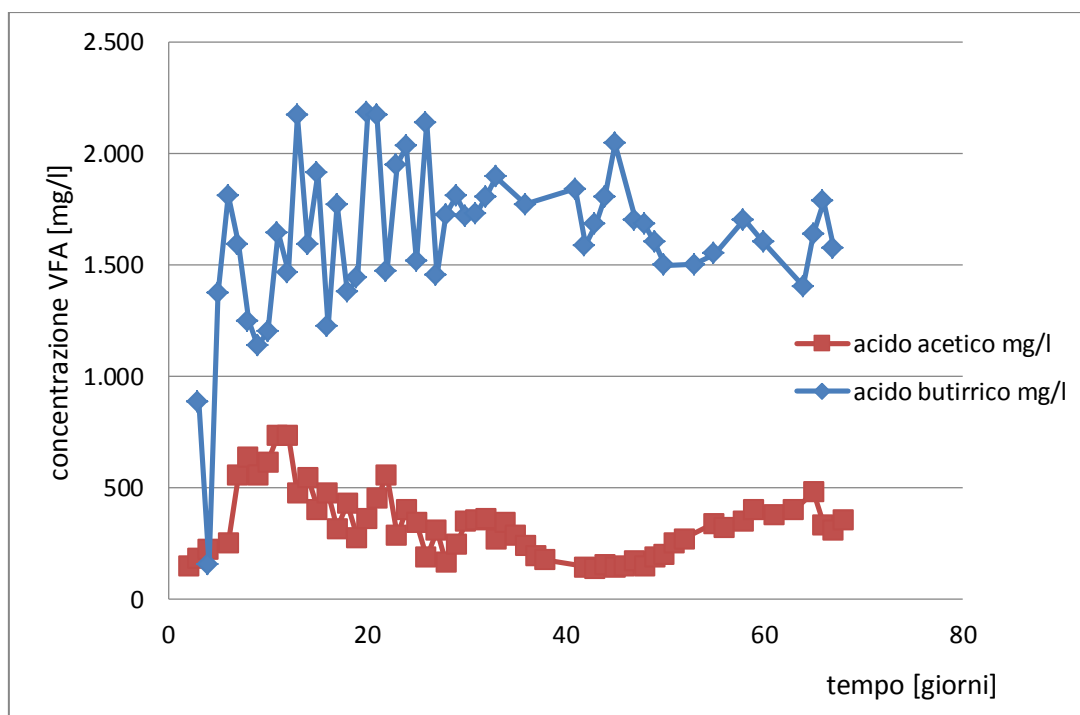
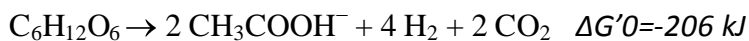


Figura 9.8 Andamento della concentrazione di acido acetico e acido butirrico nell'effluente della terza fase (pH 5,5)

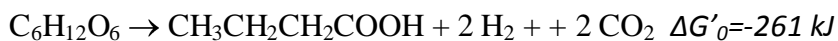
RISULTATI

Mentre nella prima fase la presenza dei tre acidi volatili indicava la contemporanea presenza di diversi percorsi fermentativi, nella terza fase l'assenza di acido propionico unita alla presenza dei soli acido butirrico e acetico permettono di indicare la fermentazione acetica/butirrica ad opera dei batteri *Clostridium* come quella predominante. La presenza di acido acetico non si collega univocamente alla produzione netta di idrogeno, infatti esistono altre fermentazioni quale quella omoacetogenica in cui alla produzione di acetato non è connesso il rilascio di idrogeno gassoso. Non è un caso che diversi autori, (Azbar et al., 2009a; Azbar et al., 2009b; Venetsaneas et al., 2009, Stamatelatou et al., 2011), abbiano riportato più elevate rese di produzione di idrogeno nei test in cui il butirrato è presente in eccesso rispetto all'acido acetico. In effetti nella terza fase il rapporto tra butirrato e acetato è pari a 4,1 e quindi c'è una netta prevalenza di acido butirrico alla cui produzione è associata certamente una produzione di idrogeno. Considerando il glucosio come substrato modello, le diverse fermentazioni possibili ad opera dei *Clostridium* sono:

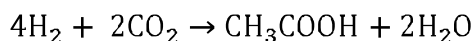
Fermentazione acetica:



Fermentazione butirrica:



Fermentazione omoacetogenica



La composizione dell'effluente in termini di metaboliti offre una ulteriore possibilità di confronto rispetto ai dati di letteratura.

Prima di far ciò, si rende necessario assumere un'ipotesi semplificativa, ovvero che i carboidrati solubili presenti nel siero ad inizio prova siano costituiti esclusivamente da lattosio. Di fatto si tratta di un'approssimazione del tutto plausibile visto che il lattosio è il principale componente del siero. In questo modo è possibile esprimere la produzione di idrogeno rispetto al lattosio presente ottenendo per la terza fase della prova un valore medio di 1,08 mol H₂/mol lattosio. Tale valore risulta inferiore rispetto al massimo valore teorico ottenibile, a partire dal lattosio, compreso in un range tra 4-8 mol H₂/mol lattosio, ma anche rispetto ai valori di letteratura: 3,5 mol H₂/mol lattosio consumato (Azbar et al., 2009a); 3,1 mol H₂/mol lattosio (Davila-Vazquez et al., 2008); 2,8 mol H₂/mol lattosio (Davila-Vazquez et al., 2009); 1,1 mol H₂/mol lattosio (Perna et al., 2013) e 2,6-2,9 mol H₂/mol lattosio (Teli et al., 2014).

RISULTATI

La principale spiegazione risiede nell'impossibilità di poter escludere il consumo di substrato da parte di fermentazioni con produzione di idrogeno nulle o con consumo di idrogeno.

9.2.3 Prove in semi-continuo: Stadio metanigeno

Una volta confermata la stabilità del primo stadio, è stato avviato anche il reattore metanigeno alimentato con l'effluente del reattore idrogenogeno. La quantità di effluente da alimentare è stata determinata in funzione del tempo di ritenzione idraulico scelto, inizialmente pari a 10 giorni e in seguito incrementato fino a 15 giorni. Dunque i 54 giorni totali di prova si articolano in due fasi, la prima durata 33 giorni e la seconda 21 giorni.

Nella prima fase la produzione media di metano è stata pari a 660,7 NI CH₄/kg TOC mentre nella seconda fase l'incremento dell'HRT ha portato a un crollo prestazionale evidenziato dal valore medio di 238,6 NI CH₄/kg TOC. Il confronto tra le due prove, in termini di produzione specifica rispetto al TOC in ingresso al reattore metanigeno, è riportato nel grafico in figura 9.9.

Esprimendo i volumi di metano prodotti in funzione dei solidi volatili in ingresso al secondo stadio, i valori medi sono pari a 383,6 NI CH₄/kg SV nella prima fase e 100,5 NI CH₄/kg SV nella seconda fase. Il grafico relativo è mostrato in figura 9.10.

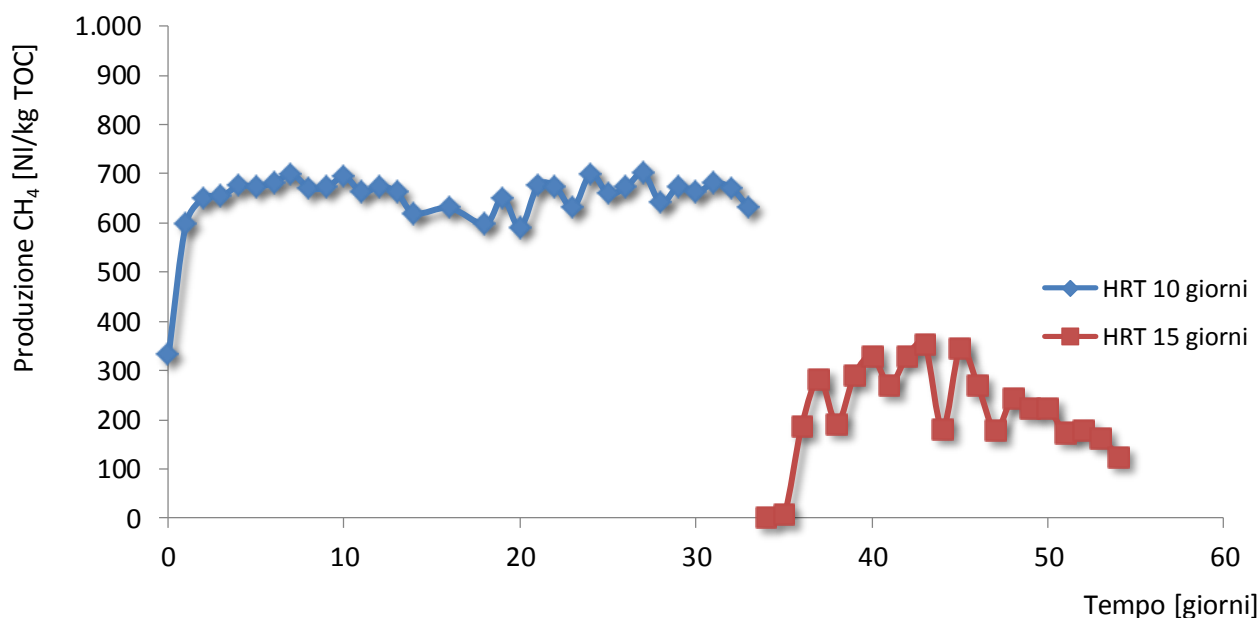


Figura 9.9 Produzione specifica di metano riferita all'unità di TOC, per le due fasi

RISULTATI

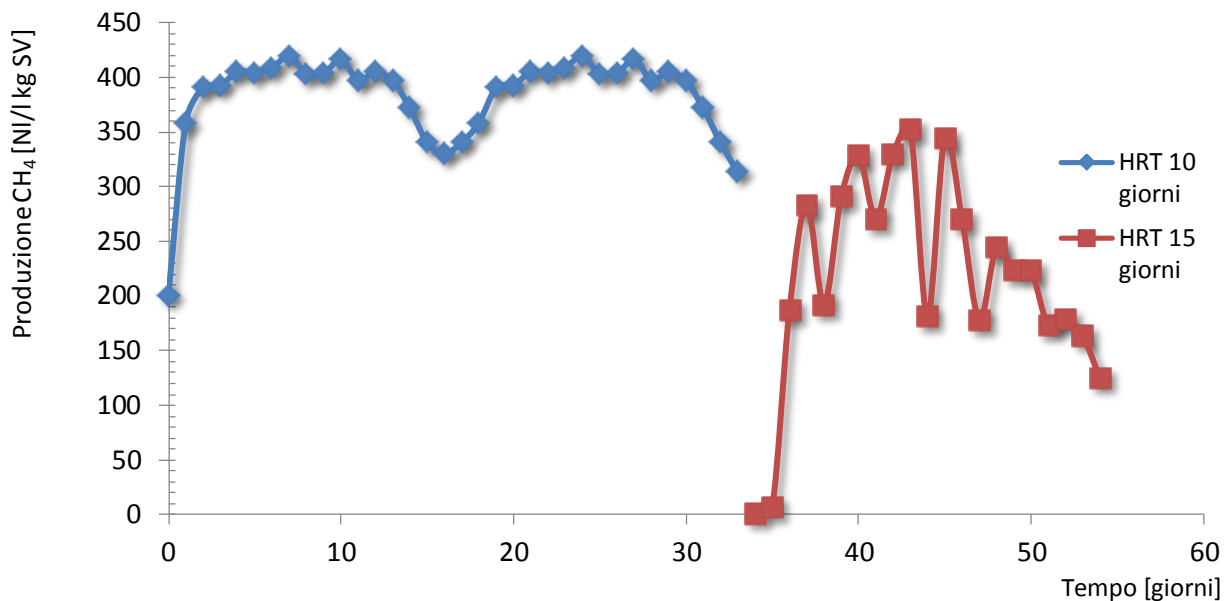


Figura 9.10 Produzione specifica di metano riferita ai SV, per le due fasi

Il calo nell'efficienza registrato nella seconda fase può essere spiegato dal minore carico organico giornaliero in ingresso derivante dall'aumento dell'HRT. Il substrato in ingresso, in particolare in termini di VFA, non è presumibilmente in quantità sufficiente da soddisfare le richieste dei microrganismi metanigeni presenti nel reattore. La scelta di un HRT elevato può essere giustificata come scelta cautelativa volta a evitare problemi di inibizione della biomassa dovuta ad eccessivo accumulo di sostanze inibenti, quali i VFA. I risultati della prima fase sembrano però dimostrare la stabilità del processo anche in vista di un'applicazione a più lungo termine non evidenziando problemi di inibizione.

Nel grafico in figura 9.11 sono riportate le concentrazioni giornaliere di metano nel biogas, il valore massimo del 63,9 %, è stato raggiunto nel corso della prima fase, ma anche nella seconda fase le concentrazioni si sono mantenute su livelli simili, segno che la differenza tra le due è da imputare alla diversa produzione in termini volumetrici.

RISULTATI

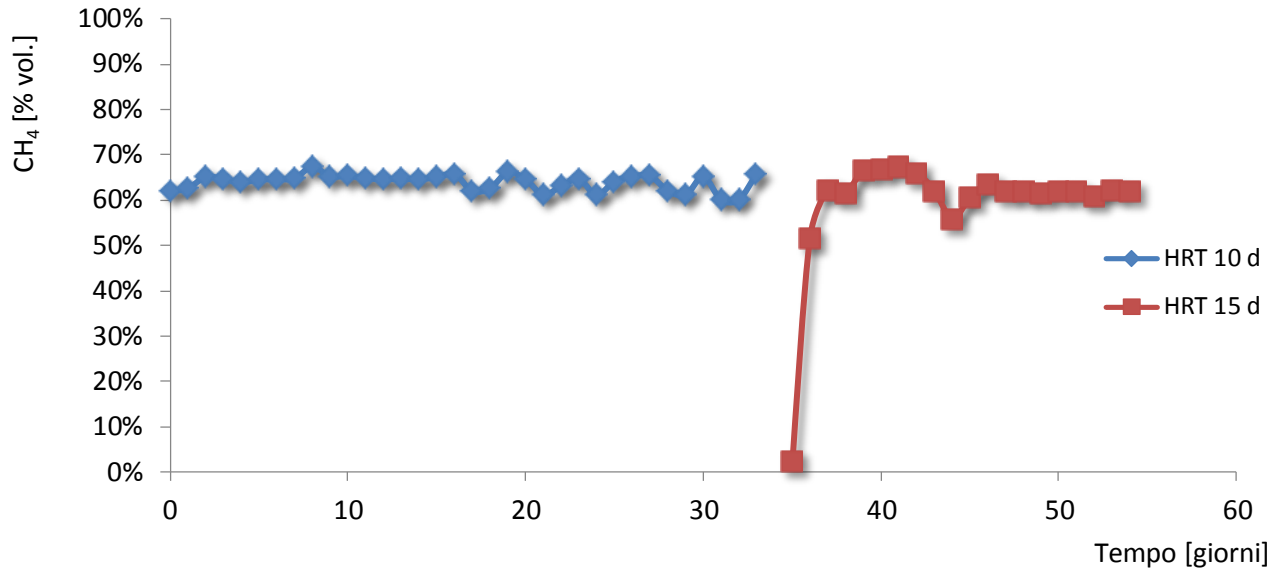


Figura 9.11 Contenuto di metano nel biogas, per le due fasi

Anche per la fase di metanogenesi, ai fini di avere un raffronto con la letteratura è necessario riferire la produzione di metano per unità volumetrica del reattore.

Durante la prima fase il valore medio giornaliero risulta pari a $1.99 \text{ NI CH}_4/\text{l}_{\text{REACT}}$, superiore rispetto agli $0,33 \text{ NI CH}_4/\text{l}_{\text{REACT}}$ riportati da Venetsaneas et al. (2009) per un secondo stadio operante con $\text{HRT} = 20$ giorni.

In figura 9.12 è riportata la produzione di metano riferita ai litri di reattore per la prova con $\text{HRT} = 10$ e per la prova con $\text{HRT} = 15$ giorni.

RISULTATI

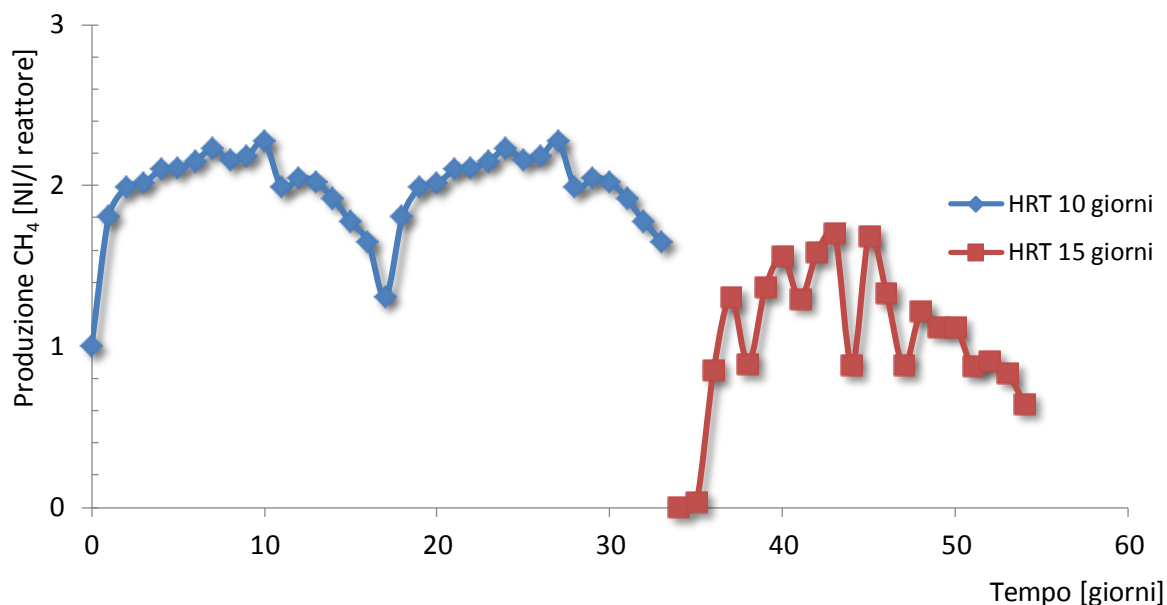


Figura 9.12 Produzione specifica di metano riferita all'unità di volume del reattore, per le due fasi

9.2.4 Considerazioni finali - siero

Il siero per le sue caratteristiche chimico-fisiche, come visto, si configura come substrato potenzialmente idoneo per la produzione di idrogeno e metano. Ulteriori prospettive possono essere testate se si tratta il siero lattiero caseario in codigestione con altri substrati come reflui zootecnici o scarti di macellazione. In parte questa scelta è giustificata dal basso rapporto C/N del siero, che se trattato da solo potrebbe portare a problemi di accumulo di azoto ammoniacale nel digestato metanigeno; l'aggiunta di un substrato zootecnico permette di regolare tale rapporto verso valori ottimali. Come noto il siero ha come componente principale uno zucchero rapidamente biodegradabile come il lattosio, mentre i reflui zootecnici presentano un elevato contenuto di lipidi. Dunque la scelta della co-digestione tra questi due tipi di substrati porta dei vantaggi rispetto al trattamento separato dei due (Kavacik et al 2010).

Tra i vari studi di co-digestione, Tasdemirci et al (2013) si propone di investigare la produzione di metano a partire da miscele di siero e reflui zootecnici confrontando i risultati sperimentali ottenuti con un monostadio rispetto a quelli ottenuti operando con un doppio stadio finalizzato anch'esso alla produzione di metano. Con la configurazione a doppio stadio è riportata una resa di 595 NI CH₄/kg SV superiore rispetto ai 571,4 NI CH₄/kg SV ottenuti con il monostadio. Entrambi i risultati sono comunque nettamente superiori rispetto al valore medio di 383,6 NI CH₄/kg SV ottenuto con la prova sul solo siero (HRT=10 giorni) della presente sperimentazione.

RISULTATI

Nonostante la possibilità di ottimizzazione delle rese di produzione ricorrendo alla co-digestione, esistono digestori su scala reale operanti con successo sui soli reflui caseari, come descritto nel capitolo 4.

La RWL Water Italia S.r.l., riporta i risultati di una ricerca condotta in un impianto pilota monostadio, indicando una produzione di metano di $15,8 \text{ m}^3$ / tonnellata di siero (avente ST pari al 5,2%). La resa equivalente è dunque di $303,8 \text{ l/kg ST}$. Pur non essendo disponibile la percentuale di solidi volatili in questo caso specifico, avendo a disposizione una ampia bibliografia sulle caratteristiche medie del refluo in questione è possibile assumere con buona approssimazione un contenuto di SV di circa il 90%. Sulla base di questa ipotesi si ottiene una produzione specifica pari a $338 \text{ NI CH}_4/\text{kg SV}$.

Va peraltro specificato che, per poter effettuare un confronto, significativo ed onesto, tra la produzione di metano di un monostadio e quella di un secondo stadio è necessario esprimere quest'ultimo risultato non rispetto ai solidi volatili in ingresso al secondo stadio, ma rispetto ai solidi volatili di partenza del siero fresco, prima che subisca il primo stadio di fermentazione acida. Considerando sempre la presente sperimentazione, la rimozione media dei SV nel primo stadio è stata del 15%, da cui si ricava che la produzione specifica del secondo stadio è pari a circa $325 \text{ NI CH}_4/\text{kg SV}$ (alimentanti il primo stadio), alla quale si va a sommare il contributo dell'idrogeno. Considerando una densità energetica pari a $8,491 \text{ MJ/m}^3$ per l'idrogeno e $20,920 \text{ MJ/m}^3$ per il metano, è possibile stimare una produzione di $7,12 \text{ MJ}$ da un kg di SV alimentati. In tabella 9.4 è riportato il confronto tra le produzioni energetiche ottenute nella presente sperimentazione e la produzione dedotta dalla sperimentazione su scala pilota condotta dalla RWL Water Italia S.r.l.

Nonostante i risultati sembrerebbero andare in tale direzione, per confermare con ragionevole certezza i vantaggi di una configurazione a doppio stadio, rispetto al monostadio, sarebbe necessario un confronto diretto effettuato sul medesimo substrato.

RISULTATI

Tabella 9.4 Confronto tra energia ottenibile da un impianto pilota monostadio e dalla sperimentazione bi-stadio

Configurazione	Idrogeno prodotto	Rimozione	Metano prodotto	Energia ottenuta	Autore
	NI H ₂ / kg SV alimentati	SV nel primo stadio	NI CH ₄ / kg SV alimentati al primo stadio	MJ/kg SV alimentati al primo stadio	
Doppio stadio H₂-CH₄	38,4	15%	325	7,12	presente sperimentazione
Monostadio CH₄	-	-	338	7,07	RWL Water Italia S.r.l.

9.3 Prove substrato FORSU

Tra i parametri operativi in grado di influenzare maggiormente le prestazioni del processo di dark fermentation vi sono pH (effetti su idrolisi e metabolismo), temperatura (effetto sull'attività microbica), e il rapporto tra substrato e microrganismi. Quest'ultimo è possibile esprimerlo secondo diversi indici che mettono in relazione i SV del substrato con i SV dell'inoculo, tra questi i più utilizzati sono l'F/M, food over microorganism, ed il suo reciproco l'ISR, inoculum to substrate ratio. Se teoricamente tale rapporto dovrebbe avere effetti solo sulla cinetica del processo, in realtà, numerose sperimentazioni hanno dimostrato la sua influenza sulle rese di produzione, sia che si tratti di dark fermentation che di digestione anaerobica. La scelta di un rapporto F/M eccessivamente alto significa sovralimentare il reattore rispetto alle reali potenzialità degradative della biomassa presente, al contrario un F/M troppo basso non fornisce ai microrganismi presenti il nutrimento sufficiente, portando a fenomeni di decadimento cellulare ma soprattutto non sfruttando al massimo il volume del reattore per trattare il rifiuto.

9.3.1 Prove batch: Stadio idrogenogeno

Da sperimentazioni eseguite preliminarmente rispetto all'inizio dell'attività del presente dottorato, è stato appurato come, per la miscela FORSU-inoculo, il pH di 6,5 fosse quello in grado di massimizzare le rese del processo di produzione di idrogeno raggiungendo 56,7 NI H₂/kg SV.

Il grafico in figura 9.13, riportante le produzioni specifiche rilevate ai diversi pH testati, è tratto dalla pubblicazione (Cappai et al. 2014) comprendente questi test.

RISULTATI

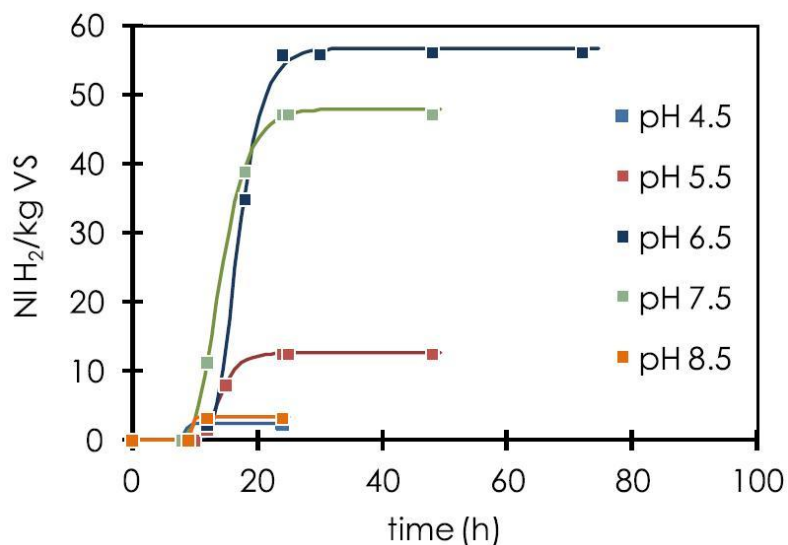


Figura 9.13 Produzioni specifiche di idrogeno, rispetto ai solidi volatili, al variare del pH

Il passo successivo è stato la valutazione dell'effetto del rapporto F/M sulle rese di produzione di idrogeno. Sono stati quattro i rapporti F/M testati, con l'obiettivo dunque di individuare la composizione ottimale della miscela rifiuto – inoculo. La scelta degli F/M deriva dall'imposizione dei rapporti di miscelazione in peso riportati anch'essi nella tabella 9.5.

Tabella 9.5 Elenco prove batch stadio idrogenogeno, eseguite sulla FORSU

Rapporto di miscelazione [%: %] Peso FORSU: Peso Inoculo	F/M [g SV FORSU / gSV inoculo]	pH iniziale
15:85	4	6,04
25:75	7	5,55
35:65	12	5,35
45:55	18	5,26

Osservando i pH delle miscele, riportati nella tabella 9.5, si nota una diminuzione di tale parametro all'aumentare della percentuale di FORSU. Questo perché mentre il fango aerobico presenta un pH prossimo alla neutralità, la FORSU apporta un contributo acido, tanto maggiore quanto maggiore è il quantitativo di rifiuto aggiunto nella miscela. Il pH delle miscele riportato corrisponde in effetti al pH di partenza delle prove, in quanto l'aggiustamento del pH fino al valore di set-point 6,5 viene effettuato in automatico all'interno del reattore non appena la miscela ha raggiunto la temperatura di

RISULTATI

39°C. Il pH di partenza dunque, come vedremo prova per prova, ha effetto anche sul quantitativo di soluzione di NaOH dosato nell'arco della prova.

9.3.1.1 Rapporto F/M = 4

La prova ha avuto una durata complessiva di 22 ore con l'inizio di una rilevante produzione di idrogeno dopo poche ore dall'avvio. La durata della fase di start up, di circa 3 ore, è stata valutata sulla base dell'istante di prima rilevazione di idrogeno nel biogas. A fine prova è stata registrata la massima percentuale di idrogeno pari al 63,3%. L'evoluzione della composizione del biogas è riportata nella figura 9.14.

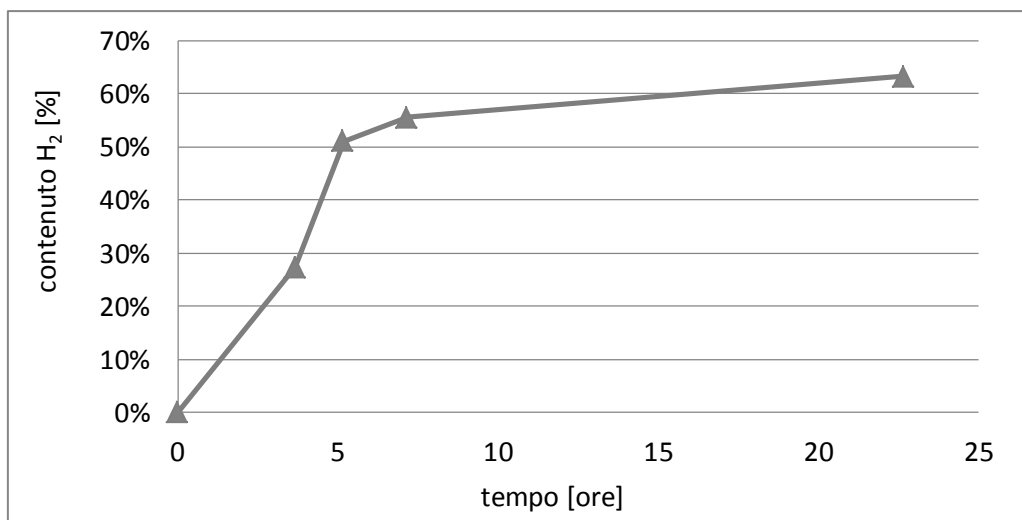


Figura 9.14 Andamento temporale del contenuto di H₂ nel biogas

La produzione cumulata di idrogeno è stata pari a 5,56 litri, la quale rapportata al volume del reattore corrisponde a una produzione specifica cumulata di 1,9 NI H₂/ l reattore. Nel grafico in figura 9.15 è rappresentato l'andamento nel corso della prova.

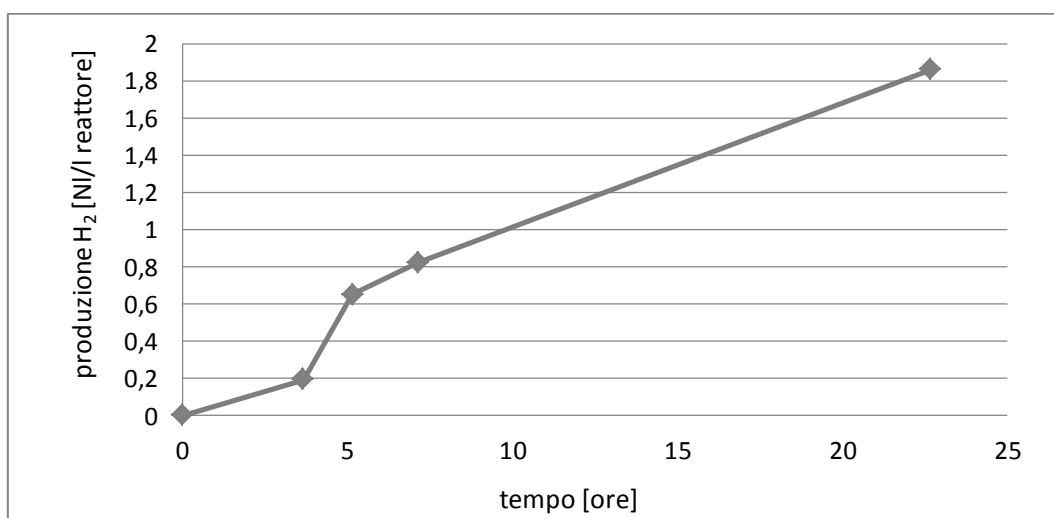


Figura 9.15 Produzione specifica di idrogeno rispetto all'unità di volume del reattore

RISULTATI

Il medesimo andamento, si veda figura 9.16, si registra per la produzione di idrogeno riferita ai solidi volatili del rifiuto, il cui valore cumulato è pari a 70,3 NI H₂/kg SV_F.

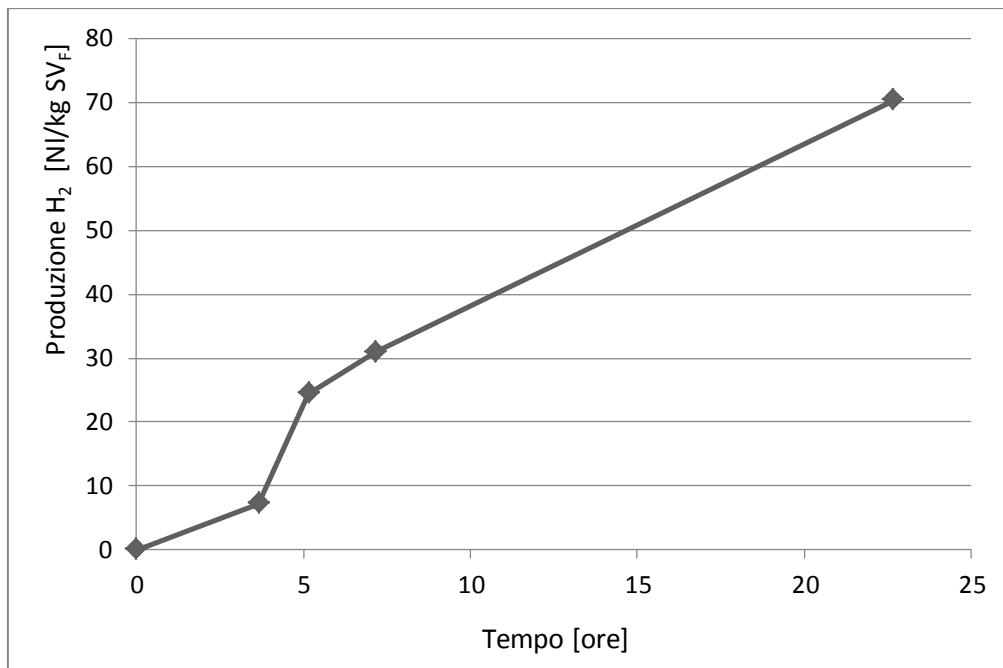


Figura 9.16 Produzione specifica di idrogeno rispetto ai SV della FORSU

I punti individuati nel grafico sono derivanti da rilevazioni puntuali effettuate ad intervalli temporali variabili in funzione del quantitativo di gas prodotto. Per poter interpretare l'andamento della produzione si rende necessario adottare un modello matematico che interpoli i dati empirici a disposizione. E' possibile far questo grazie al software Table Curve, tramite il quale applicare ai dati sperimentali l'equazione di Gompertz modificata. Inizialmente sviluppata per il processo di digestione anaerobica convenzionale, la sua versione modificata esprime la produzione cumulata di idrogeno nel modo seguente:

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

dove:

H, produzione specifica cumulata di idrogeno [NI H₂/kg SV];

P, produzione massima specifica [NI H₂/kg SV];

R_m, massima velocità di produzione [NI H₂/kg SV ora];

RISULTATI

λ , fase di latenza [ora];

t, tempo [ora].

Il grafico derivante dall'elaborazione software è raffigurato in figura 9.17, mentre i dati dei parametri ottenuti dall'interpolazione saranno riportati nella tabella 9.7.

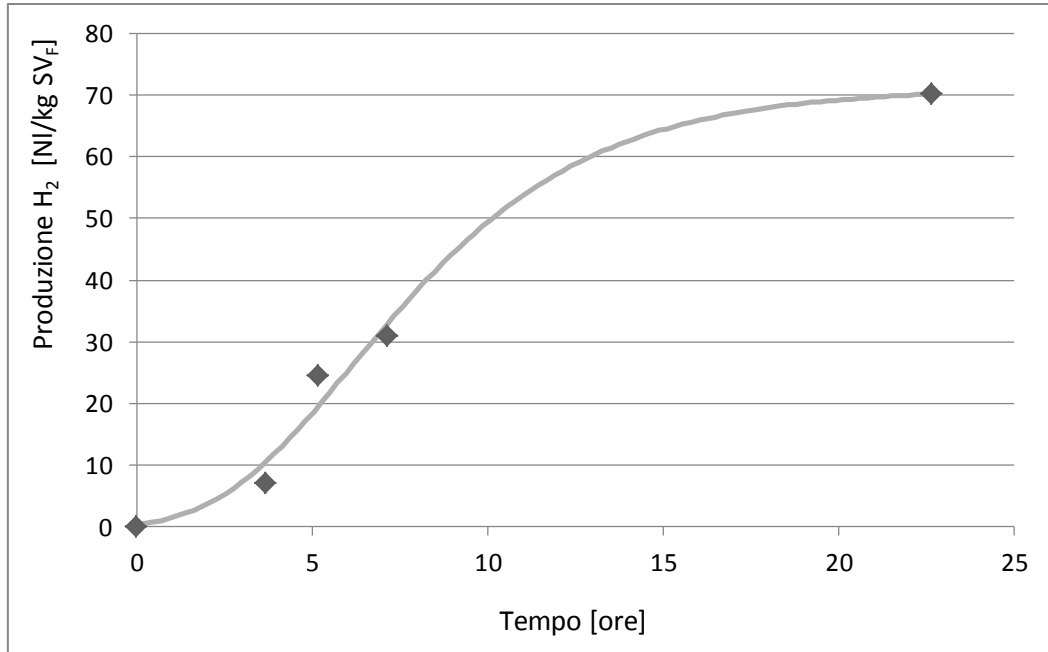


Figura 9.17 Risultato dell'interpolazione dei dati sperimentali secondo l'equazione di Gompertz modificata

Rispetto ai solidi volatili alimentati ad inizio prova, pari a 85 grammi, c'è stata una rimozione del 57,4% arrivando a 36 grammi di fine prova. L'andamento della rimozione è riportato in figura 9.18.

RISULTATI

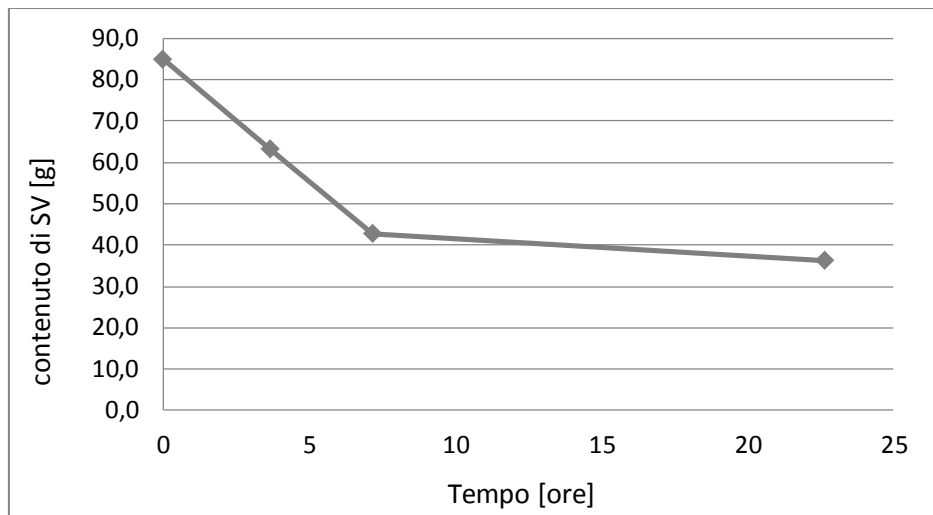


Figura 9.18 Andamento della rimozione dei SV nel corso della prova

La degradazione in termini di TOC totale è riportato in figura 9.19. La rimozione è stata del 36,6% portando dai 42 grammi iniziali ai 26,6 grammi di fine prova.

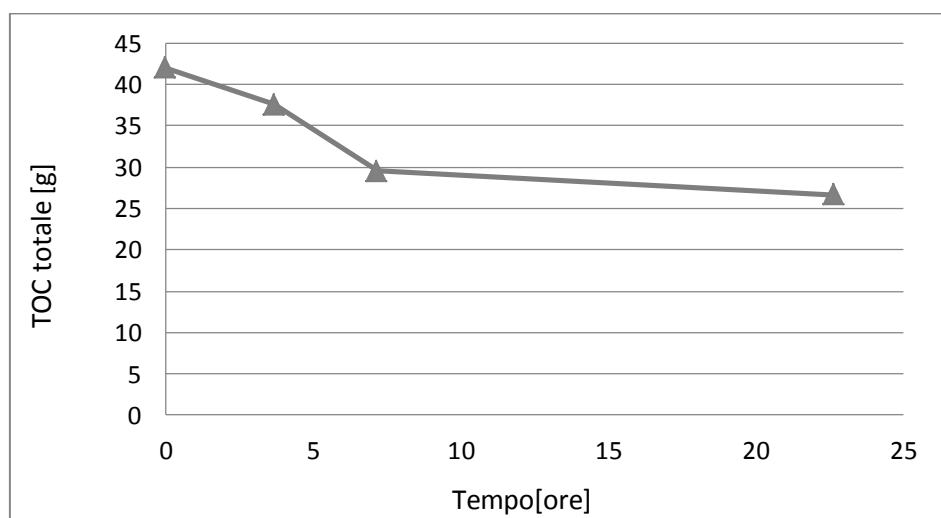


Figura 9.19 Andamento della rimozione del TOC totale nel corso della prova

La misura della componente solubile del TOC è il risultato del contributo di idrolisi e solubilizzazione che tendono ad incrementarne il valore, e il consumo dovuto alla gassificazione di quanto solubilizzato. Osservando il grafico riportato in figura 9.20, l'andamento crescente indica come l'idrolisi sia stata prevalente, specialmente nelle prime ore della prova per poi avere un rallentamento nella crescita della componente solubile del TOC dovuta all'inizio della fase di degradazione più intensa.

RISULTATI

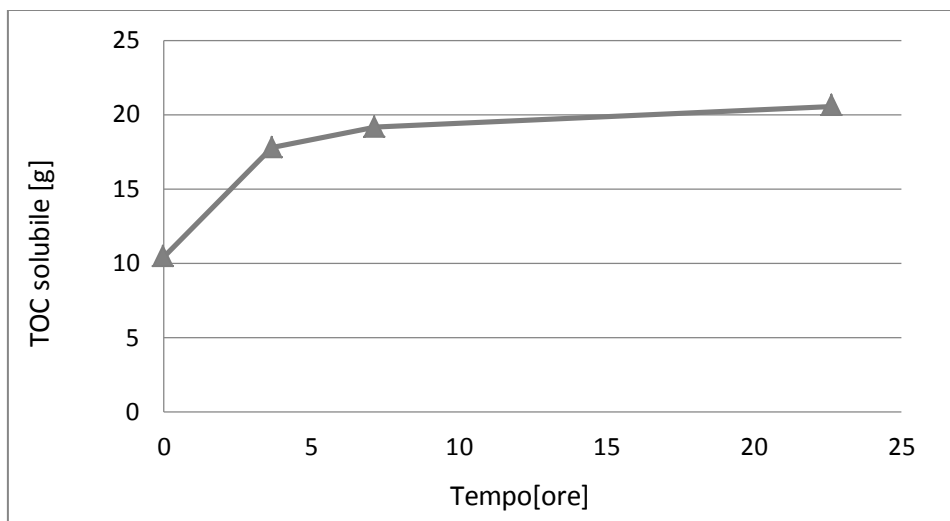


Figura 9.20 Andamento del TOC solubile nel corso della prova

La rimozione dei carboidrati solubili, è stata pari al 98,5% e il suo andamento è riportato nel grafico in figura 9.21.

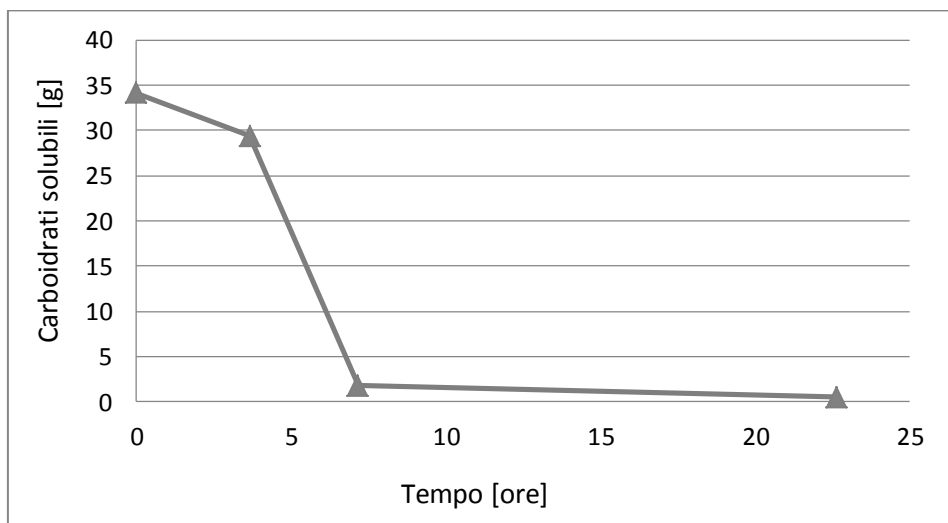


Figura 9.21 Andamento della rimozione dei carboidrati solubili nel corso della prova

Un'ulteriore informazione è fornita dai quantitativi di soluzione basica e soluzione acida dosati nel corso della prova per mantenere il pH attorno al valore di set-point di $6,50 \pm 0,05$. Questi valori sono influenzati da diversi fattori, per l'NaOH incidono il pH di partenza della miscela ma anche ovviamente, la produzione di acidi intesa sia come intensità che come distribuzione temporale; per l'HCl, il suo consumo è dovuto in parte a piccoli aggiustamenti nella fase iniziale e maggiormente alla solubilizzazione della CO_2 nella fase liquida al termine delle prove.

RISULTATI

La prova con il 15% di FORSU ha mostrato un consumo di soda pari a 139 ml, dei quali ben 101 ml dosati nelle prime 5 ore di prova. Il consumo di acido è stato di 26 ml, registrato nella fase finale in cui la solubilizzazione della CO₂ ha l'effetto di incrementare il pH della miscela fermentata.

9.3.1.2 Rapporto F/M = 7

La prova ha avuto una durata complessiva di 48 ore ma la produzione di idrogeno si è arrestata dopo circa 30 ore dall'avvio. Dopo circa 7 ore dall'avvio è stata registrata la massima percentuale di idrogeno pari al 63,9%. L'evoluzione della composizione del biogas è riportata nella figura 9.22.

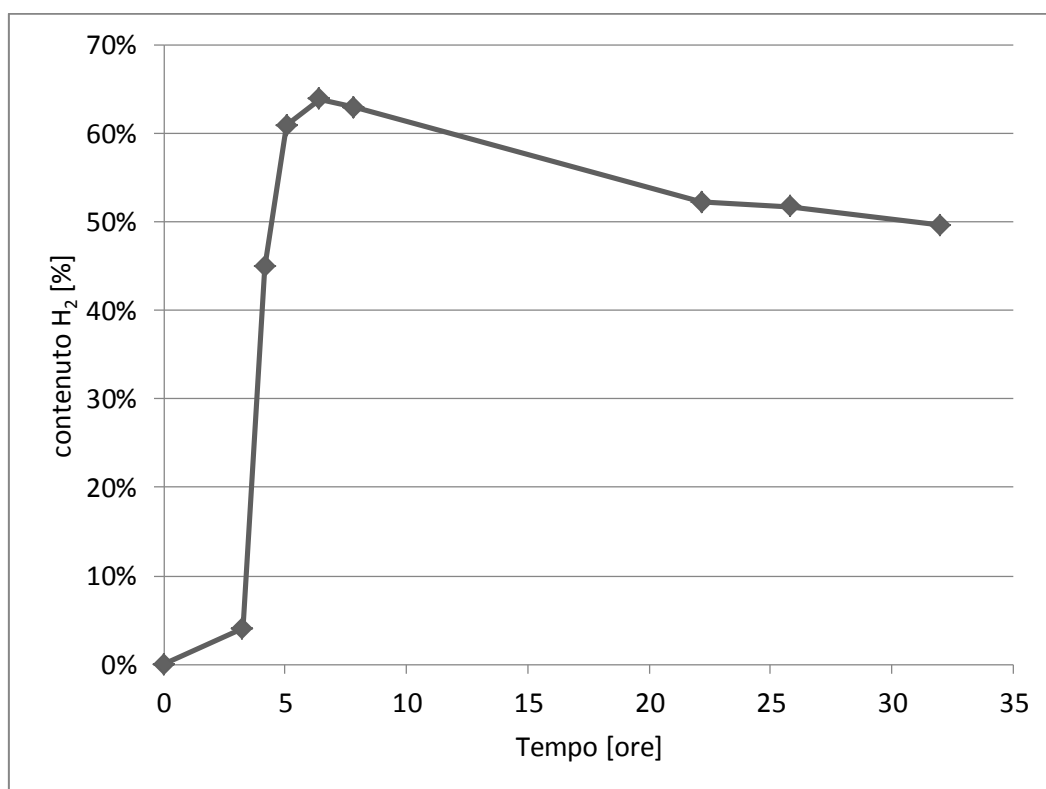


Figura 9.22 Andamento temporale del contenuto di H₂ nel biogas

La produzione cumulata di idrogeno è stata pari a 14,26 litri, la quale rapportata al volume del reattore corrisponde a una produzione specifica cumulata di 4,4 NI H₂/ l reattore. Nel grafico in figura 9.23 è rappresentato l'andamento nel corso della prova.

RISULTATI

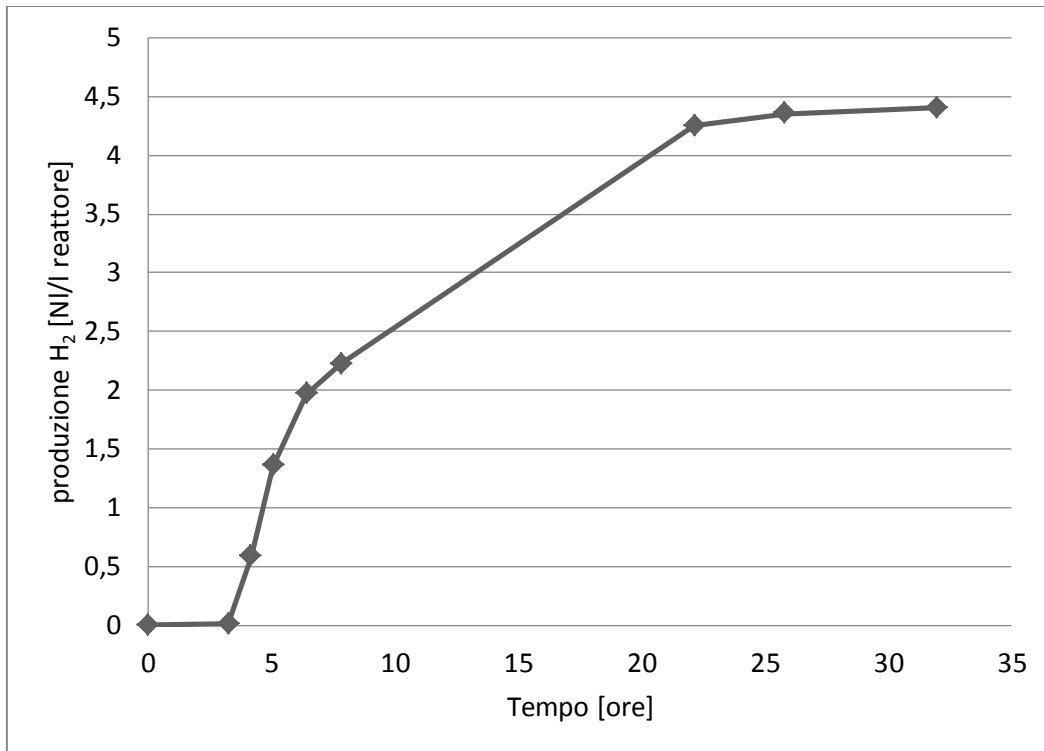


Figura 9.23 Produzione specifica di idrogeno rispetto all'unità di volume del reattore

Il medesimo andamento, si veda figura 9.23, si registra per la produzione di idrogeno riferita ai solidi volatili, il cui valore cumulato è pari a 89,9 NI H_2 /kg SV_F .

RISULTATI

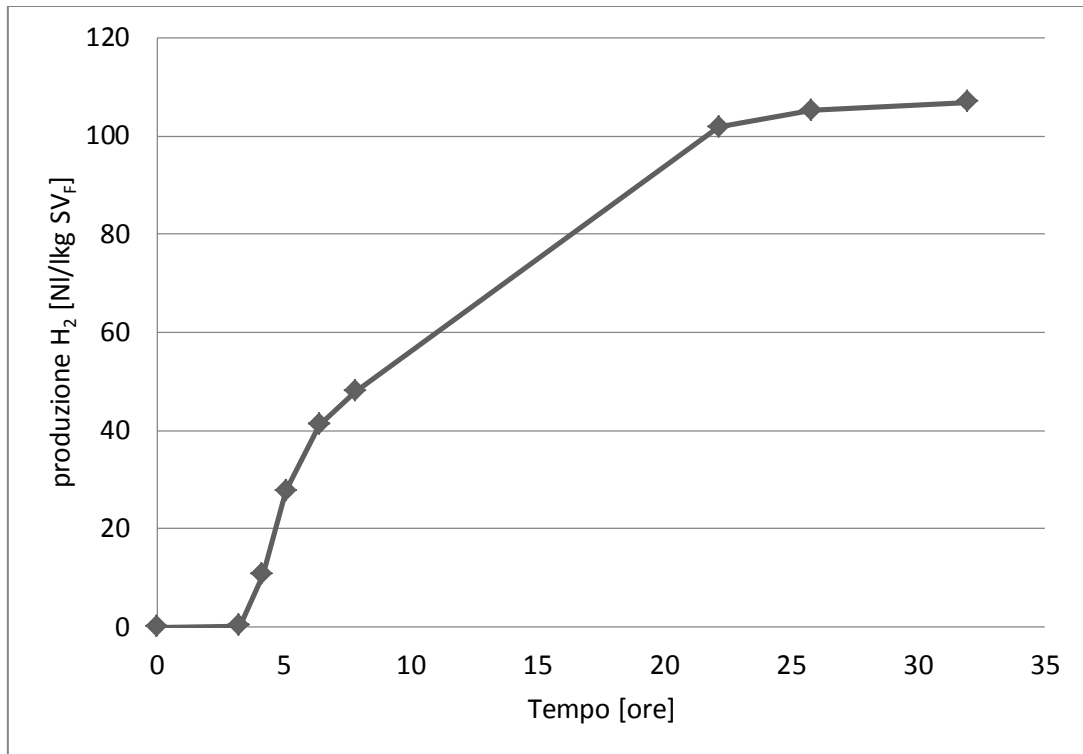


Figura 9.24 Produzione specifica di idrogeno rispetto ai solidi volatili del rifiuto

Il grafico derivante dall'elaborazione software è raffigurato in figura 9.25, mentre i dati dei parametri ottenuti dall'interpolazione saranno riportati nella tabella 9.7.

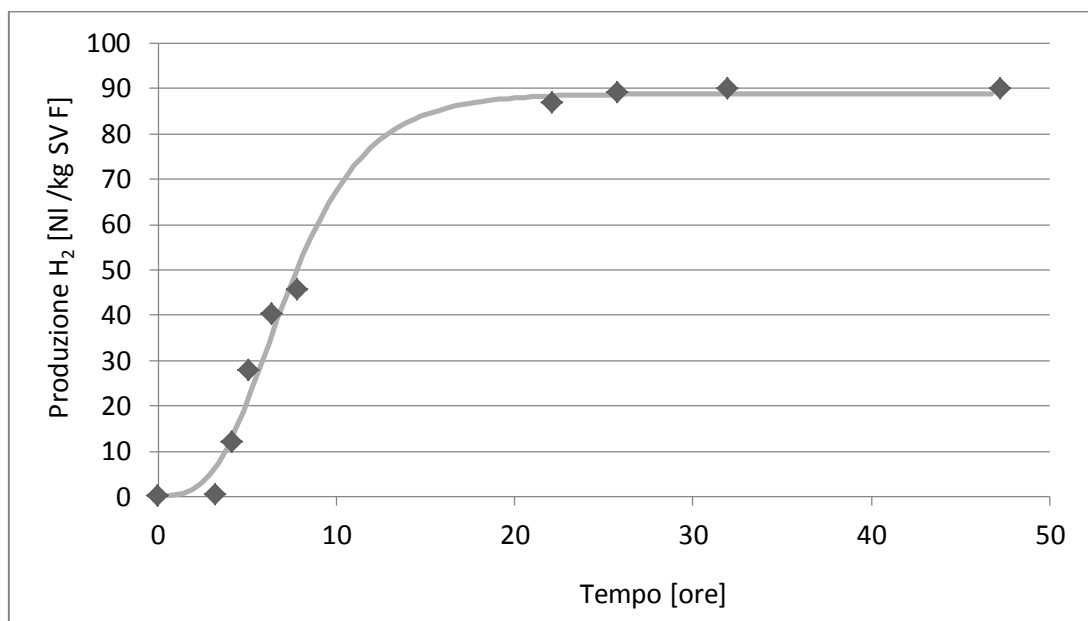


Figura 9.25 Risultato dell'interpolazione dei dati sperimentali secondo l'equazione di Gompertz modificata

RISULTATI

Rispetto ai solidi volatili alimentati ad inizio prova, pari a 174 grammi, c'è stata una rimozione del 51,1% arrivando agli 85 grammi di fine prova. L'andamento della rimozione è riportato in figura 9.26.

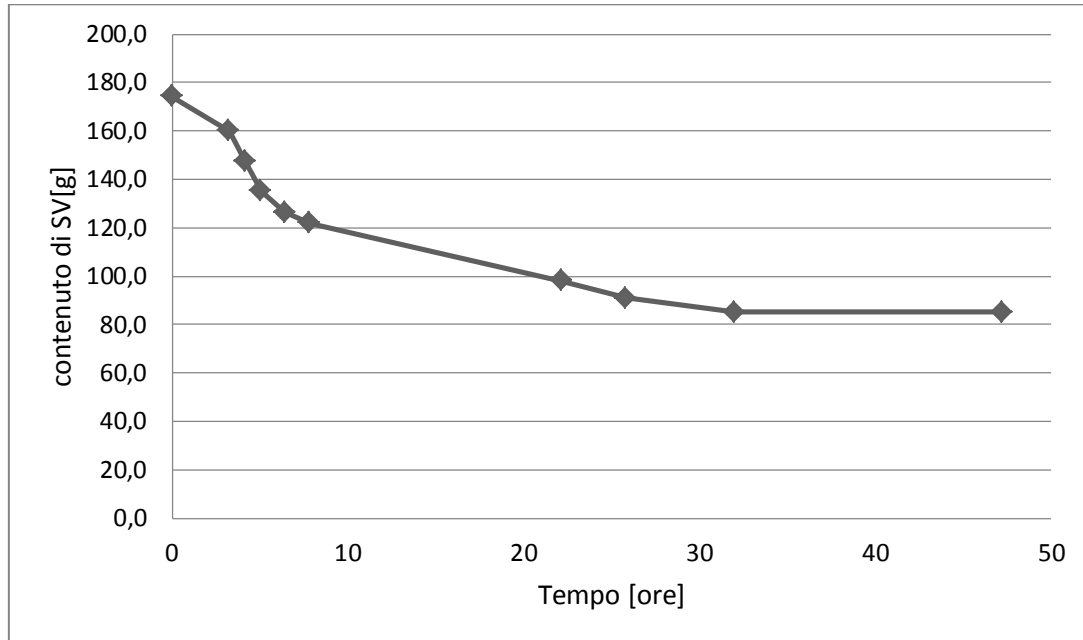


Figura 9.26 Andamento della rimozione dei SV nel corso della prova

In linea è stata anche la degradazione in termini di TOC totale, riportata in figura 9.27, passata dai 77 grammi iniziali ai 40 grammi di fine prova con una rimozione del 48,4%.

RISULTATI

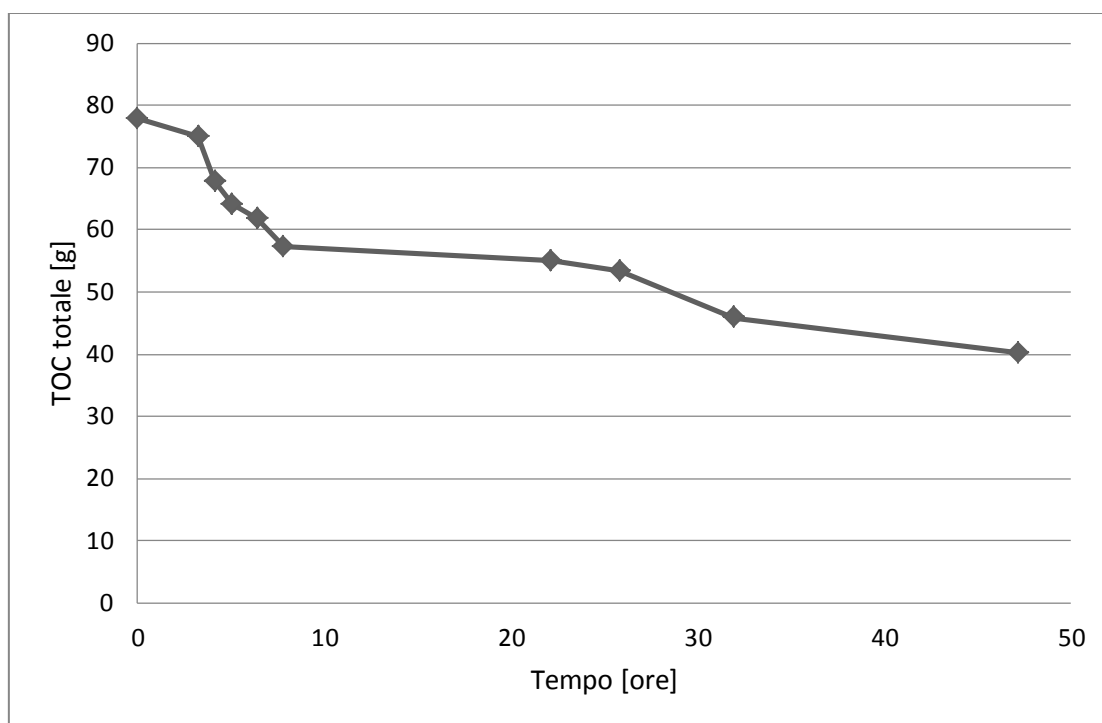


Figura 9.27 Andamento della rimozione del TOC totale nel corso della prova

Riportando quanto già espresso nel paragrafo precedente, i SV e il TOC totale danno una misura complessiva della degradazione in corso, nella componente solubile del TOC si contrappongono idrolisi e solubilizzazione che tendono ad incrementarne il valore, e il consumo dovuto alla gassificazione di quanto solubilizzato. Per questo motivo l'indicazione fornita da tale parametro, riportata in figura 9.28, è meno indicativa, e di più difficile interpretazione, rispetto alle due precedenti. Ciò che emerge è il prevalere della solubilizzazione nelle prime 5 ore, in cui l'idrolisi è intensa e la degradazione non ancora iniziata, per poi avere un sostanziale equilibrio tra le due componenti nelle fasi seguenti, fino alla 25esima ora si può supporre un buon contributo da entrambe, idrolisi e degradazione, mentre alla fine della prova il loro contributo diventa praticamente nullo.

La percentuale di rimozione dei carboidrati solubili, pari al 98,4% è stata calcolata sulla base del valore finale e del valore massimo misurato dopo 5 ore. Come si vede dal grafico in figura 9.29 non avrebbe avuto senso calcolarlo rispetto al valore iniziale in quanto la solubilizzazione di buona parte dei carboidrati non era stata ancora completata.

RISULTATI

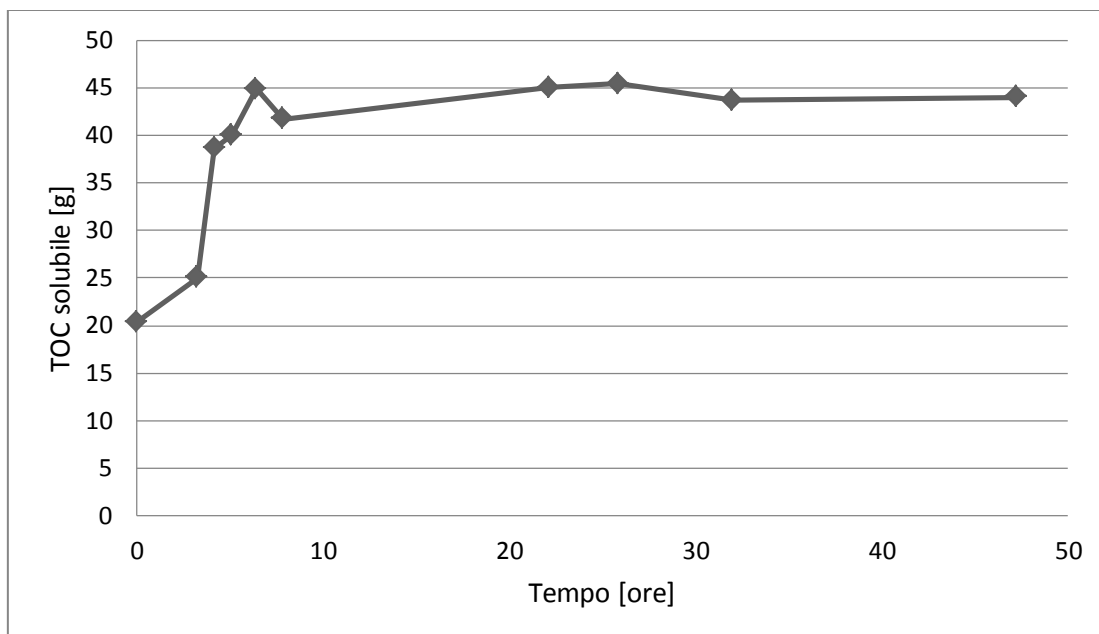


Figura 9.28 Andamento del TOC solubile nel corso della prova.

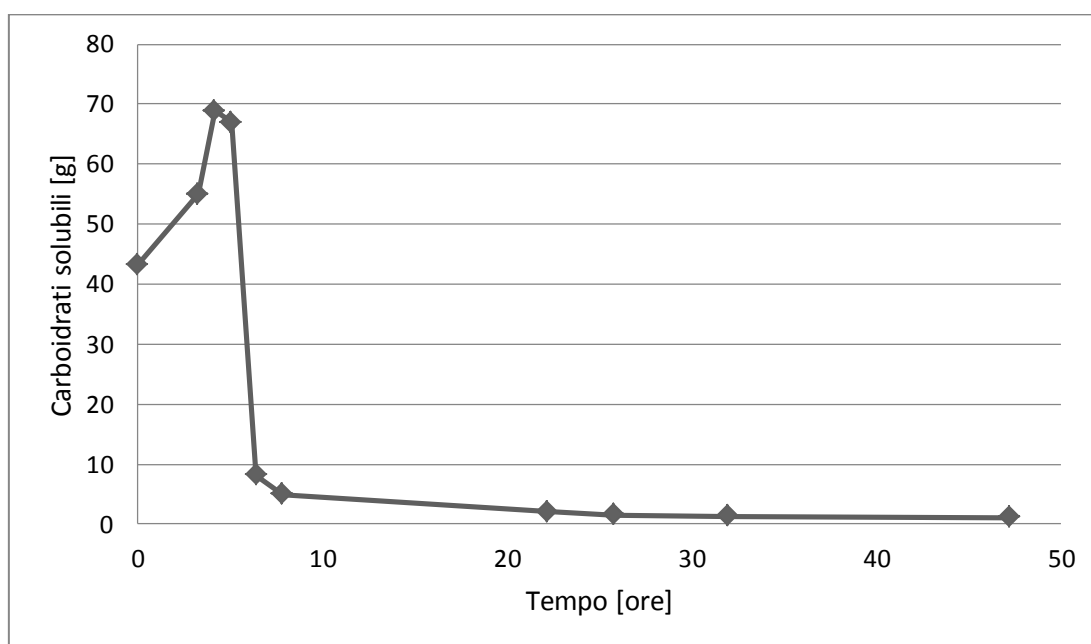


Figura 9.29 Andamento della rimozione dei carboidrati solubili nel corso della prova

Un'ulteriore informazione è fornita dai quantitativi di soluzione basica e soluzione acida dosati nel corso della prova per mantenere il pH attorno al valore di set-point di $6,50 \pm 0,05$. Questi valori sono influenzati da diversi fattori, per l'NaOH incidono il pH di partenza della miscela ma anche ovviamente, la produzione di acidi intesa sia come intensità che come distribuzione temporale; per l'HCl, il suo consumo è dovuto in parte a piccoli aggiustamenti nella fase iniziale e maggiormente alla solubilizzazione della CO_2 nella fase liquida al termine delle prove.

RISULTATI

La prova con il 25% di FORSU ha mostrato un consumo di soda pari a 211 ml, registrato nelle prime 20 ore, quelle di maggiore produzione di idrogeno e quindi più intensa acidogenesi. Il consumo di acido è stato di 87 ml, prevalentemente concentrato nella fase finale in cui la solubilizzazione della CO₂ ha l'effetto di incrementare il pH della miscela fermentata.

9.3.1.3 Rapporto F/M = 12

La prova ha avuto una durata complessiva di 47 ore ma la gran parte dell'idrogeno è stato prodotto nelle prime 31 ore dall'avvio. La durata della fase di start up è stata di circa 4 ore mentre dopo circa 8 ore dall'avvio è stata registrata la massima percentuale di idrogeno pari al 58,8%. L'evoluzione della composizione del biogas è riportata nella figura 9.30.

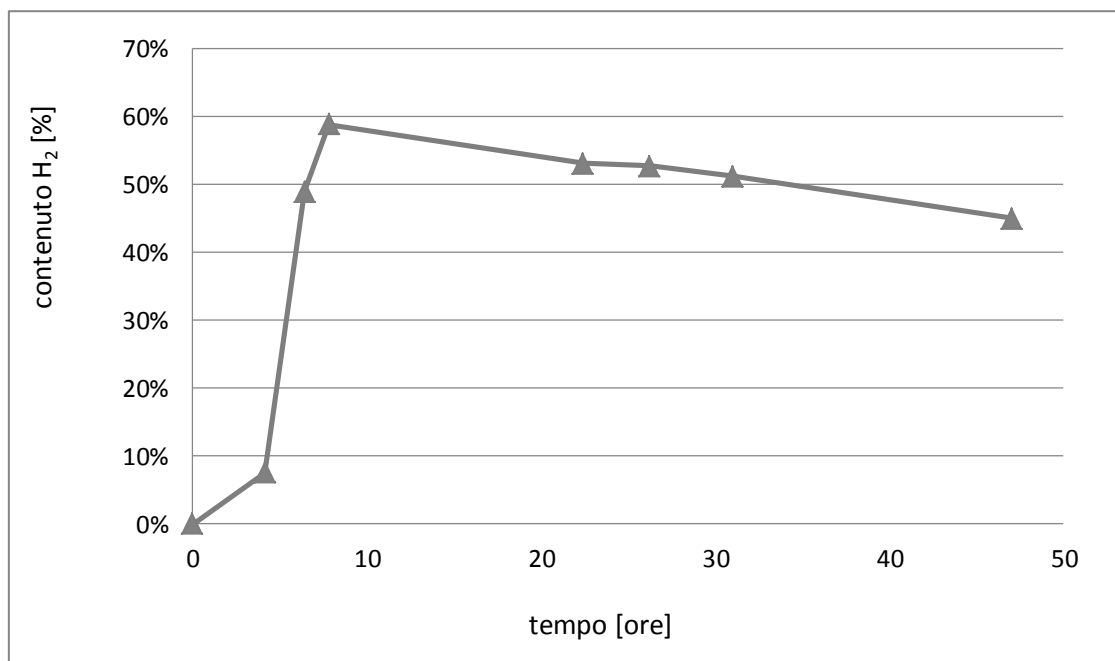


Figura 9.30 Andamento temporale del contenuto di H₂ nel biogas

La produzione cumulata di idrogeno è stata pari a 11,18 litri, la quale rapportata al volume del reattore corrisponde a una produzione specifica cumulata di 3,8 NI H₂/ l reattore. Nel grafico in figura 9.31 è rappresentato l'andamento nel corso della prova.

RISULTATI

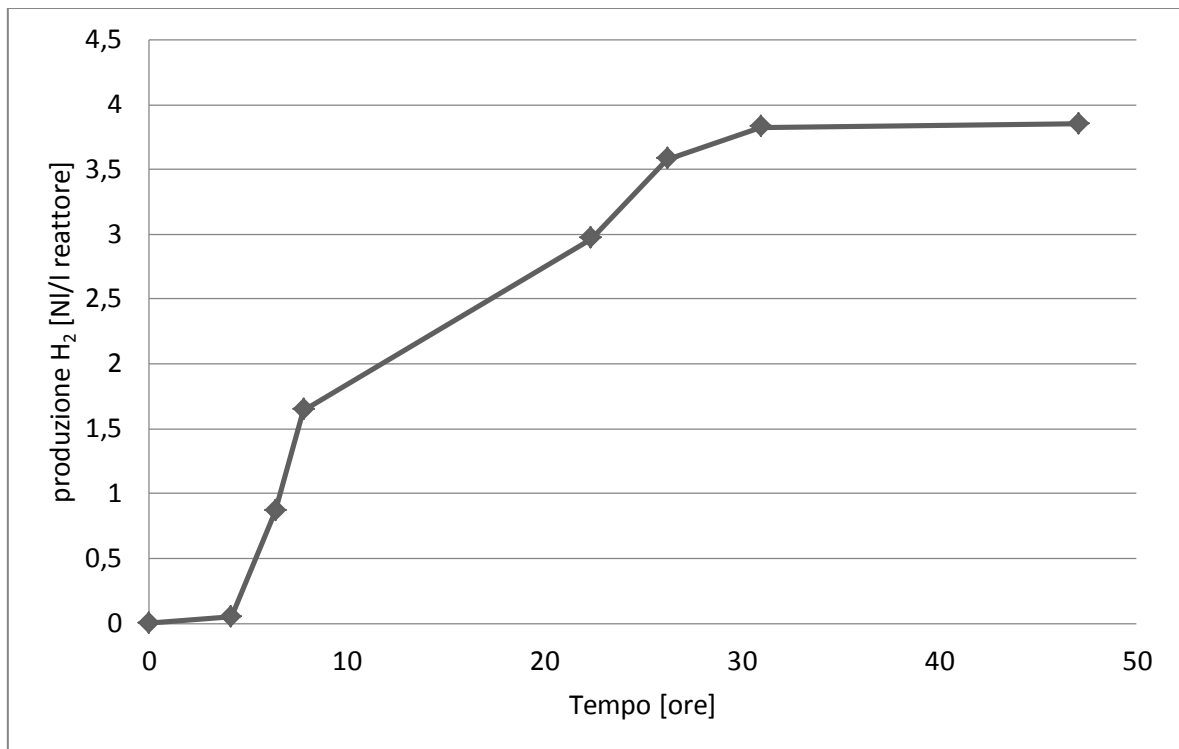


Figura 9.31 Produzione specifica di idrogeno rispetto all'unità di volume del reattore

Il medesimo andamento, si veda figura 9.32, si registra per la produzione di idrogeno riferita ai solidi volatili del rifiuto, il cui valore cumulato è pari a 58,5 NI H₂/kg SV_F.

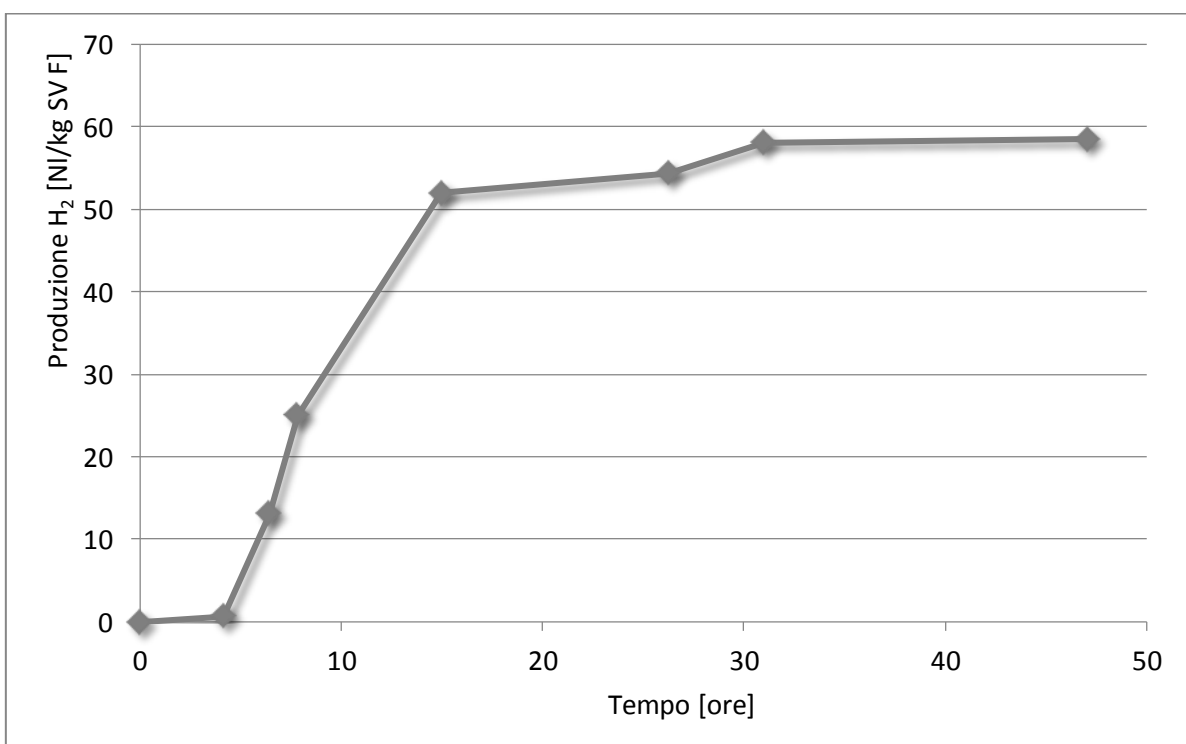


Figura 9.32 Produzione specifica di idrogeno rispetto ai SV della FORSU

RISULTATI

Il grafico derivante dall'interpolazione software dei dati sperimentali, di produzione specifica rispetto ai solidi volatili, è raffigurato in figura 9.33, mentre i dati dei parametri ottenuti dall'interpolazione sono riportati nella tabella 9.7.

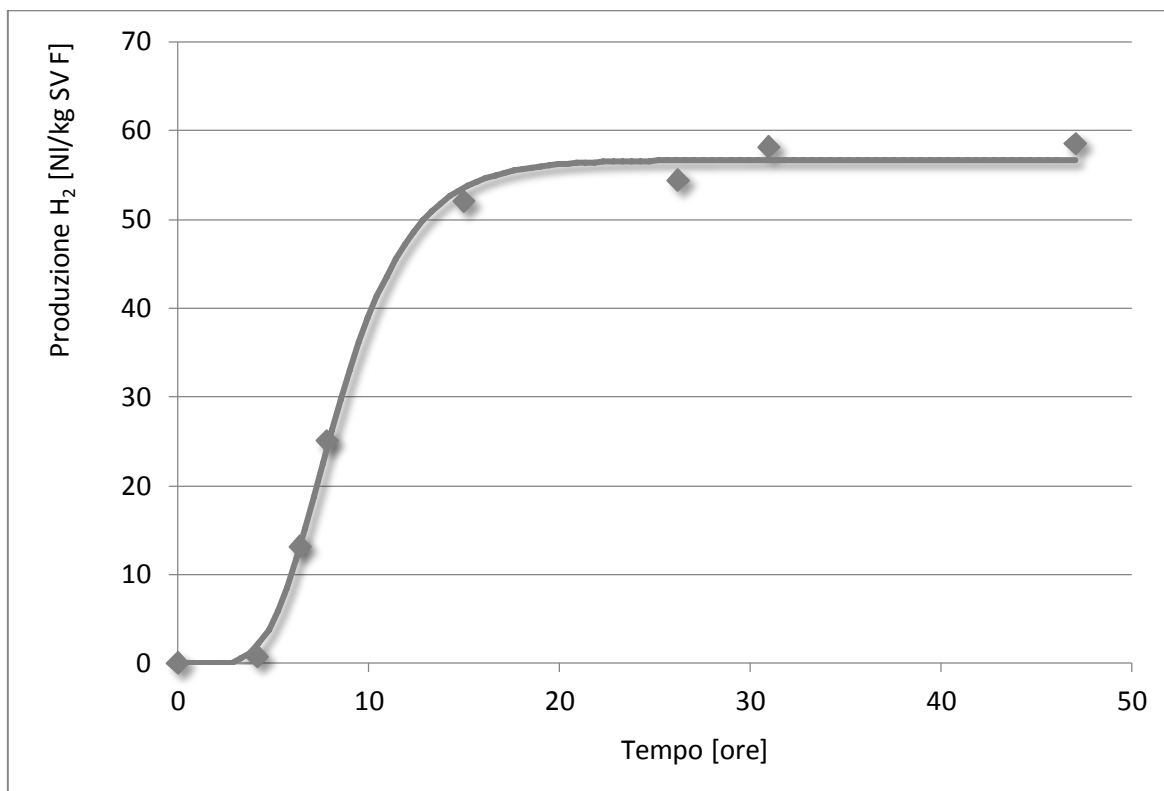


Figura 9.33 Risultato dell'interpolazione dei dati sperimentali secondo l'equazione di Gompertz modificata

Rispetto ai solidi volatili alimentati ad inizio prova, pari a 207,2 grammi, c'è stata una rimozione del 55,8% arrivando ai 91,5 grammi di fine prova. L'andamento della rimozione è riportato in figura 9.34.

RISULTATI

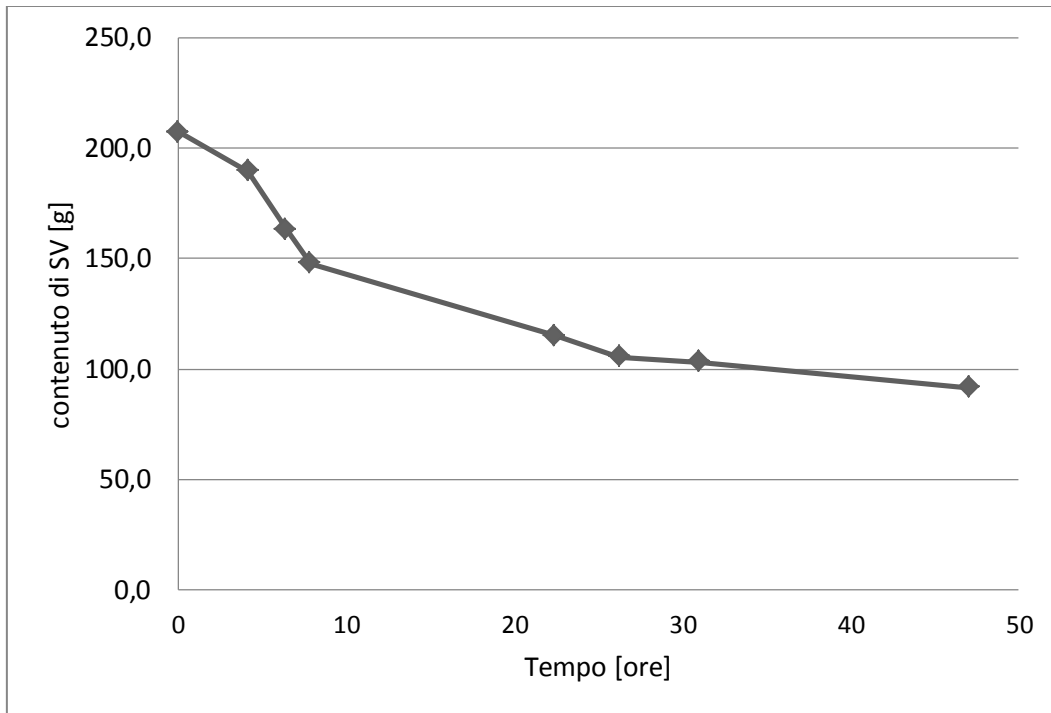


Figura 9.34 Andamento della rimozione dei SV nel corso della prova

Sensibilmente inferiore è stata la degradazione in termini di TOC totale, riportata in figura 9.35, passati dai 112 grammi iniziali ai 70 grammi di fine prova con una rimozione del 37%.

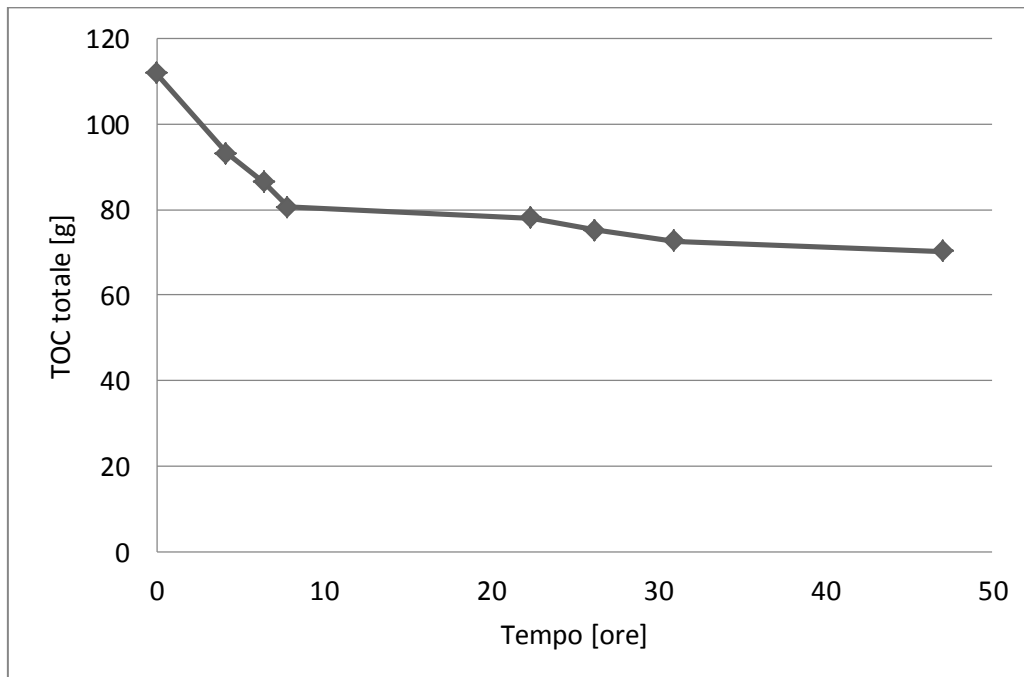


Figura 9.35 Andamento della rimozione del TOC totale nel corso della prova

RISULTATI

La riduzione dei carboidrati solubili è stata pari al 96,6%. Dal grafico in figura 9.36 si può notare come la degradazione si sia già completata nelle prime 9 ore dall'avvio.

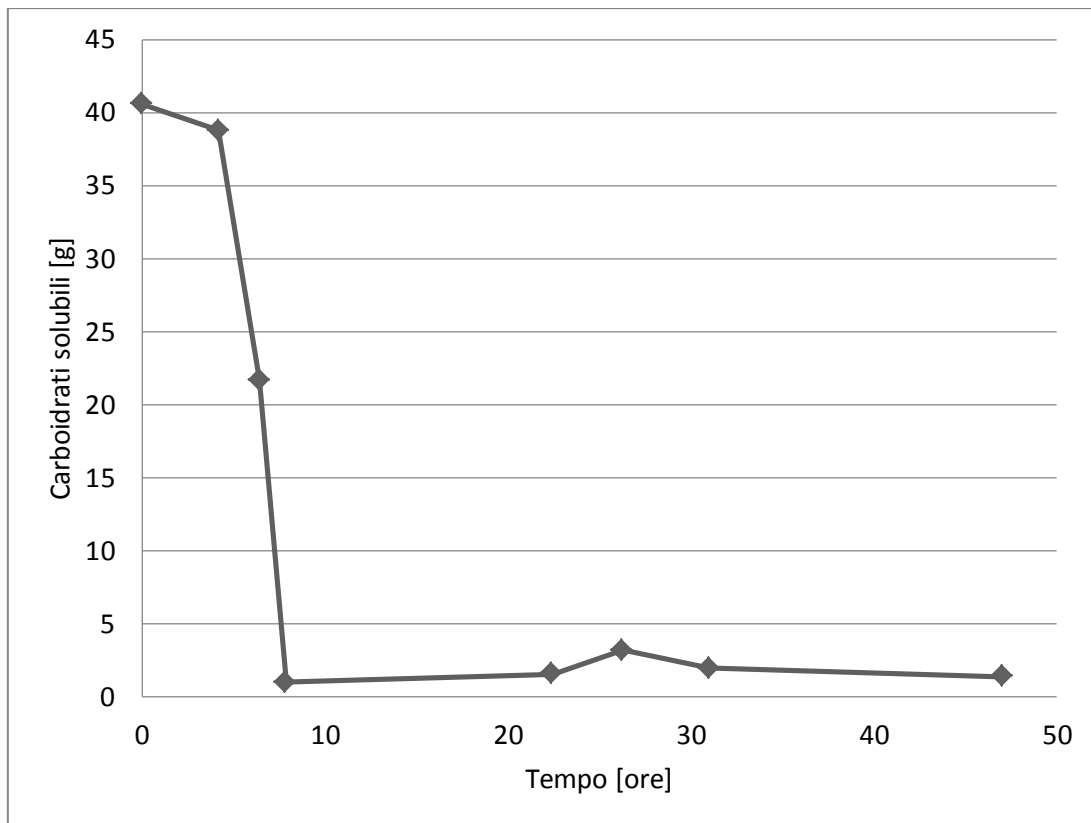


Figura 9.36 Andamento della rimozione dei carboidrati solubili nel corso della prova

La prova con il 35% di FORSU ha mostrato un consumo di soda pari a 177 ml, registrato nelle prime 22 ore, in cui si è concentrata la maggior parte della produzione di idrogeno. Il consumo di acido è stato di 76 ml, di cui 50 ml dosati dopo le prime 24 ore.

9.3.1.4 Rapporto $F/M = 18$

La prova ha avuto una durata complessiva di 47 ore; a differenza delle prove precedenti in cui la produzione di idrogeno era stata concentrata prevalentemente nelle prime 24-30 ore, in questa prova la produzione si è prolungata fino a poche ore dallo stop del test. La durata della fase di start up, è stata di circa 7 ore mentre dopo circa 25 ore dall'avvio è stata registrata la massima percentuale di idrogeno pari al 47,9%. L'evoluzione della composizione del biogas è riportata nella figura 9.37.

RISULTATI

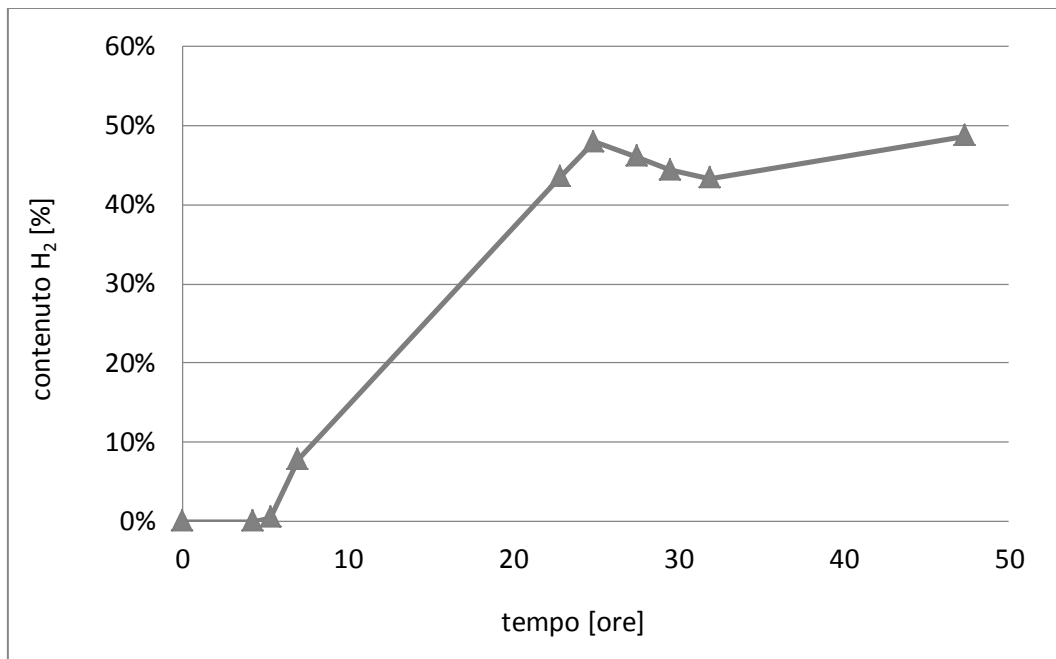


Figura 9.37 Andamento temporale del contenuto di H₂ nel biogas

La produzione cumulata di idrogeno è stata pari a 14,2 litri, la quale rapportata al volume del reattore corrisponde a una produzione specifica cumulata di 3,9 NI H₂/ l reattore. Nel grafico in figura 9.38 è rappresentato l'andamento nel corso della prova.

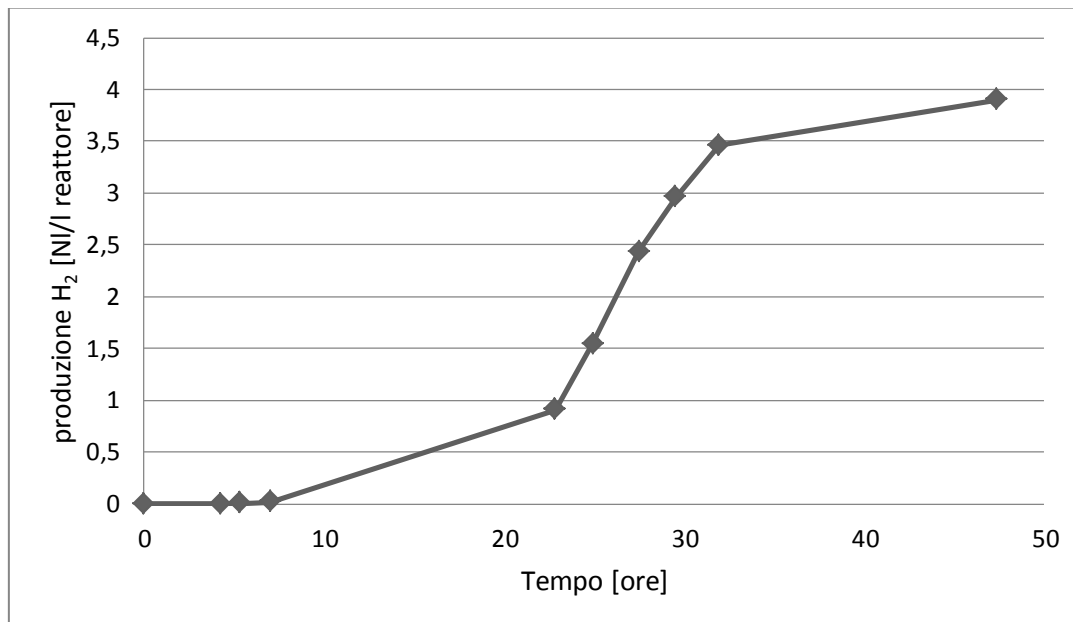


Figura 9.38 Produzione specifica di idrogeno rispetto all'unità di volume del reattore

Il medesimo andamento, si veda figura 9.39, si registra per la produzione di idrogeno riferita ai solidi volatili del rifiuto, il cui valore cumulato è pari a 49,3 NI H₂/kg SV_F.

RISULTATI

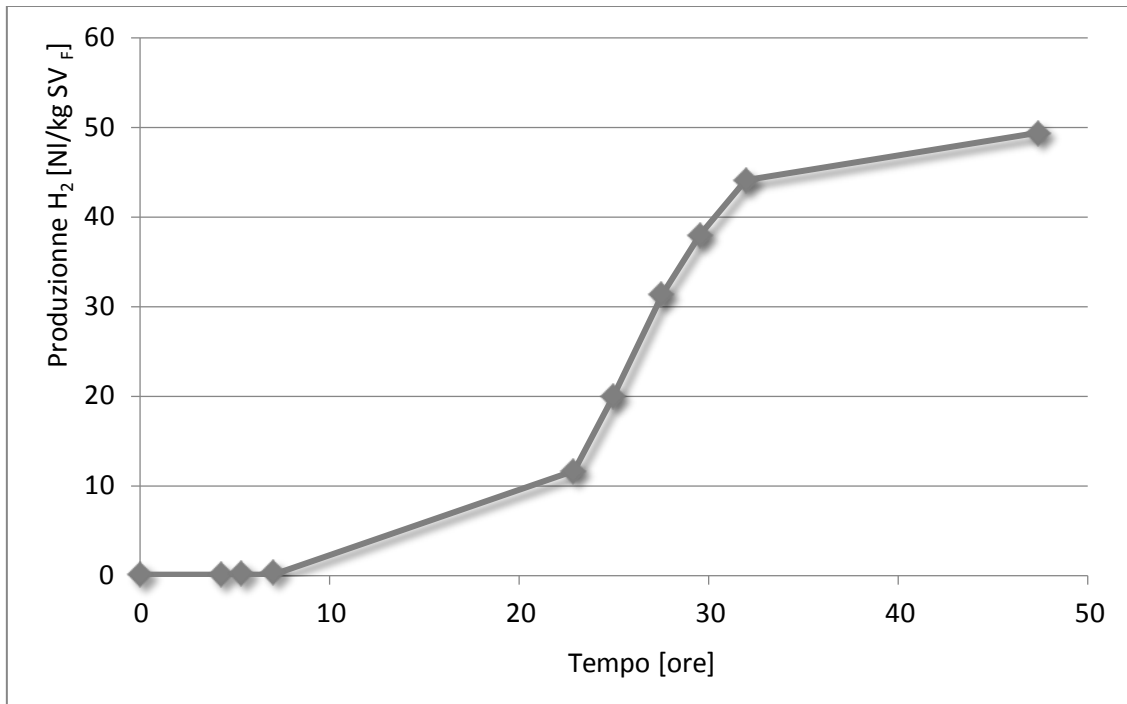


Figura 9.39 Produzione specifica di idrogeno rispetto ai SV della FORSU

Il grafico derivante dall'interpolazione software dei dati sperimentali, di produzione specifica rispetto ai solidi volatili, è raffigurato in figura 9.40, mentre i dati dei parametri ottenuti dall'interpolazione sono riportati nella tabella 9.7. La produzione cumulata di idrogeno è stata di 49,3 NI H₂/kg SV_F.

RISULTATI

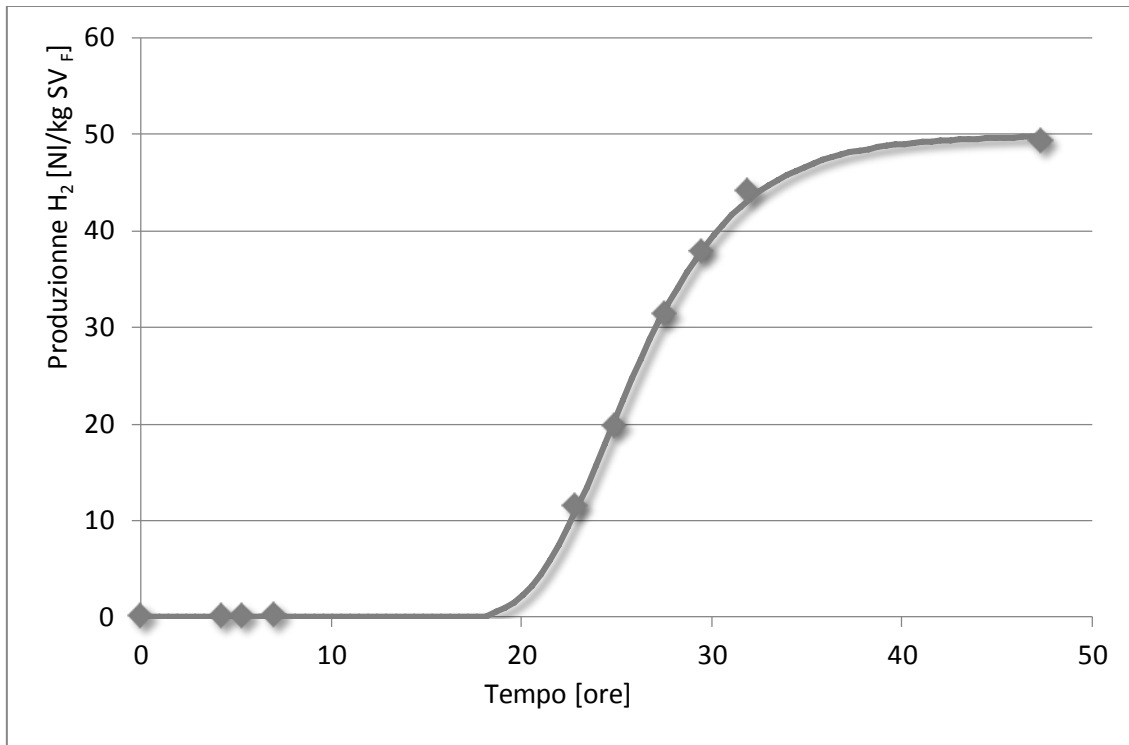


Figura 9.40 Risultato dell'interpolazione dei dati sperimentali secondo l'equazione di Gompertz modificata

Rispetto ai solidi volatili alimentati ad inizio prova, pari a 278 grammi, c'è stata una rimozione del 43,3% arrivando ai 157 grammi di fine prova. L'andamento della rimozione è riportato in figura 9.41.

RISULTATI

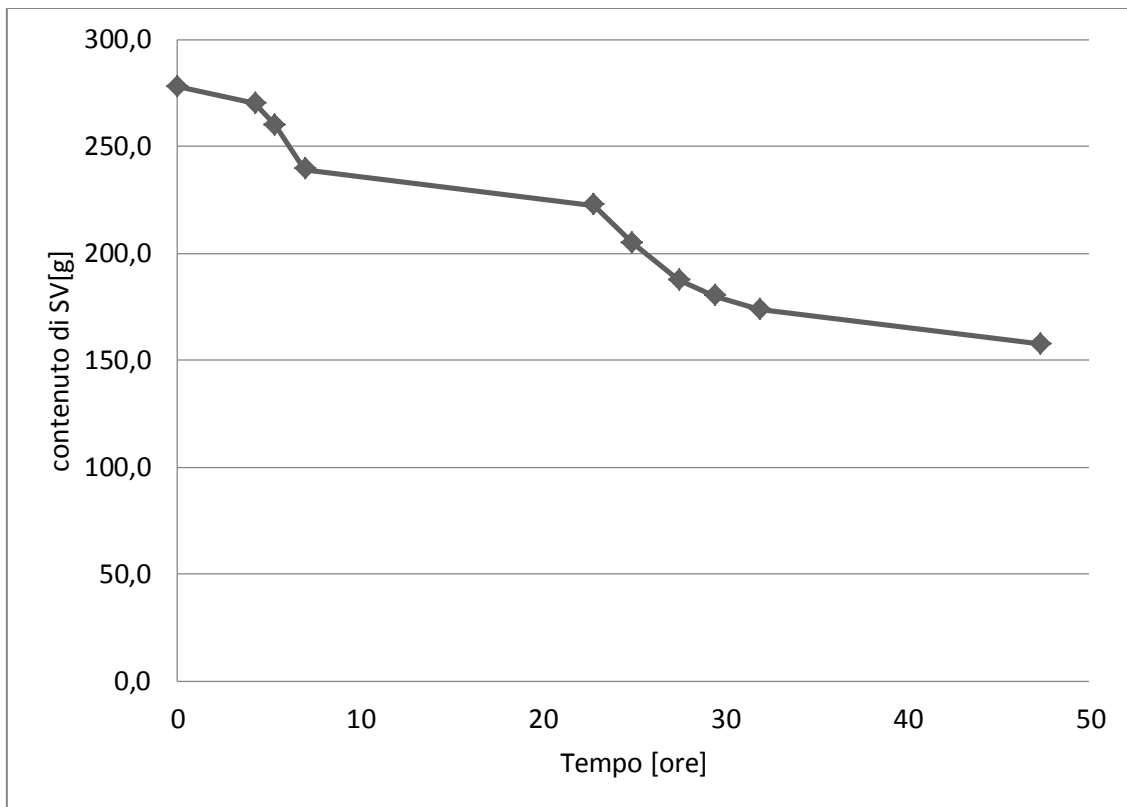


Figura 9.41 Andamento della rimozione dei SV nel corso della prova

La degradazione in termini di TOC totale, riportata in figura 9.42, è stata del 36%, si è passati dai 136 grammi iniziali agli 86 grammi di fine prova.

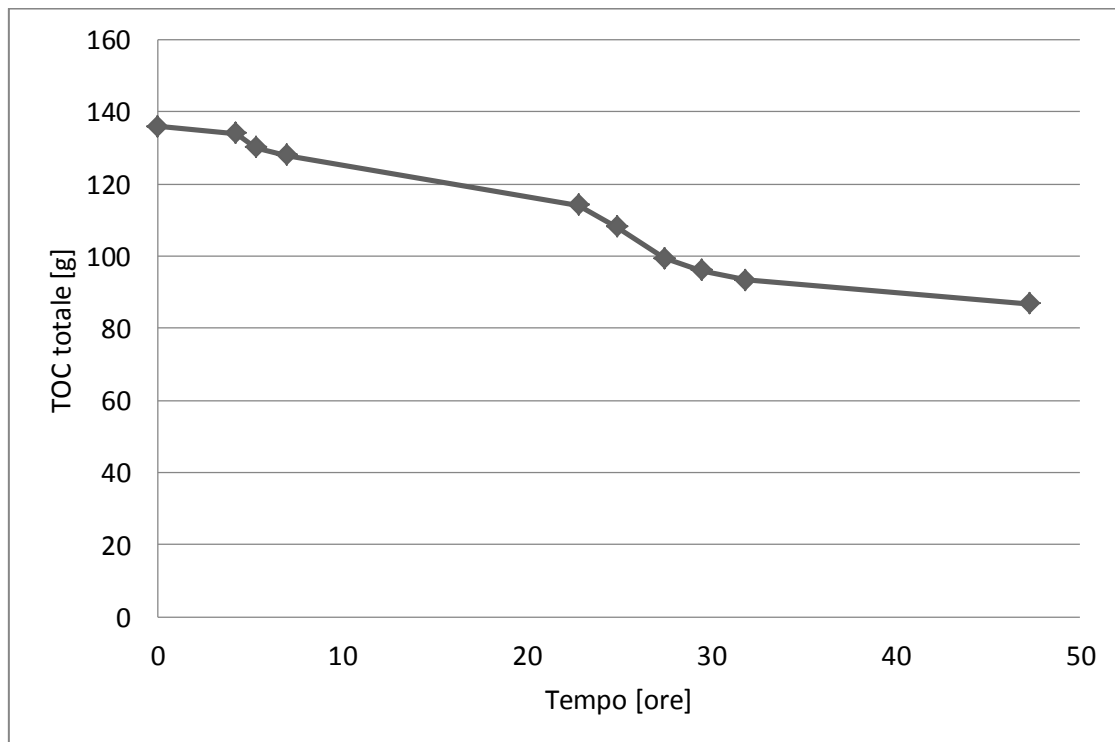


Figura 9.42 Andamento della rimozione del TOC totale nel corso della prova

RISULTATI

La riduzione dei carboidrati solubili, riportata nel grafico 9.43, è stata pari al 94,5%. La degradazione, inizialmente intensa, ha subito un rallentamento dalla 22esima ora in poi.

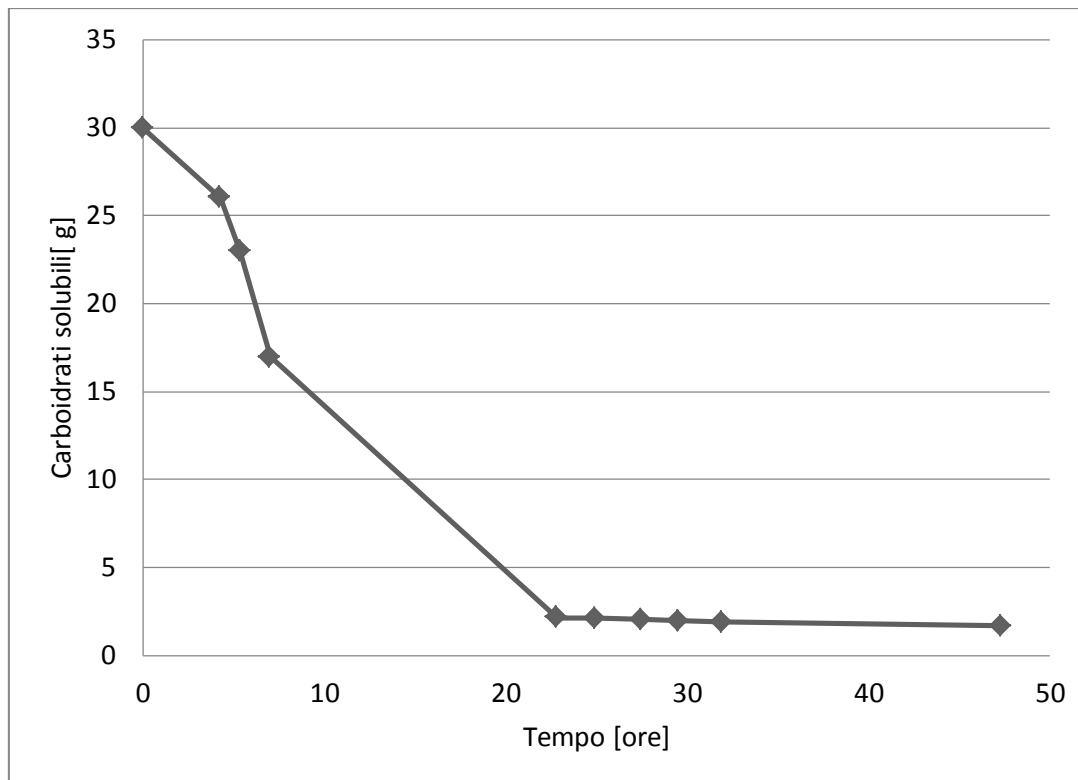


Figura 9.43 Andamento della rimozione dei carboidrati solubili nel corso della prova

La prova con il 45% di FORSU ha mostrato un consumo di soda pari a 374 ml, di cui 344 ml nelle prime 24 ore, in cui si è concentrata la maggior parte della produzione di idrogeno. Il consumo di acido è stato di 93 ml, di cui 41 ml dosati nelle prime 6 ore, dovuti alla stabilizzazione del valore al set-point. I restanti 52 ml dosati nelle ultime ore e imputabili alla solubilizzazione della CO₂ che causa l'aumento del pH.

9.3.1.5 Confronto tra le prove a diversi F/M

Nel confronto tra le prove condotte a diversi F/M va considerato come, pur operando con un substrato artificialmente prodotto in laboratorio seguendo sempre la medesima composizione, le caratteristiche delle singole componenti possono variare in maniera non preventivabile né influenzabile. Il grado di maturazione e il contenuto d'acqua di frutta e verdura, il contenuto di grassi nella carne, il livello di cottura della pasta, sono tutti fattori in grado di influenzare sensibilmente le rese di produzione di idrogeno. Numerosi sono gli studi che confermano gli effetti della variabilità delle componenti elementari della frazione organica dei rifiuti sia sulla produzione di idrogeno che su quella di metano. Tra questi Alibardi e Cossu (2015) confermano come le componenti ricche in carboidrati, pasta e riso, siano quelle che danno il contributo maggiore alla

RISULTATI

produzione di idrogeno mentre le proteine e i grassi di carne, uova e formaggi danno il contributo minore.

Fatta questa premessa, il raffronto tra le prove può essere fatto oltre che in termini di resa globale, anche analizzando la cinetica di produzione nel corso delle prove.

Le prova con il rapporto F/M minore, 4 e 7, sono state quelle caratterizzata dalla produzione di idrogeno rispetto ai kg di SV del substrato FORSU maggiore, rispetto alle prove con F/M = 12 e quella con F/M = 18. In tabella 9.6 sono riportati i valori numerici, rappresentati graficamente in figura 9.44.

Tabella 9.6 Produzione specifica di idrogeno rispetto ai solidi volatili, per le quattro prove

F/M	Rapporto volumetrico [peso FORSU /peso FA]	Produzione cumulata H₂ [NI/kg SV_F]
4	15:85	70,2
7	25:75	89,8
12	35:65	58,5
18	45:55	49,3

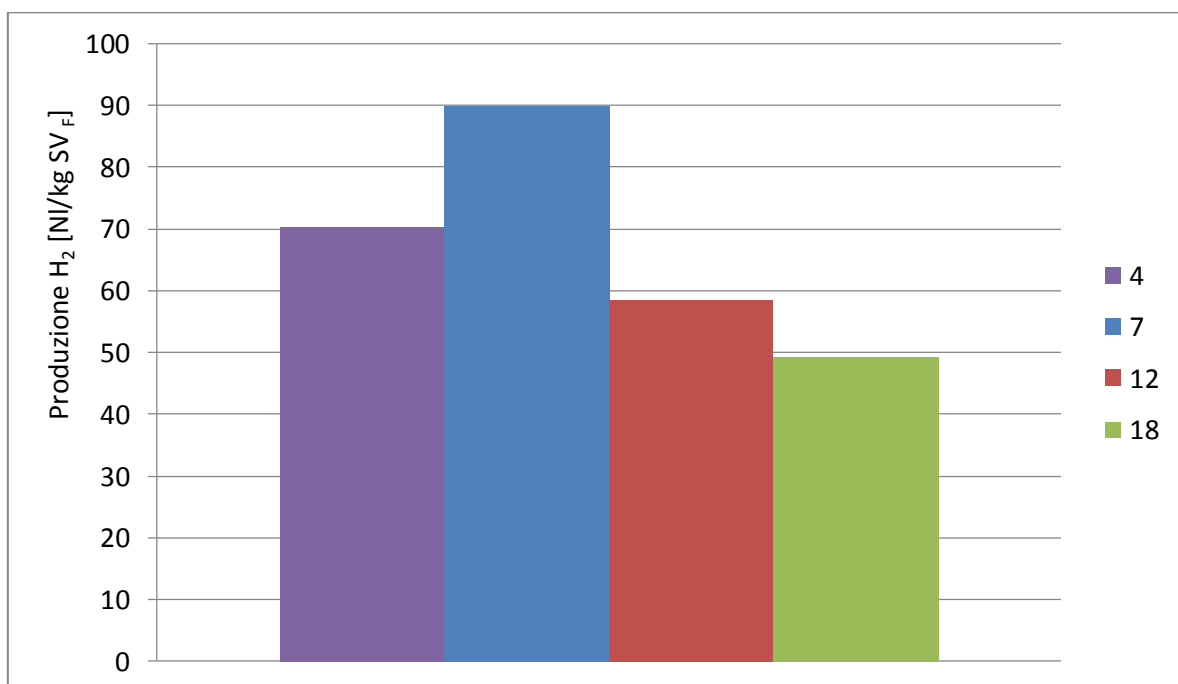


Figura 9.44 Produzione specifica cumulata di idrogeno rispetto ai solidi volatili, per le quattro prove

RISULTATI

Ai fini delle valutazioni delle prestazioni dei processi a scala reale l'indicatore più richiesto è quello che esprime i risultati di produzione di gas rispetto al quantitativo di rifiuto trattato. La valutazione non deve però riguardare solo il valore massimo raggiunto in ogni singola prova, ma va tenuta in considerazione anche la cinetica del processo. Anche da questa valutazione la prova con il 25% di FORSU si dimostra quella nettamente più efficiente. Il grafico in figura 9.45 riporta l'andamento temporale della produzione di idrogeno per kilogrammo di SV del rifiuto.

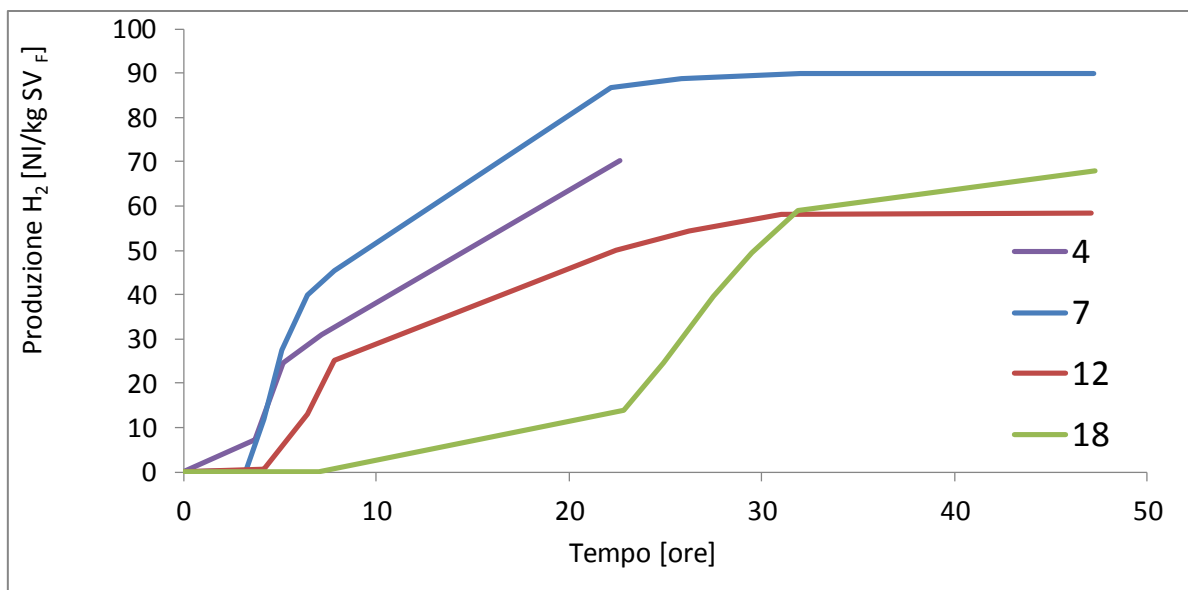


Figura 9.45 Andamento della produzione specifica di idrogeno rispetto ai solidi volatili, per le quattro prove

Inoltre studiando la cinetica, si nota come la partenza della produzione di idrogeno sia tanto più ritardata quanto minore è la percentuale di inoculo nella miscela. Ciò significa che una maggiore concentrazione di microrganismi attivi presenti nel reattore permette di avere una idrolisi più rapida. Uno dei parametri derivanti dall'applicazione dell'equazione di Gompertz modificata, è proprio la durata della fase di latenza. In tabella 9.7 sono riportati i valori delle tre grandezze ottenuti tramite interpolazione dei dati sperimentali.

RISULTATI

Tabella 9.7 Parametri ottenuti dall'interpolazione dei dati sperimentali tramite Gompertz modificata

F/M	Rapporto volumetrico [peso FORSU /peso FA]	Ps [NI/kg SV]	Rm [NI/kg SV *h]	λ [ore]	R²
4	15:85	71,02	6,83	2,31	0,9866
7	25:75	88,80	10,85	3,08	0,9904
12	35:65	56,64	7,87	4,75	0,9967
18	45:55	49,83	4,74	20,60	0,9996

La produzione specifica cumulata ottenuto dal modello rispecchia la produzione effettivamente misurata e dunque è stata già ampiamente discussa; per quanto riguarda la velocità di produzione ancora una volta la prova con il 25% di rifiuto si dimostra la più performante. Il tempo di latenza per le prime tre prove è molto simile, mentre si allunga in maniera importante riducendo al 55% la presenza dell'inoculo. In sintesi all'aumentare della percentuale di inoculo la durata della fase di avvio si riduce, segno che l'idrolisi avviene in maniera più rapida. Considerando il duplice apporto in termini di rapidità e consistenza della produzione nelle prime ore dopo l'avvio, sono le prove con F/M pari a 4 e pari a 7 quelle più performanti.

Come detto in precedenza, il parametro più importante per interpretare i risultati ottenuti è la composizione dell'effluente delle prove in termini di acidi volatili. Al fine di poter confrontare tra loro le prove, le quantità di acidi misurate negli effluenti sono state normalizzate rispetto all'unità di SV di rifiuto alimentanti.

Nel grafico in figura 9.46 sono raffigurate le quantità di acido acetico, butirrico e propionico, messe in relazione rispetto ai solidi volatili di FORSU alimentati al reattore.

Come già ampiamente sottolineato i due percorsi metabolici auspicabili sono quelli di fermentazione acetica e fermentazione butirrica. Mentre la presenza di acido butirrico nell'effluente è certamente associata a una produzione di idrogeno, lo stesso non si può affermare per l'acido acetico che potrebbe derivare, in parte, da reazioni di omoacetogenesi. Nel caso di una fermentazione predominante di tipo misto, acetico-butirrica, il rapporto HAc / HBU, permette di valutare la ripartizione tra le due. I valori di tale rapporto per le quattro prove sono riportati in tabella 9.8.

RISULTATI

Varie ricerche hanno individuato come il rapporto HAc / HBU sia influenzato, a parità di substrato e inoculo, dal pH; per valori prossimi alla neutralità la ripartizione si sposta verso l'acido acetico. Relativamente alle prove della presente sperimentazione, emerge come a parità di pH, il valore di tale parametro sia condizionato dal rapporto F/M.

Ragionamenti più completi potrebbero essere proposti avendo la possibilità di rilevare e quantificare la presenza di altri prodotti metabolici nell'effluente, in particolare alcoli come l'etanolo. La verifica dell'instaurazione di una fermentazione alcolica infatti potrebbe fornire ulteriori informazioni utili a spiegare le differenze prestazionali tra le prove.

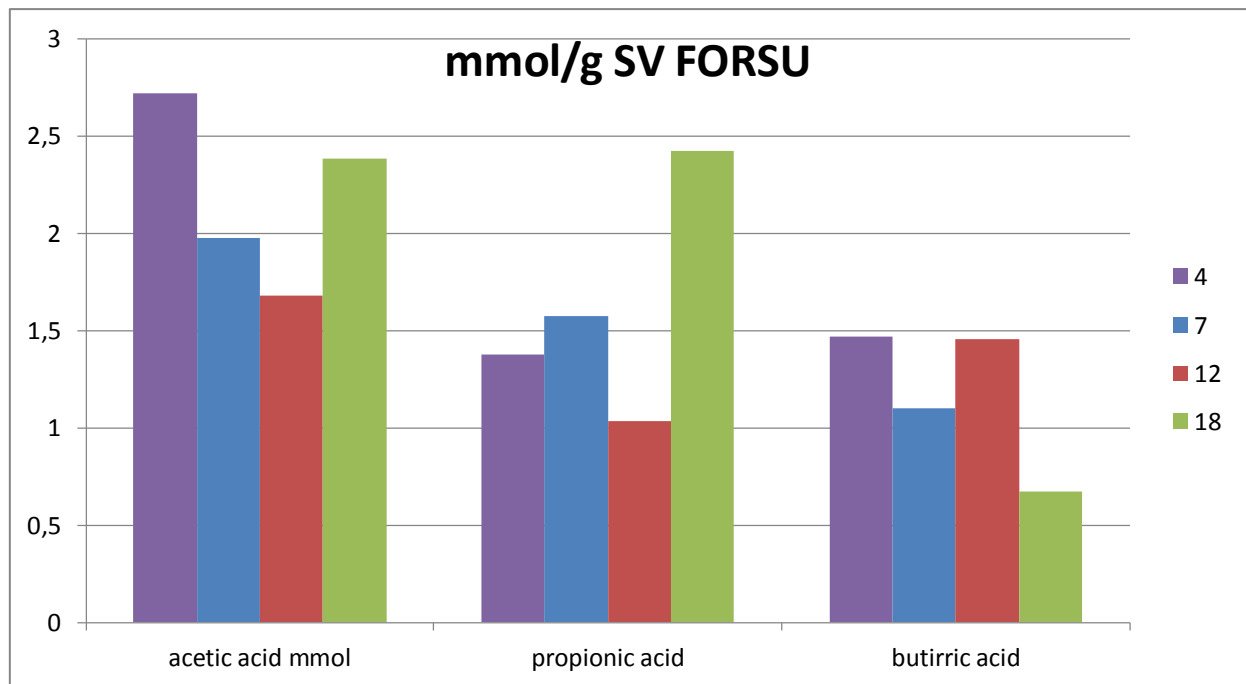


Figura 9.46 Confronto grafico tra i VFA rilevati negli effluenti prove

RISULTATI

Tabella 9.8 Valori di VFA rilevati negli effluenti delle prove

Prova		mmol acetico/g SV FORSU	mmol propionico/g SV FORSU	mmol butirrico/g SV FORSU	HAc/Hbut [-]
15% FORSU / 85% FA	F/M 4	2,71	1,38	1,47	1,85
25% FORSU / 75% FA	F/M 7	1,97	1,57	1,10	1,80
35% FORSU / 65% FA	F/M 12	1,68	1,03	1,45	1,16
45% FORSU / 55% FA	F/M 18	2,38	2,42	0,66	3,56

Come già illustrato attraverso le reazioni fermentative descritte nel capitolo 4, per ogni mole di acido acetico prodotta si ottengono 4 moli di idrogeno, altre 2 moli se ne ottengono se viene prodotta una mole di acido butirrico mentre una mole viene consumata per ogni mole di acido propionico prodotta.

Partendo proprio dall'analisi della concentrazione dell'acido propionico, la prova con l'F/M maggiore ha fatto registrare la maggior concentrazione (2,42 mmol/g SV FORSU), nettamente superiore rispetto alle altre tre prove caratterizzate da valori ricadenti all'interno del range 1,03-1,57 mmol/g SV_{FORSU}. I fattori in grado di influenzare la produzione di acido propionico sono tuttora oggetto di dibattito, in particolare alcuni autori sostengono il verificarsi di un aumento della sua produzione all'aumento della pressione parziale di idrogeno (Boone 1982, Fynn e Syafila 1990), e in effetti la prova con F/M=18, è quella nella quale la produzione volumetrica di idrogeno è stata la più alta in assoluto. Altri studi sostengono al contrario l'indipendenza tra i due fenomeni (Inanc et al 1996).

L'acido acetico è stato rilevato in maniera maggiore nella prova con F/M più basso subito seguita dalla prova con F/M più elevato, tale andamento è difficilmente interpretabile e in particolare la differenza in termini di produzione di idrogeno potrebbe essere spiegabile analizzando due aspetti. In primo luogo durante la prova con l'F/M più elevato potrebbero essersi instaurati fenomeni di omoacetogenesi, e quindi parte dell'acido acetico deriverebbe da reazioni non connesse a rilascio di idrogeno. La seconda motivazione risiede nella maggior presenza di acido propionico rilevata per la prova 45% FORSU-55% FA e nella maggior presenza di acido butirrico rilevata per la prova 15% FORSU-85% FA.

RISULTATI

Anche l'acido butirrico infatti, come l'acetico, è stato rilevato in maniera maggiore nella prova con F/M più basso.

Esplicitando il rapporto tra acido acetico e acido butirrico per ogni prova, possono essere proposte ulteriori considerazioni. Come detto, mentre alla presenza di acido butirrico possiamo con certezza associare una produzione di idrogeno, lo stesso non è possibile per l'acido acetico, che potrebbe derivare in parte da reazioni di omoacetogenesi. Non solo l'effluente della prova con il 55% di inoculo presenta il quantitativo maggiore di acido propionico ma il rapporto acetico/butirrico è il più alto tra le 4 prove. Ciononostante, le prestazioni, non sono poi così distanti dalle altre, in particolare dalle prove con il 65% e l'85% di inoculo; e dunque è ipotizzabile che le reazioni di omoacetogenesi, se presenti nella prova con il 55% di inoculo, siano trascurabili rispetto alla fermentazione acetica idrogeno-produttrice.

Nella prova 35% FORSU-65% FA, la produzione di idrogeno invece è derivante in maniera minore dall'acido acetico e in maniera più rilevante da fermentazione butirrica, il rapporto acetico/butirrico è in assoluto il più basso. Inoltre, come detto, rispetto alla prova 45% FORSU-55% FA l'apporto negativo dato dall'acido propionico è decisamente inferiore. Su concentrazioni intermedie si colloca la prova con il 25% di FORSU, che pur avendo fatto registrare una non trascurabile produzione di acido propionico, si colloca al di sopra delle altre grazie al contributo delle fermentazioni acetica e butirrica.

Viene ora proposta, in tabella 9.9, un'analisi rispetto ai dati di letteratura. Tale raffronto vuole solo dimostrare come i risultati ottenuti siano in linea con quanto ottenuto in altre ricerche, seppur con differenti caratteristiche del rifiuto, differente inoculo e differenti rapporti F/M.

Tabella 9.9 Confronto rispetto a prove batch di dark fermentation tratte dalla letteratura

RICERCA	Ni H₂ / kg SV	% H₂	SUBSTRATO	INOCULO	T [°C]	pH
Pan et al 2008	39	35%	FW	Fango anaerobico*	35	NC**
Natchao et al 2013	55	49%	FW	Fango anaerobico*	35	-
Shin et al 2003	59,2	-	FW+FA	Fango anaerobico*	35	6
Presente sperimentazione	89,85	64%	FW	Miscela aerata	39	6,5
Liu et al 2013	106,4	52%	FW	Miscela aerata***	35	NC**
Lay et al 1999	140	60%	R.S.U.	Fango anaerobico*	35	5,5

RISULTATI

*Fango anaerobico sottoposto a pretrattamento termico, al fine di inibire l'attività metanigena.

** NC = pH non controllato

*** Miscela aerata acclimatata per 10 giorni in condizioni anaerobiche

9.3.2 Prove batch: Stadio metanigeno

L'analisi del processo di digestione anaerobica articolato tramite doppio stadio, iniziato con le prove di produzione di idrogeno descritte nel precedente paragrafo, si completa con il secondo stadio di metanogenesi. Avendo come obiettivo quello di massimizzare la resa globale del processo, si è scelto come effluente da alimentare al secondo stadio quello derivante dalle prove con rapporto F/M impostato a 7 (rapporto di miscelazione in peso: 25% FORSU e 75% FA). La scelta è ricaduta su questa prova in quanto, si tratta di quella caratterizzata dalle prestazioni migliori in assoluto, sia rispetto all'unità di SV di rifiuto in ingresso che rispetto all'unità di volume del reattore.

L'effluente del reattore idrogenogeno è stato alimentato al secondo reattore, insieme all'inoculo metanigeno, secondo un rapporto F/M pari a 0,5 (ISR=2). La scelta del rapporto tra substrato e inoculo è stata fatta sulla base delle osservazioni a riguardo formulate da Raposo et al. (2012) in una overview appositamente realizzata per tentare di fornire un'indicazione univoca sulla scelta dell'ISR ottimale per prove di BMP. Le prove BMP (*biochemical methane potential*) sono condotte in modalità batch e finalizzate a valutare la massima quantità di metano producibile a partire da un substrato tramite un processo di digestione anaerobica convenzionale a stadio singolo. Raposo individua proprio ISR=2 come una scelta oculata per evitare sovraccarichi e fenomeni di inibizione della biomassa metanigena. Si è dunque deciso di seguire questa indicazione sia per la prova di digestione anaerobica in singolo stadio che verrà descritta in seguito, che per la prova relativa al secondo stadio del processo bi-stadio di cui ora vengono presentati i risultati.

La produzione cumulata di metano media registrata, è stata pari a 2,9 litri con una percentuale massima nel biogas pari al 57%. Sulla base dell'evoluzione del volume del reattore, inizialmente pari a 3,29 litri ma decrescente giornalmente per via dei campionamenti, è stata calcolata la produzione specifica riferita all'unità di volume della miscela substrato-inoculo. Tale valore è risultato di 0,9 NI CH₄/l reattore. Dividendo la produzione di metano cumulata per i SV di substrato alimentanti il reattore in fase di avvio della prova, si è ottenuta una produzione specifica di 354 NI CH₄/kg SV alimentanti.

RISULTATI

La rimozione dei SV registrata durante la prova è stata pari al 30,8%, passando dai 32,6 grammi iniziali ai 22,7 di fine prova. In linea, fatto salvo l'incertezza dovuta al campionamento di una miscela all'interno del quale il rifiuto è estremamente diluito, è anche la rimozione del TOC pari al 31,4%. La degradazione del TOC solubile e quella dei carboidrati solubili sono pari al 78,8% e al 60,1%.

Dei circa 33 g SV in ingresso al reattore metanigeno, in base al rapporto F/M scelto, 8,5 g (circa il 26%) sono rappresentati dai solidi volatili dell'effluente del primo stadio mentre la restante parte corrisponde all'apporto fornito dall'inoculo metanigeno, il quale è stato precedentemente portato in condizioni endogene. Inoltre dal confronto tra l'acido acetico in alimentazione e l'acido acetico rilevato a fine prova è emerso un consumo del 94%. Risulta quindi evidente come la rimozione degli acidi volatili del substrato sia stata pressoché completa. Questa considerazione fornisce una giustificazione all'anomalia riscontrata in termini di durata della prova. Questa infatti è stata di sole 70 ore, nettamente inferiore rispetto ai valori comunemente riportati in letteratura, a dimostrazione del fatto che il rapporto F/M scelto fosse eccessivamente cautelativo, certamente tale da evitare l'inibizione del processo, dovuta a eccesso di VFA, ma non sufficientemente elevato da sfruttare al meglio la capacità degradativa dei microrganismi metanigeni.

La tabella 9.10 propone un confronto tra la prova in esame e alcune prove di secondo stadio in modalità batch riportate in lavori di letteratura. Solo la sperimentazione di Natchao et al (2013) presenta una durata simile alla presente sperimentazione. Escludendo i risultati anomali di Natchao et al (2013) e di Lin et al (2013), la produzione specifica di metano ottenuta nella presente sperimentazione si colloca al limite inferiore del range basato sulle altre prove riportate in tabella.

Tabella 9.10 Confronto produzioni specifiche tra prove batch secondo stadio

Ricerca	NI CH ₄ /kg SV rifiuto	Durata	Contenuto CH ₄	Substrato	Inoculo	T
Presente sperimentazione	354	70 ore	55%	FORSU + FA	metanigeno (MSW)	39
Natchao et al 2013	94	72 ore	47-52%	FW	UASB (cassava wastewater)	35
Liu et al 2013	353,5	800 ore	/	FW	metanigeno	MESO
Kobayashi et al 2012	450	25 giorni	/	MIX MSW	metanigeno (MSW)	TERMO
Lin et al 2013	50	27 giorni	/	FW	FA acclimatato	TERMO
Zhu et al 2011	379	700 ore	/	FW+FA	metanigeno	35

RISULTATI

MSW: rifiuti solidi urbani

FW: food waste

MESO: temperatura in range mesofilo

TERMO: temperatura in range termofilo

Come ulteriore obiettivo, oltre al valutare la fattibilità del processo batch doppio stadio, si è voluto proporre un sintetico confronto rispetto alle rese di un digestore monostadio convenzionale.

Per questo è stato condotto un test in singolo stadio, mantenendo come ISR il valore di 2 già scelto per il secondo stadio del processo a doppio stadio. L'inoculo utilizzato è il medesimo mentre la differenza riguarda ovviamente il rifiuto alimentante, anziché l'effluente del primo stadio è stata alimentata la FORSU non trattata.

Con la prova monostadio è stata raggiunta una produzione specifica di 271 NI CH₄/kg SV alimentanti e 0,6 NI CH₄/l reattore. La rimozione dei solidi volatili, pari al 42,4%, anche in questo caso è derivante dalla completa degradazione del substrato. La rimozione del TOC totale è stata del 43,7% mentre quella del TOC solubile del 56% e quella dei carboidrati ha raggiunto il 93,6%. In maniera ancor più marcata rispetto al secondo stadio, la scelta dell'F/M eccessivamente basso ha effetti sulla durata della prova la quale è stata di sole 45,5 ore

Come si osserva dalla tabella 9.11, il valore ottenuto nella presente ricerca si posiziona ad un livello di resa medio-basso se confrontato rispetto ad altre sperimentazioni.

Una possibile spiegazione di queste basse rese potrebbe risiedere nella qualità dell'inoculo utilizzato, ma anche la scelta dell'ISR potrebbe aver avuto un ruolo importante. In ognuna delle sperimentazioni riportate in tabella 9.11 il rapporto F/M scelto è differente; la scelta di individuare un valore di riferimento universale potrebbe quindi essere deleteria sulle prestazioni. La scelta dell'ISR pari a 2, dà sicuramente delle garanzie in termini di stabilità ed assenza di inibizione, ma rischia di incidere pesantemente sulla produzione di metano. Senza dubbio un F/M basso condiziona negativamente la produzione specifica di metano rapportata all'unità di volume del reattore, ma i risultati dei due test mostrano anche una bassa produzione specifica rispetto ai solidi volatili di rifiuto. Come noto la metanogenesi acetofila, consiste nella conversione dell'acido acetico in metano e anidride carbonica; a riguardo il vantaggio del doppio stadio sta nel fornire ai microrganismi metanigeni acido acetico immediatamente sfruttabile, al contempo nel secondo stadio prosegue l'idrolisi della sostanza organica più complessa che non è stata intaccata durante il primo stadio. Riprendendo l'analisi dei risultati dei test, in via del tutto ipotetica si può supporre

RISULTATI

che nel secondo stadio la completa rimozione di acido acetico sia stato l'unico contributo alla produzione di metano; ovvero, la degradazione della restante componente dei solidi volatili idrolizzata, potrebbe essere avvenuta secondo una fermentazione di tipo alcolico e dunque non rendendo disponibile ulteriore acido acetico, che una volta trasformato in metano avrebbe incrementato la resa del processo.

In conclusione dei ragionamenti appena esposti, la variabilità elevata nelle caratteristiche che si riscontra a livello globale, sia per la FORSU che per l'inoculo, impone che la scelta dell'ISR vada valutata, e eventualmente adattata, modificandola caso per caso.

Tabella 9.11 Confronto produzioni specifiche tra prove batch monostadio

Ricerca	NI CH ₄ /kg SV rifiuto	Contenuto CH ₄	Substrato	Inoculo	T [°C]
Natchao et al 2013	82	36-46%	FW	uasb trattante cassava wastewater	35
Dearman et 2007	214-229	60%	FW	batteri da biopila di msw	37
Liu et al 2009	245	57%	FW	Digestore acque reflue	35
Presente sperimentazione	271	55%	FORSU	Digestore metanigeno FORSU	39
Ponsa et al 2011	350	55%	FORSU	Digestore FORSU	37
El-Mashad e Zhang	353	70%	FW	Metanigeno da reattore lab	35
Browne et al 2012	314-467	/	FW	Digestore letame da CSTR lab	37
Rajagopal et al 2013	400-420	/	FW	Digestore acque reflue	35
Zhang et al 2006	450	73%	FW	Digestore acque reflue	50
Hansen et al 2004	495	/	FORSU	Digestore letame e rifiuti industriali	55

FW: food waste

Lab: reattore in scala di laboratorio

Nel raffronto tra monostadio e doppio stadio, emerge come il processo convenzionale monostadio porti a rese di produzione inferiori. I grafici seguenti, mettono a confronto le prestazioni dei due processi in termini di produzione rispetto ai solidi volatili, figura 9.47, e rispetto ai litri di reattore, 9.48.

RISULTATI

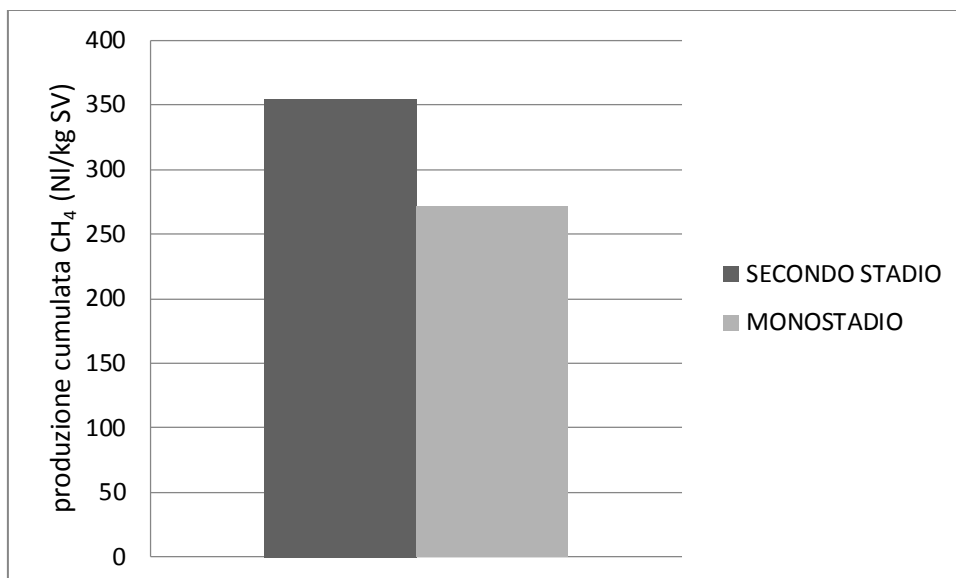


Figura 9.47 Produzione cumulata rispetto ai solidi volatili, per secondo stadio e monostadio

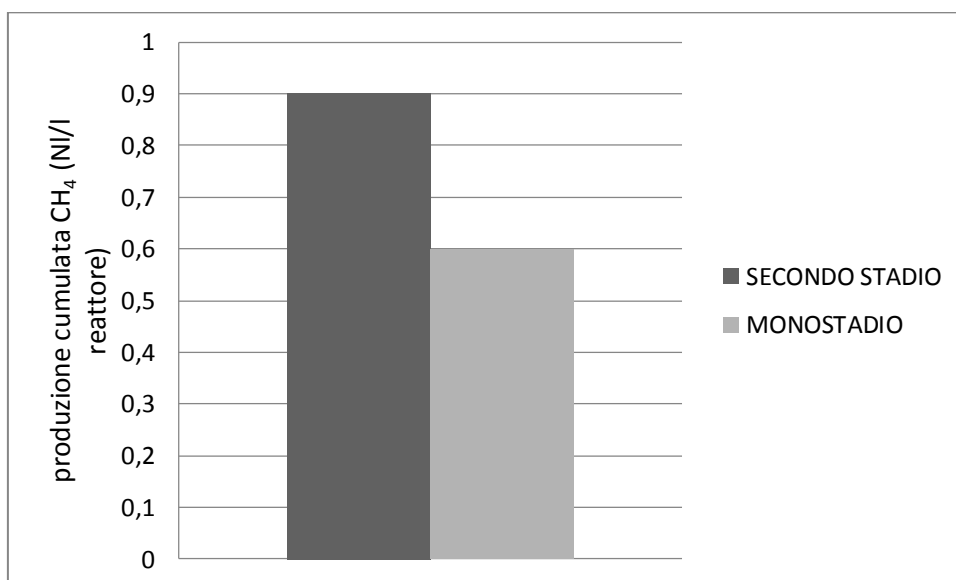


Figura 9.48 Produzione cumulata rispetto al volume di reattore, per secondo stadio e monostadio

9.3.3 Prove in semi-continuo: Stadio idrogenogeno

In vista di un'applicazione su scala reale del processo, bisogna tenere conto, oltre che delle prestazioni in termini assoluti, anche della capacità di trattamento di rifiuto. La miscela con il 25% di FORSU (F/M=7), pur massimizzando l'efficienza di produzione di idrogeno, consente uno sfruttamento di solo un quarto del volume totale del reattore per il trattamento del rifiuto. Per questo, visto che in termini prestazionali il gap tra le miscele testate con le prove in modalità batch non è molto elevato, si è deciso per le prove in semi-continuo di optare per la miscela costituita per il 45% da FORSU e per il 55% da fango attivo (F/M=18), in modo da raggiungere un compromesso

RISULTATI

accettabile tra gestione del rifiuto e recupero energetico. Un'ulteriore valutazione che ha condizionato la scelta del rapporto F/M per il primo stadio è stata fatta in considerazione del successivo secondo stadio. Nell'effluente della prova con F/M=18 infatti come osservabile dal grafico in figura 9.45, è stato rilevato un quantitativo di acido acetico notevolmente superiore rispetto alla prova con F/M=7.

Per la produzione di idrogeno è stato utilizzato il reattore "Bioflo" riempito per un volume pari a 2 litri, mentre per il secondo stadio di produzione di metano, si è impiegato il reattore "Diachrom" di capienza pari a 4 litri.

L'alimentazione e lo scarico sono stati effettuati quotidianamente, sempre agli stessi orari, per volumi funzione del tempo di ritenzione idraulica per ciascun reattore.

In tabella 9.12 è riportata la caratterizzazione della miscela alimentante il primo stadio.

Tabella 9.12 Caratterizzazione della miscela alimentante il primo stadio

Parametro	Valore
pH	5,15
ST	9,43%
SV/ST	94,70%
TOC solubile	11,97 g/l
TOC totale	51,98%
Carboidrati	17,5 g/l
Proteine	900 – 1000 mg/l
VFAs	-
NH ₄	155 – 160 mg/l

Le condizioni operative del primo stadio sono riportate in tabella 9.13.

RISULTATI

Tabella 9.13 Parametri operativi della prova

Parametro	Valore
T [°C]	39
pH [-]	6,5
HRT [giorni]	2

La durata della prova è stata pari a 101 giorni, con una produzione giornaliera media di 2,1 NI H₂. e con un percentuale di idrogeno media pari al 26,1%.

In figura 9.49 si può osservare l'andamento della produzione di idrogeno per kg di SV di rifiuto alimentati nel tempo. Si può individuare un primo periodo (primi 36 giorni) in cui la produzione giornaliera si attesta mediamente sui 31,8 NI H₂/kg SV_F e un secondo in cui la produzione media giornaliera è pari a 22,4 NI H₂/kg SV_F. La diversa produzione potrebbe essere dovuta all'impiego di una miscela aerata con caratteristiche microbiologiche differenti.

I valori ottenuti sono in linea con quelli riportati in letteratura, Gomez et al. (2008), hanno ottenuto una produzione di H₂ compresa tra 19 e 26 NI H₂/kg SV, con una percentuale di H₂ nel gas prodotto del 14-32% vol.

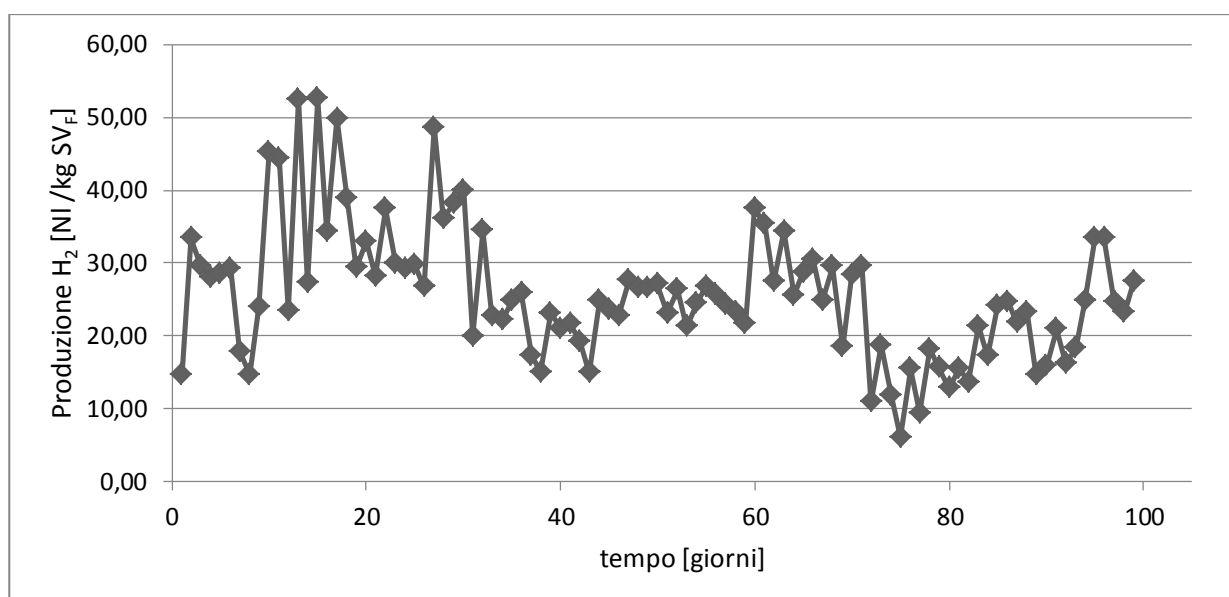


Figura 9.49 Andamento della produzione di idrogeno rispetto ai solidi volatili

Mentre in figura 9.50 è riportata la produzione di idrogeno riferita all'unità di volume del reattore.

RISULTATI

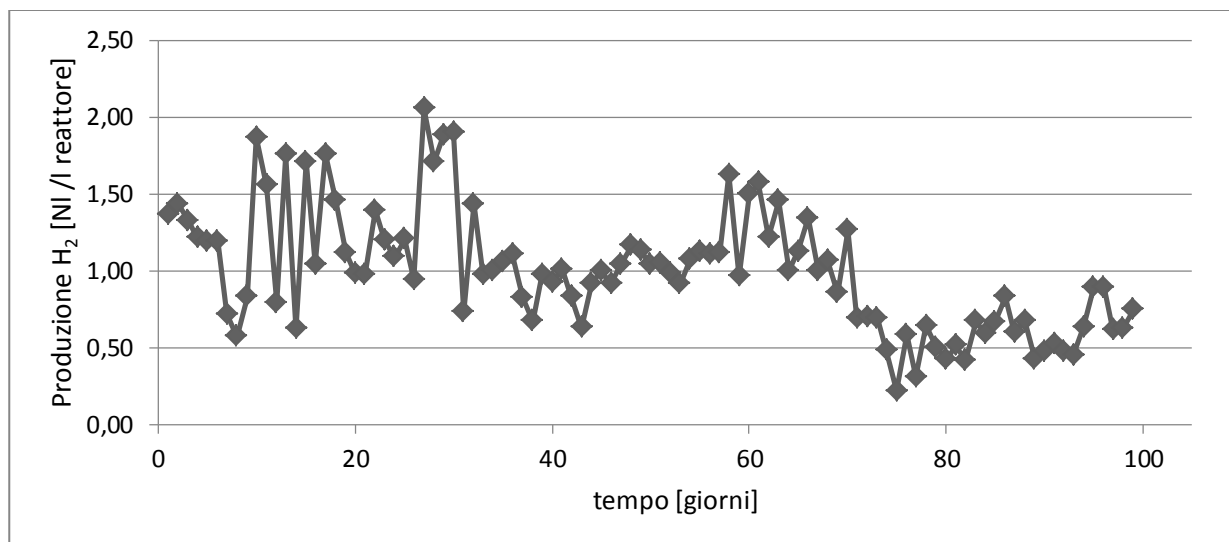


Figura 9.50 Andamento della produzione di idrogeno rispetto al volume del reattore

Anche per quest'ultimo grafico è possibile valutare l'andamento nella prima fase caratterizzato da una media di 1,25 NI H₂/l, mentre nella fase successiva, la media è stata di 0,85 NI H₂/l.

La percentuale di idrogeno media contenuta nel biogas, il cui andamento è riportato in figura 9.51, è stata del 26,12%. Non è stato mai rilevato metano nel gas prodotto ed infatti il complemento a 100% è costituito da CO₂.

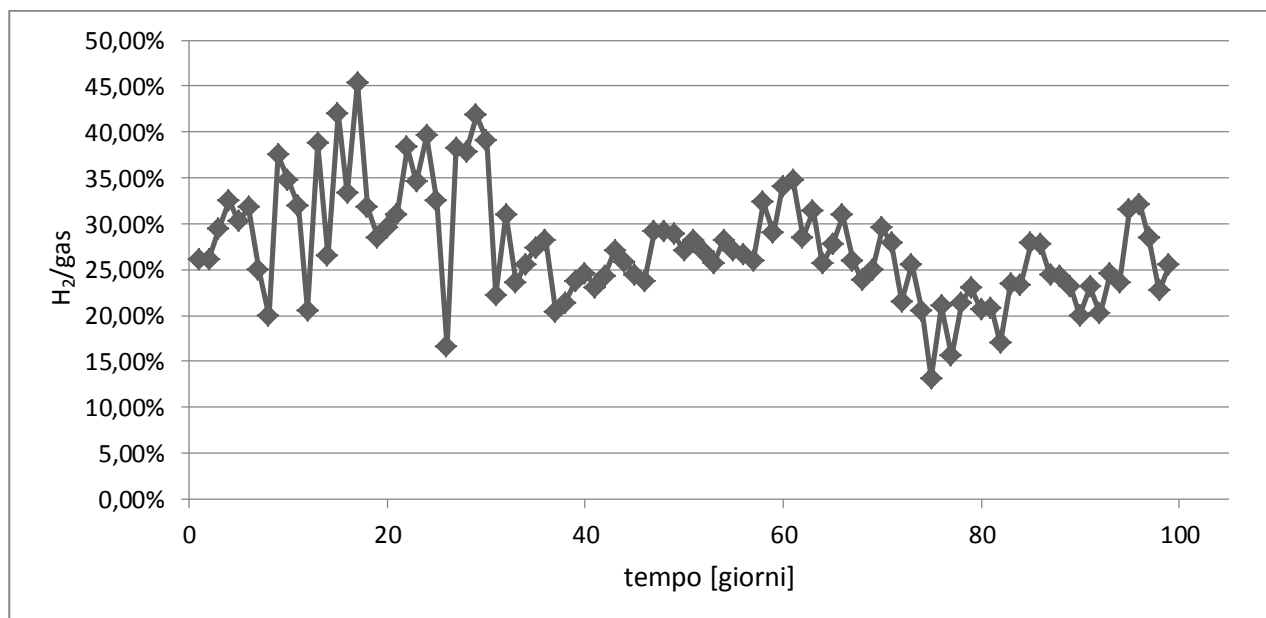


Figura 9.51 Andamento del contenuto di idrogeno nel biogas

Come detto in precedenza la stabilizzazione del rifiuto che si riesce ad ottenere tramite il processo di fermentazione acida non è molto elevata, ne è la conferma la rimozione media dei solidi volatili che per l'intero primo stadio in media è stata pari al 30,92%. L'andamento giornaliero dei SV

RISULTATI

presenti nel reattore subito dopo l'alimentazione (SV in) e subito prima l'alimentazione (SV out) così come quello dei solidi volatili rimossi sono riportati in figura 9.52.

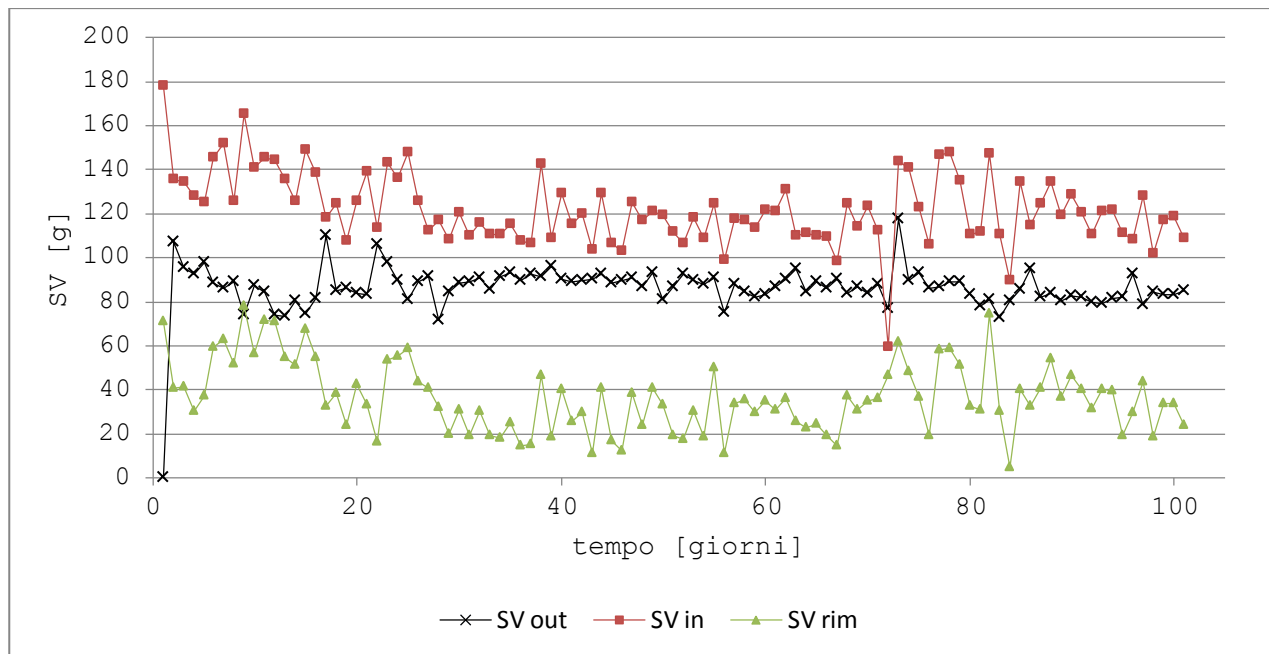


Figura 9.52 Andamento dei solidi volatili in ingresso e in uscita dal reattore

La composizione dell'effluente della prova in termini di acidi volatili ha messo in evidenza la presenza predominante di acido acetico, acido butirrico e acido propionico, i cui andamenti, relativamente ai 45 giorni di rilevazione, sono riportati nel grafico in figura 9.53 interpolando tra loro i giorni di analisi.

RISULTATI

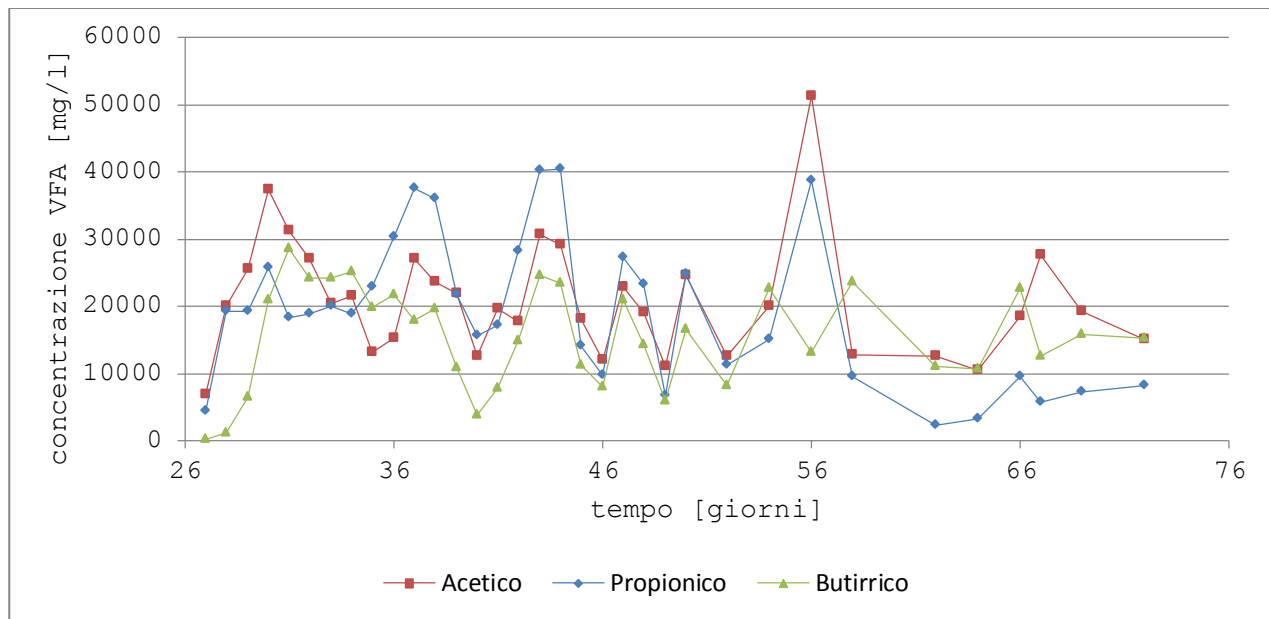


Figura 9.53 Andamento dei VFA in uscita dal reattore

Rispetto a quanto osservato per la prova, con lo stesso F/M eseguita in modalità batch, nell'effluente della prova in semi-continuo, permane la presenza di concentrazioni non trascurabili di acido propionico, in diminuzione solo negli ultimi giorni di rilevazione. La fermentazione si conferma di tipo misto acetico-butirrico, anche se non è presente lo sbilanciamento in favore di quella acetica che si era manifestato nella prova batch.

Rispetto alla valutazione precedente, decisamente più interessante, oltre che di più facile lettura, è la valutazione della produzione giornaliera degli acidi, dal confronto tra la concentrazione in ingresso rilevata subito dopo la conclusione della fase di alimentazione e la concentrazione rilevata nell'effluente del giorno successivo. Come preventivabile le concentrazioni nell'effluente sono superiori rispetto all'ingresso, in conseguenza dell'idrolisi e della seguente acidificazione del nuovo substrato fresco alimentato.

Gli andamenti per i tre principali acidi rilevati, sono riportati nei grafici 9.54, 9.55 e 9.9.56.

RISULTATI

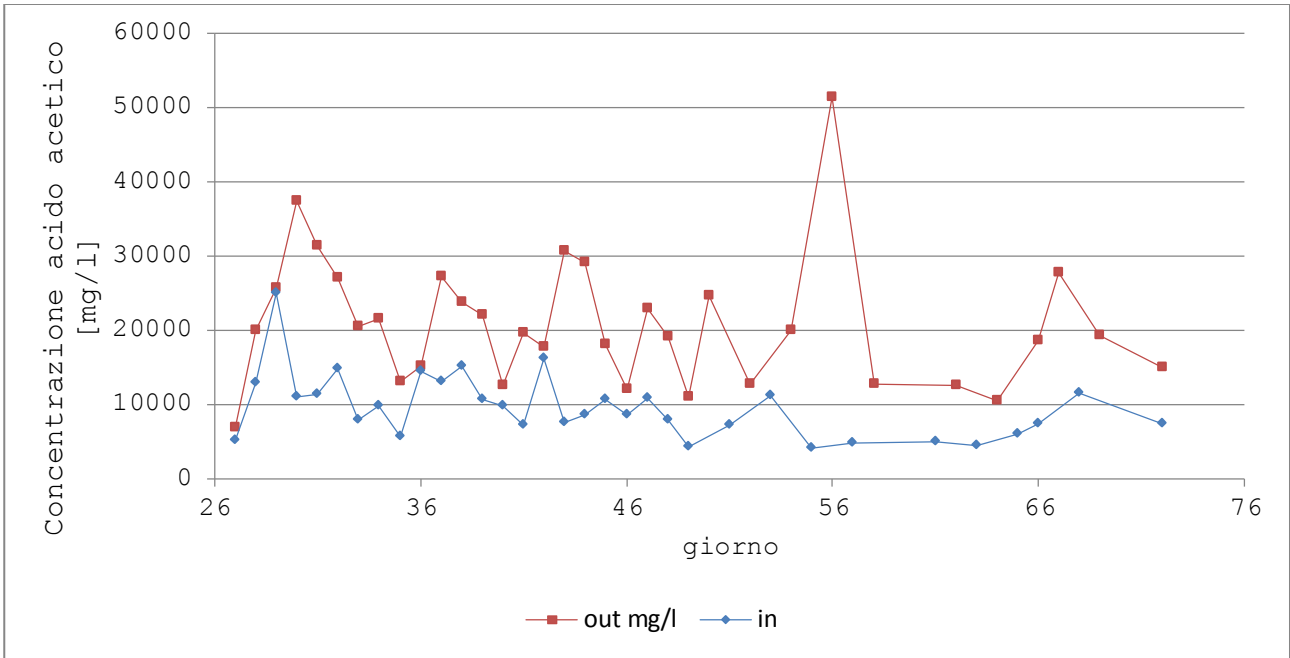


Figura 9.54 Andamento dell'acido acetico in ingresso e in uscita dal reattore

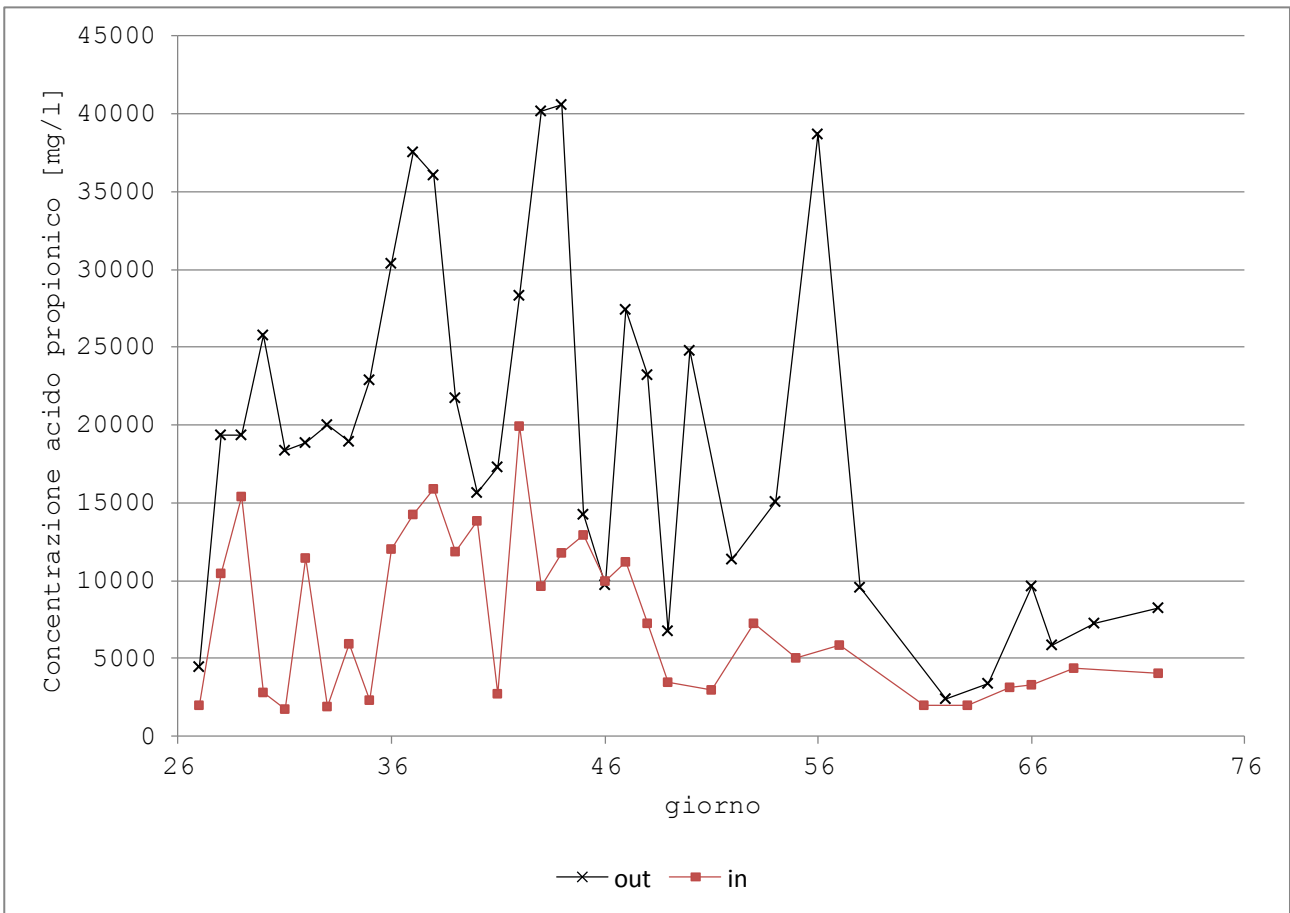


Figura 9.55 Andamento dell'acido propionico in ingresso e in uscita dal reattore

RISULTATI

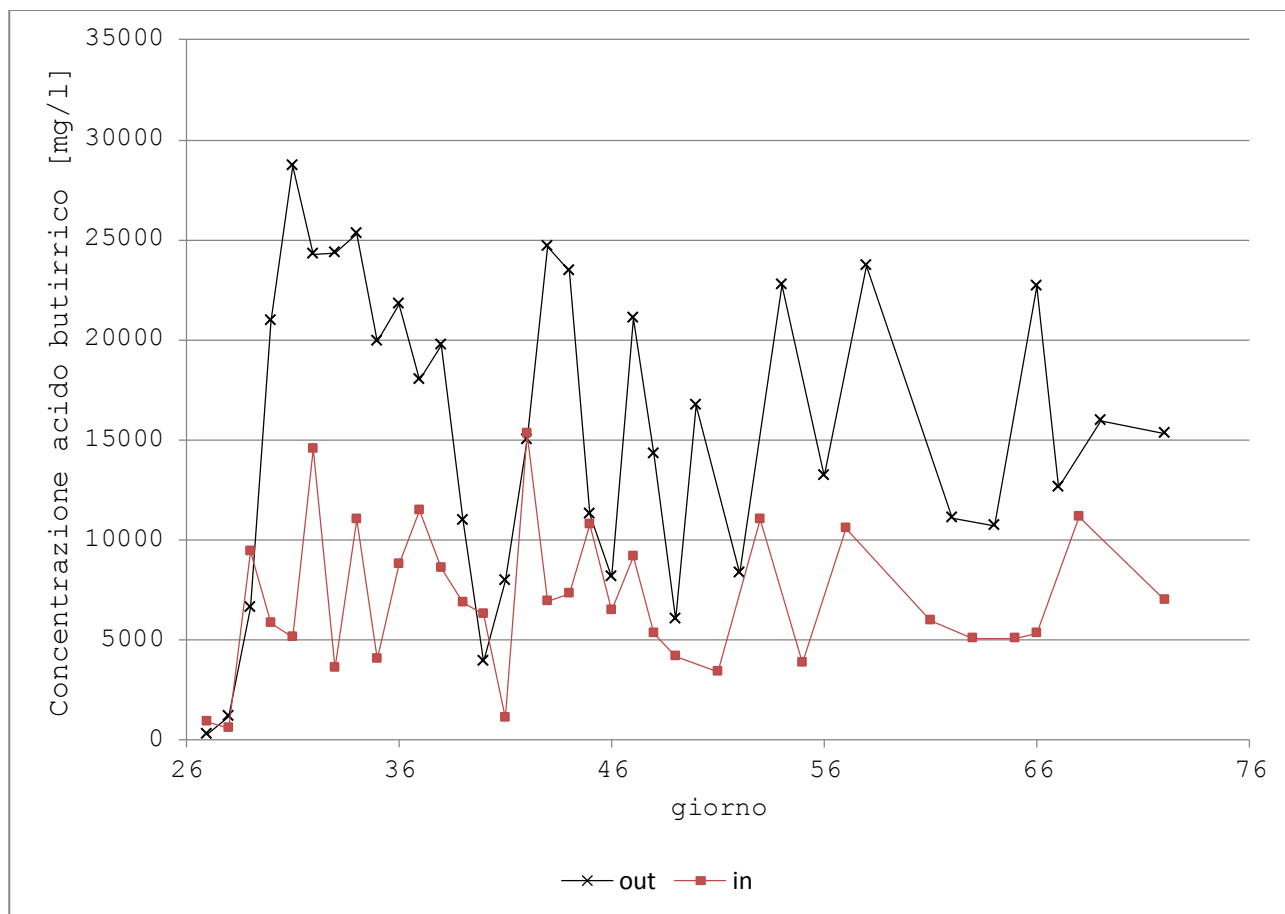


Figura 9.56 Andamento dell'acido butirrico in ingresso e in uscita dal reattore

Esprimendo le concentrazioni dei VFA dell'effluente giornaliero rispetto al rifiuto, in maniera simile a quanto fatto per le prove batch, la media per l'acido acetico è di 3,27 mmol/g SV FORSU, per l'acido propionico 3,20 mmol/g SV FORSU mentre per il butirrico 2,09 mmol/g SV FORSU.

In tabella 9.14 viene mostrato il confronto rispetto ai valori ottenuti nella prova batch. Pur essendoci sostanziali differenze fra le modalità di esecuzione delle due prove, in particolare relativamente alla diversa durata e alla presenza di biomassa già acclimatata nella prova con alimentazione semi-continua, acido acetico e acido propionico sono caratterizzati da una produzione raffrontabile. Al contrario sorprende positivamente l'incremento consistente nella presenza dell'acido butirrico rispetto alla prova batch. Nonostante questo le rese di produzione di idrogeno non hanno mostrato un miglioramento in linea, sia a causa dell'impossibilità di limitare la produzione di acido propionico sia probabilmente a causa della presenza di consistenti reazioni di omoacetogenesi. Non è inoltre da escludere una possibile presenza di solventogenesi. Il superamento di tali ostacoli verso l'ottimizzazione del processo andrebbe affrontata approfondendo la delicata scelta dell'inoculo più idoneo alla produzione di idrogeno.

Tabella 9.14

PROVA	Acido acetico [mmol/g SV FORSU]	Acido propionico [mmol/g SV FORSU]	Acido butirrico [mmol/g SV FORSU]
Batch F/M = 18	2,38	2,42	0,66
Semicontinuo F/M=18	3,27	2,80	2,17

9.3.4 Prove in semi-continuo: Stadio metanigeno

L'effluente del primo stadio è stato destinato all'alimentazione del reattore metanigeno, precedentemente riempito con inoculo metanigeno in condizioni endogene, secondo volumi variabili dipendenti dal tempo di ritenzione idraulico adottato. Sulla base dell'HRT è possibile suddividere la prova in 4 fasi caratterizzate da HRT crescenti, 10 giorni, 15 giorni, 20 giorni e 25 giorni.

9.3.4.1 Prima fase – HRT 10 giorni

L'HRT scelto presuppone la sostituzione del 10% del volume del reattore ogni giorno.

La durata di questa prima fase è stata di 18 giorni, nei quali il biogas prodotto è stato pari a 61,8 NI con una produzione di metano giornaliera in media pari a 1,6 NI.

L'andamento della concentrazione media di metano nel biogas è riportato in figura 9.57.

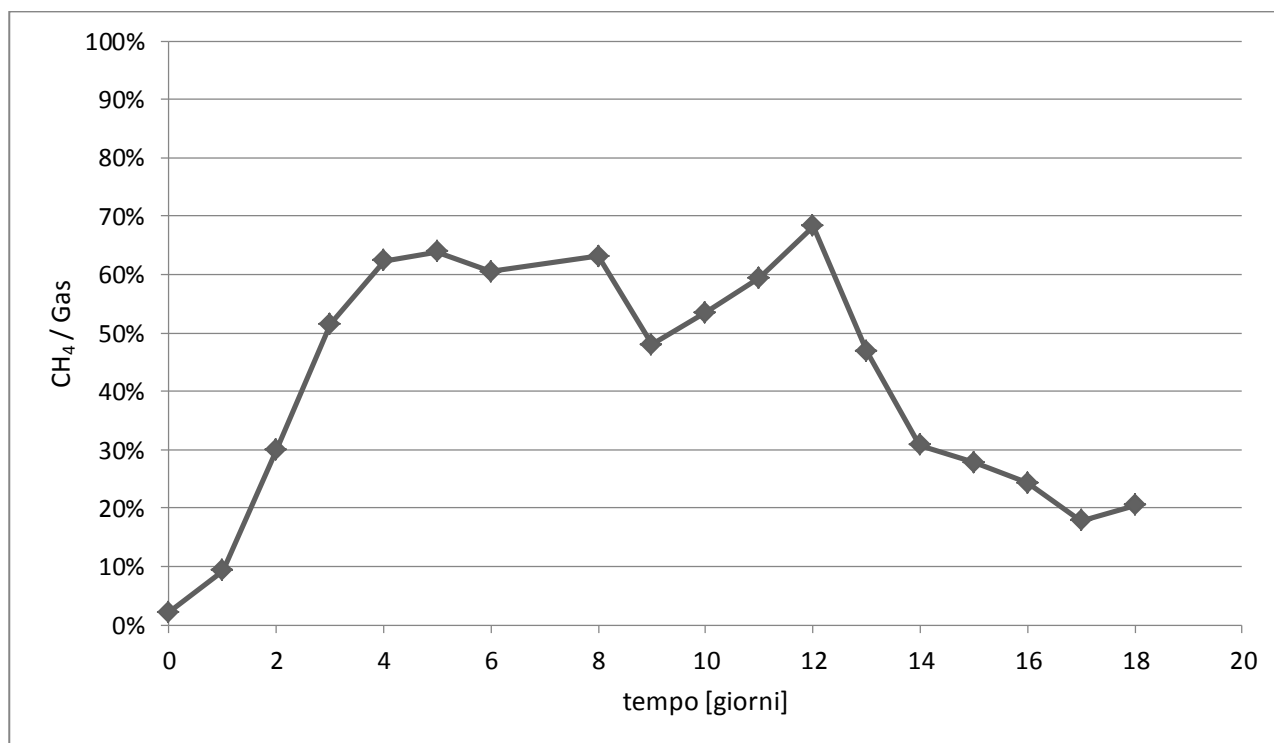


Figura 9.57 Andamento della concentrazione di metano nel biogas

RISULTATI

Nelle figure 9.58 e 9.59 sono riportati invece gli andamenti della produzione di metano rispettivamente per kg/SV alimentati al secondo stadio e per unità di volume del reattore.

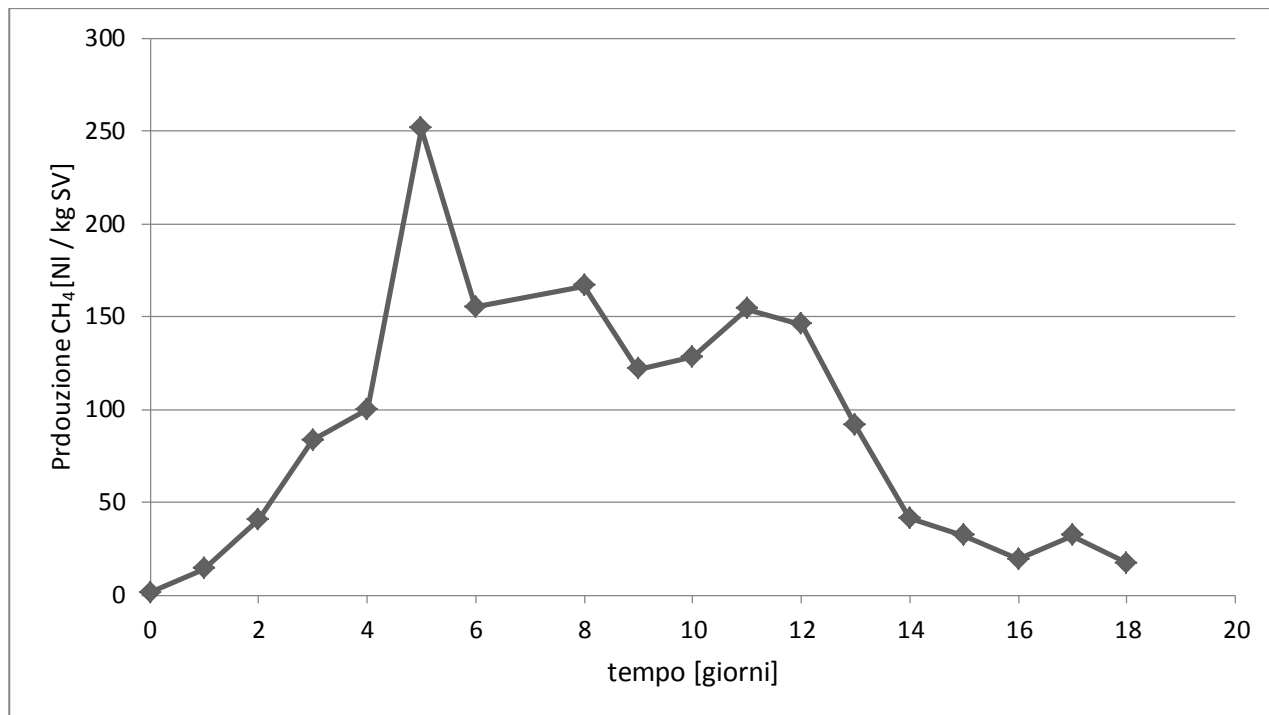


Figura 9.58 Andamento della produzione di metano rispetto ai solidi volatili

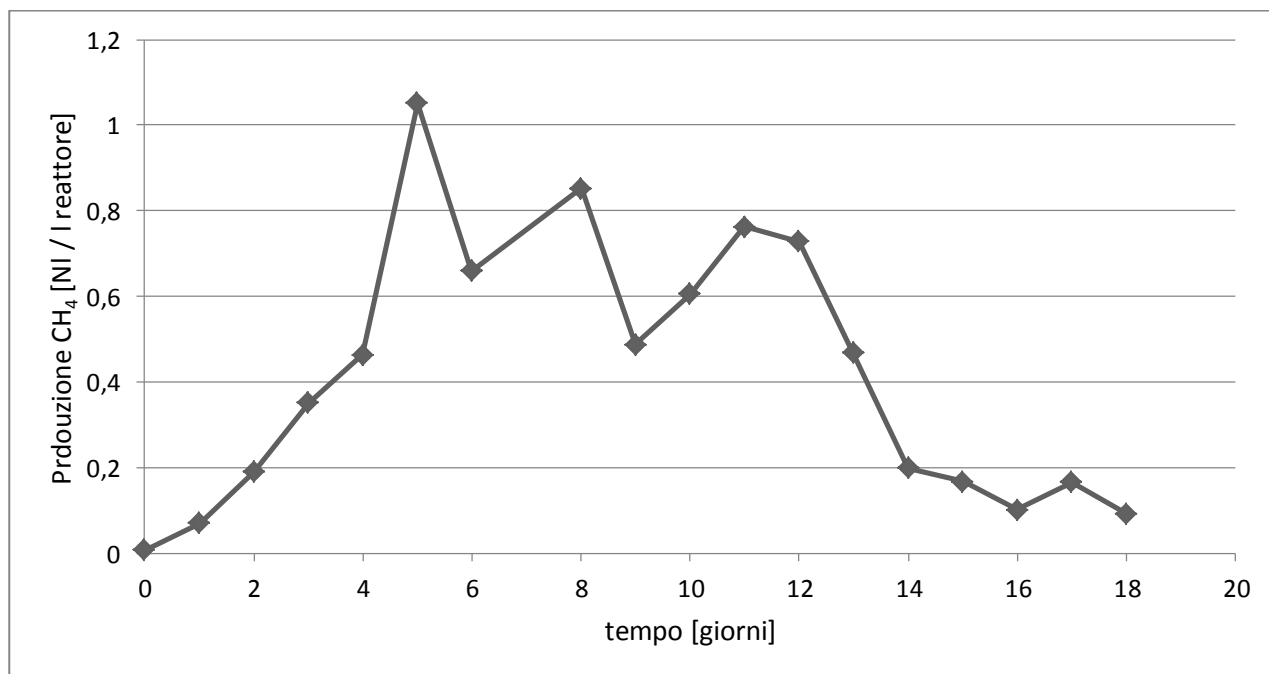


Figura 9.59 Andamento della produzione di metano rispetto al volume del reattore

In figura 9.60 è rappresentato l'andamento dei SV in ingresso e in uscita al reattore. L'andamento di crescita costante è dovuto in parte alla fase di entrata a regime, in cui si immette il substrato in

RISULTATI

sostituzione dell'inoculo metanigeno che inizialmente riempiva la totalità del volume del reattore, ma una volta superato il decimo giorno di prova è spiegabile con un accumulo di SV per via dell'incapacità di una completa rimozione degli stessi.

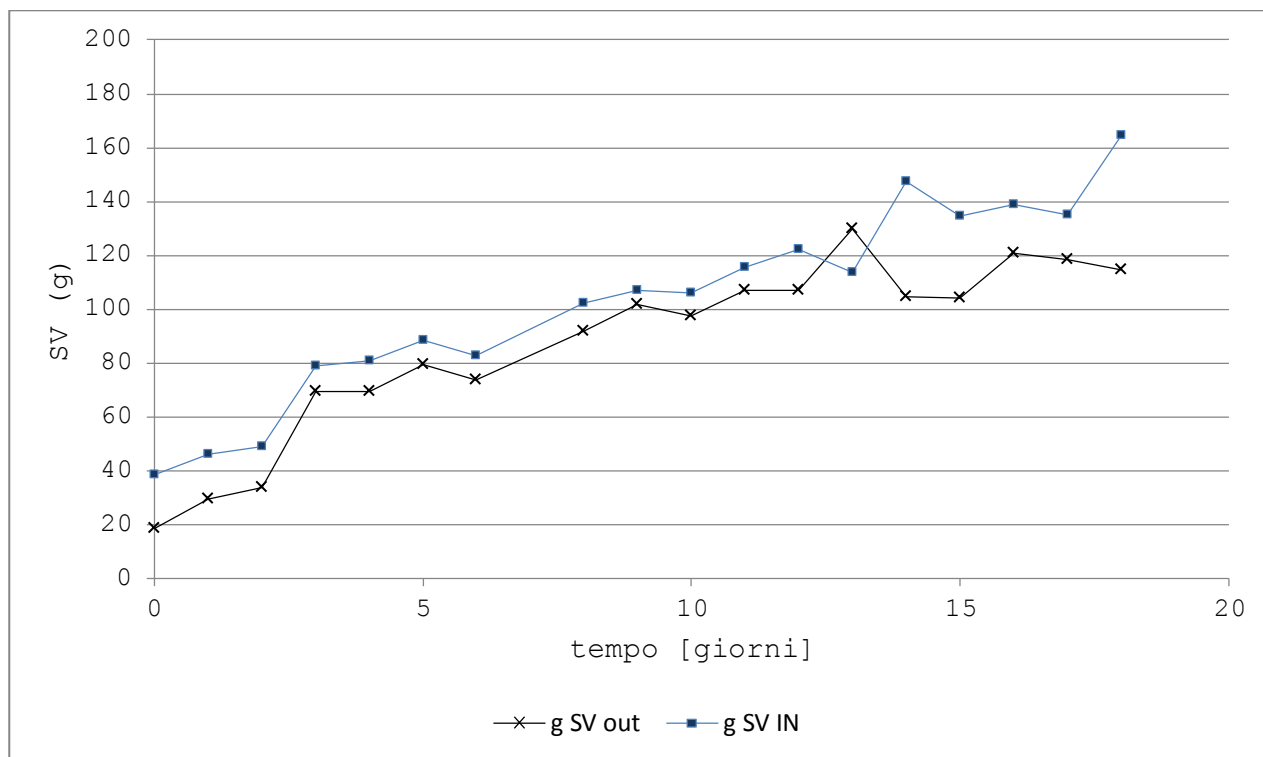


Figura 9.60 Andamento dei solidi volatili in ingresso e in uscita dal reattore

Un'ulteriore conferma di come l'HRT scelto sia troppo basso è dato dall'andamento della concentrazione di acido acetico; questo infatti non essendo rimosso completamente ogni giorno, si è accumulato fino a causare l'inibizione dello stesso processo di metanogenesi. In figura 9.61 è rappresentato l'andamento della concentrazione di acido acetico nell'effluente del secondo stadio.

RISULTATI

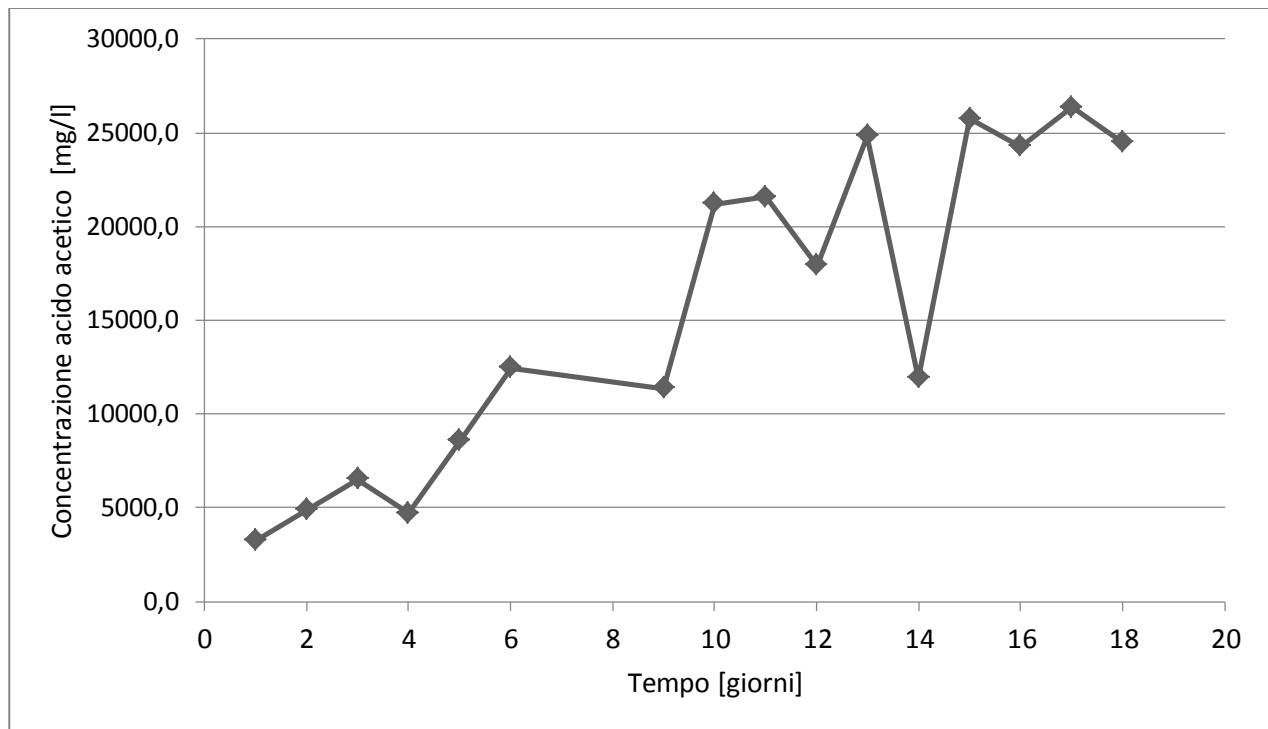


Figura 9.61 Andamento della concentrazione di acido acetico nell'effluente

9.3.4.2 Seconda fase – HRT 15 giorni

Visto quanto emerso durante la prima fase si è deciso di incrementare l'HRT fino a 15 giorni. La procedura di alimentazione-scarico che ne scaturisce prevede la sostituzione giornaliera di 1/15 del volume del reattore.

La durata della prova è stata di 30 giorni con una quantità di biogas prodotta pari a 156,9 l, di cui 119,7 l di CH₄, con una produzione media di 3,8 NI CH₄/giorno.

In figura 9.62 è riportato l'andamento del contenuto di metano nel biogas. In media il metano è presente con concentrazione volumetrica pari al 63%.

RISULTATI

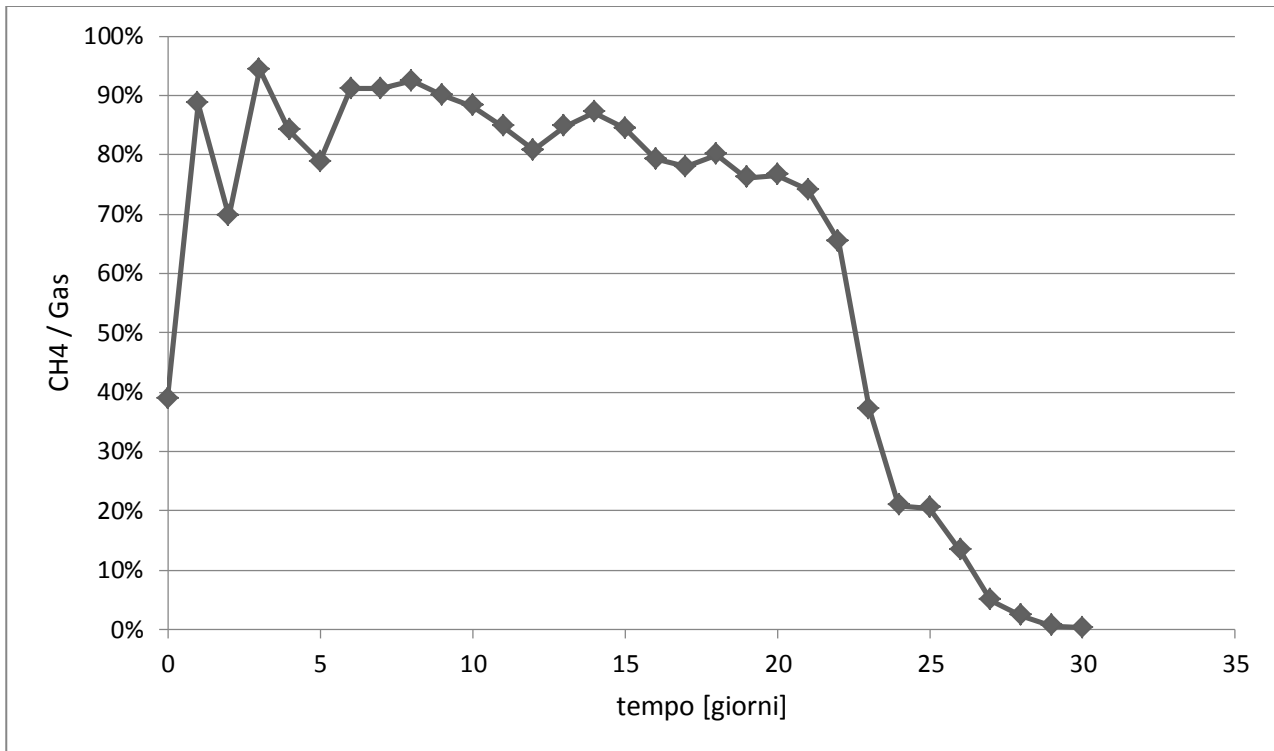


Figura 9.62 Andamento della concentrazione di metano nel biogas

In maniera simile rispetto alla percentuale anche il volume di metano prodotto per unità di solidi volatili, alimentati al secondo stadio, mostra un decremento successivo ad un periodo di stabilità iniziale. Il valore medio si è attestato sui 309,5 NI CH₄/kg SV. Le prestazioni ottenute in seguito alla maggiorazione del tempo di ritenzione idraulica da 10 giorni nella prima fase a 15 giorni nella seconda fase, hanno consentito di ottenere un tempo di stabilità maggiore ma non ancora soddisfacente. Benefici si sono avuti anche in termini di produzione specifica di metano.

In figura 9.62 è riportata la produzione specifica rispetto ai SV, mentre in figura 9.63 si osserva l'andamento, del tutto simile, della produzione specifica rispetto ai litri di reattore.

RISULTATI

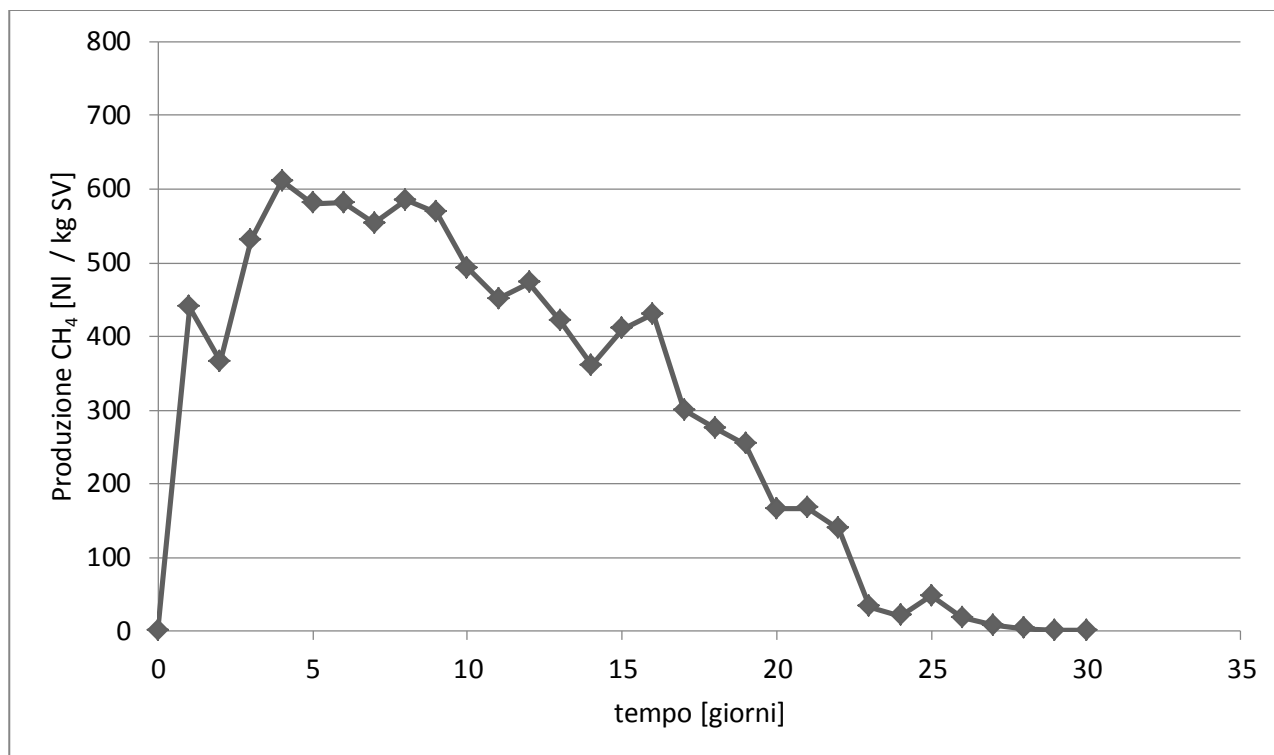


Figura 9.63 Andamento della produzione di metano rispetto ai solidi volatili

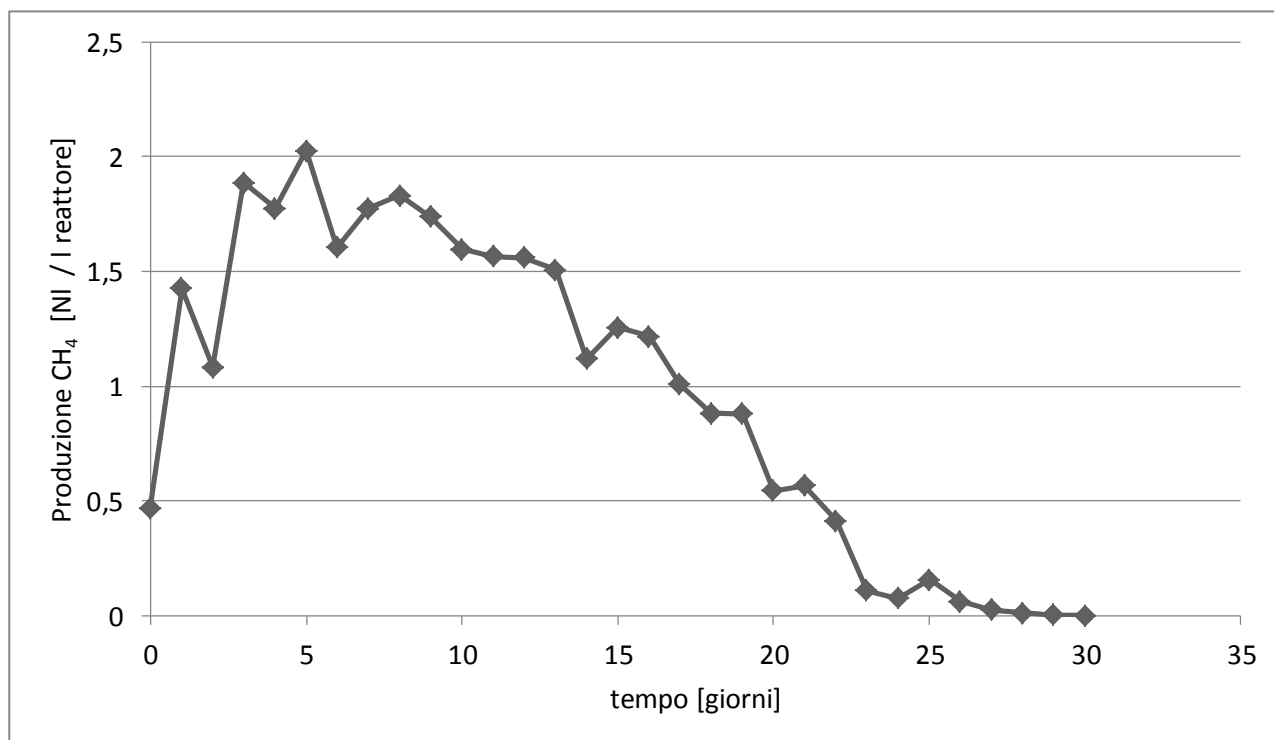


Figura 9.64 Andamento della produzione di metano rispetto al volume del reattore

Durante la prova è stato misurato un lento accumulo di SV all'interno del reattore. L'andamento dei SV nel flusso in ingresso e in uscita è riportato in figura 9.64. Mediamente si è ottenuta una rimozione pari al 20,8% di SV. Anche in questo caso, nonostante una migliore risposta del processo

RISULTATI

alle condizioni operative adottate, si osserva dal 20esimo giorno in poi un progressivo accumulo di sostanza organica non rimossa nell'effluente. Stesso problema di accumulo è stato riscontrato anche per gli acidi volatili, in particolare la concentrazione di acido acetico è riportata in tabella 9.15.

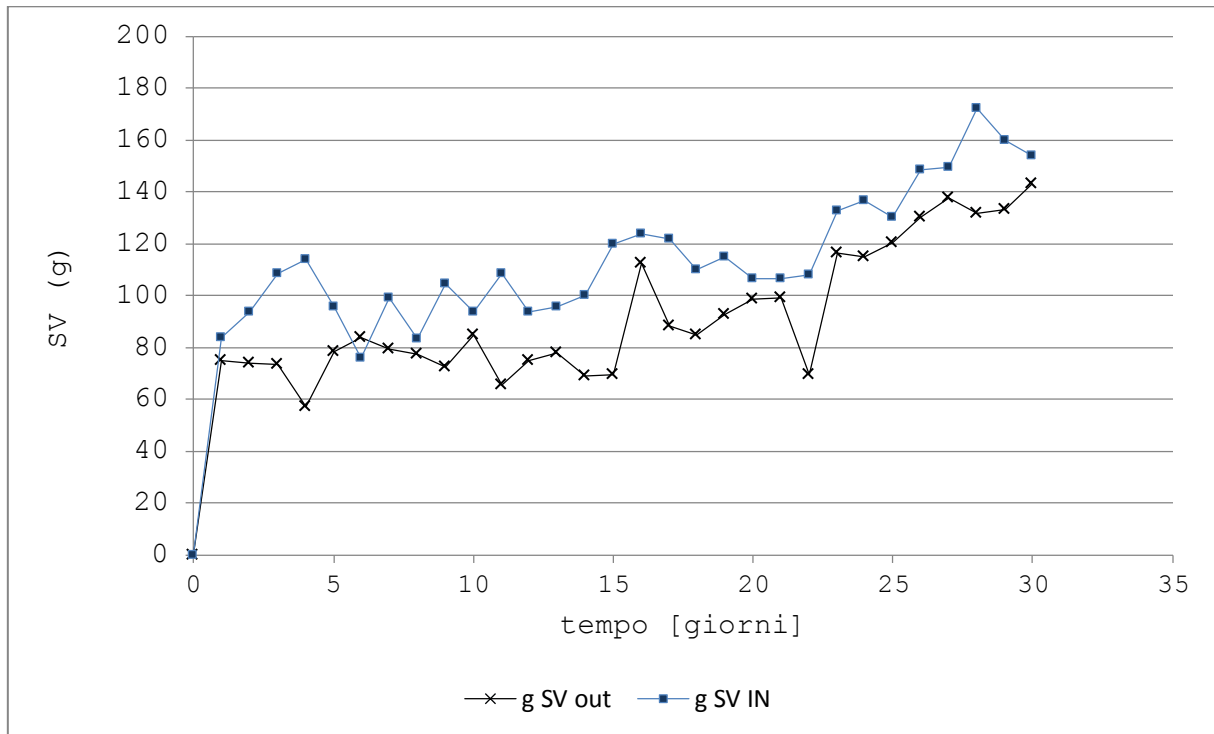


Figura 9.65 Andamento dei solidi volatili in ingresso e in uscita dal reattore

Tabella 9.15 Accumulo di acido acetico nell'effluente

Giorno	Acido acetico [mg/l]
1	8893,2
5	5099,9
10	5553,6
15	16465,4
20	25477,4
25	30775,0

RISULTATI

9.3.4.3 Terza fase – HRT 20 giorni

Visto il ripresentarsi del problema di accumulo di acidi grassi volatili si è deciso di incrementare ulteriormente l'HRT fino a 20 giorni, corrispondenti a una sostituzione giornaliera pari al 5% del volume del reattore.

Questa terza fase ha avuto una durata di 89 giorni, la quantità di metano prodotto è stata pari a 232 l con una percentuale media di metano nel biogas pari al 62%. In figura 9.66 è riportato l'andamento della concentrazione di metano nel biogas.

In figura 9.65 è riportata la produzione giornaliera specifica riferita ai SV alimentati al reattore, la cui media è pari a circa 263 NI CH₄/kg SV alimentanti al secondo stadio. Osservando più attentamente il grafico è possibile individuare una prima sotto-fase caratterizzata da una produzione molto più elevata rispetto a quella successiva, dal giorno 36 in poi. Escludendo i primi 20 giorni di entrata a regime i successivi 16 giorni a regime hanno raggiunto una produzione media di circa 314 NI CH₄/kg SV alimentanti. Da questo punto in poi si sono registrati problemi simili a quelli già riscontrati per gli HRT precedentemente testati.

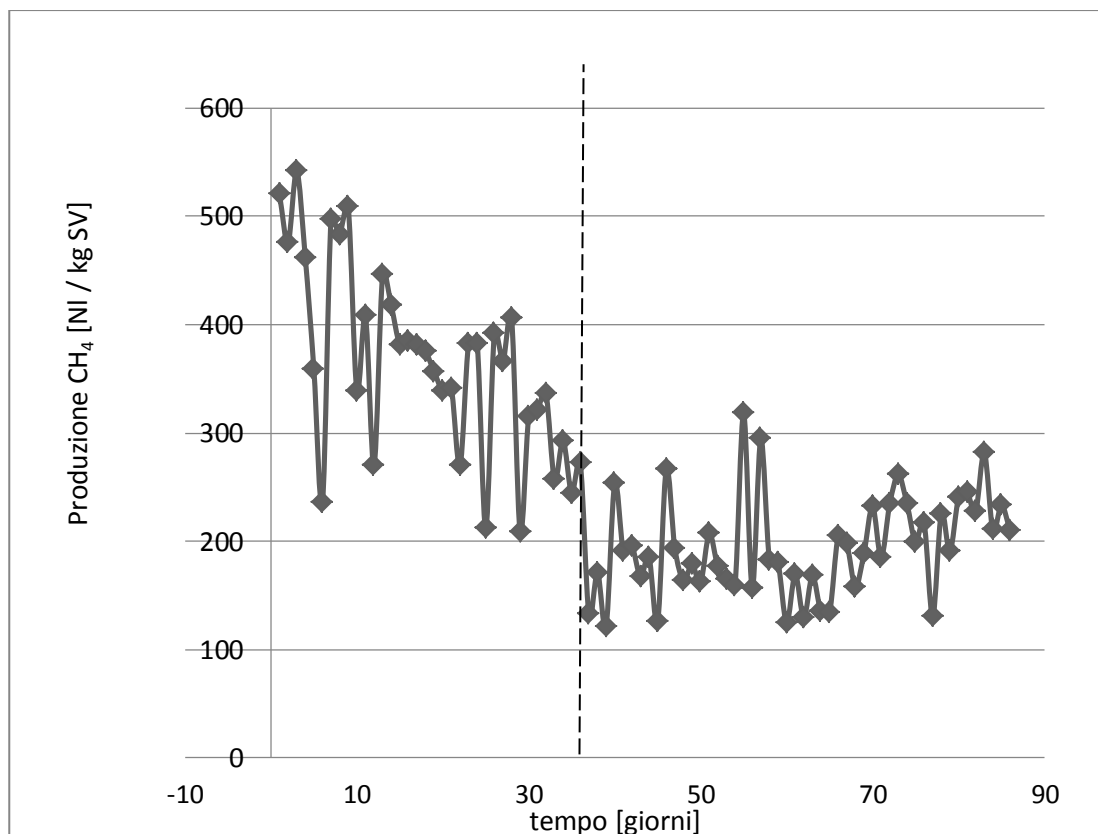


Figura 9.66 Andamento della produzione di metano rispetto ai solidi volatili

RISULTATI

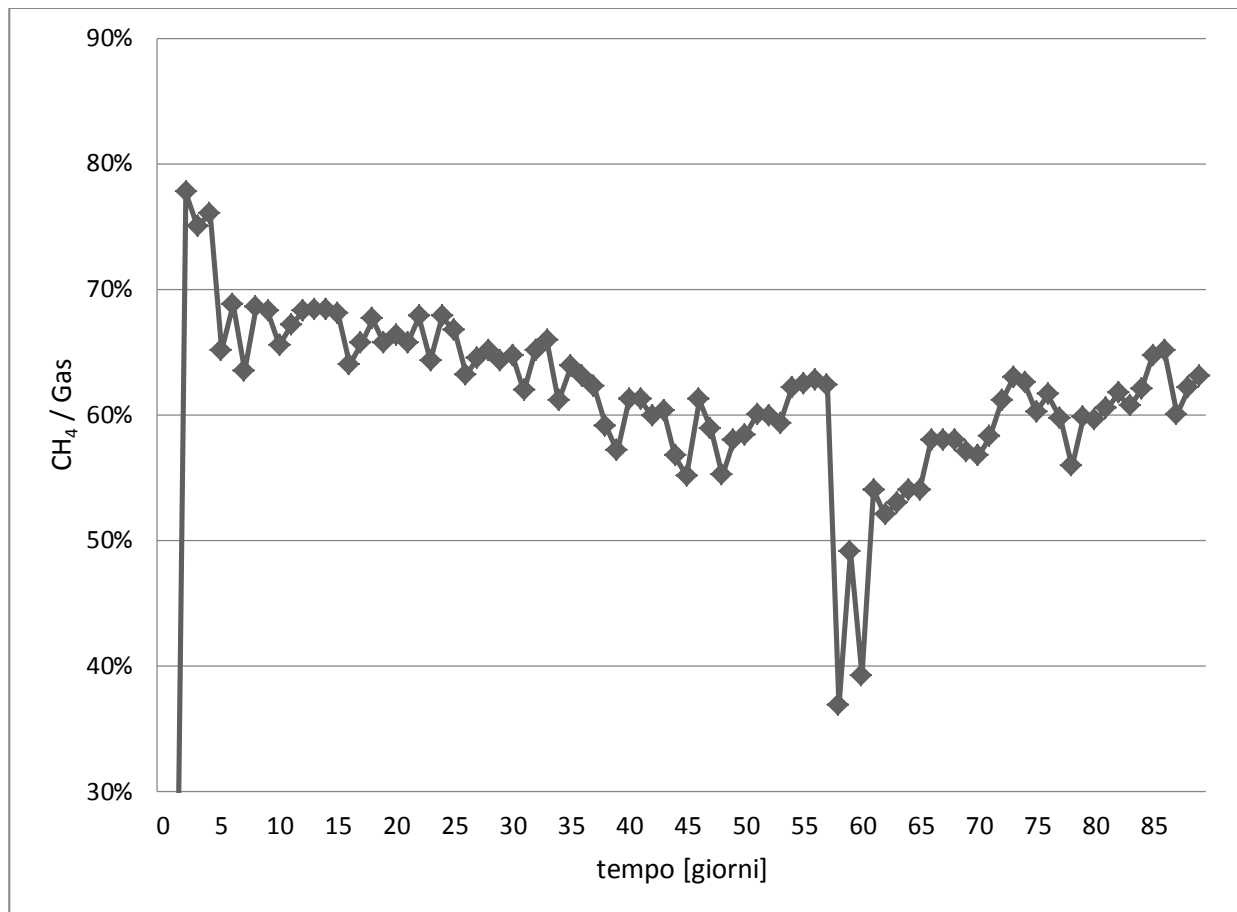


Figura 9.67 Andamento della concentrazione di metano nel biogas

La produzione specifica rispetto all'unità di volume di reattore, riportata nel grafico in figura 9.67, risulta più alta nella prima fase, così come visto per quella rispetto ai solidi volatili. Anche in questo caso escludendo i primi 20 giorni di entrata a regime, i successivi 16 giorni a regime hanno raggiunto una produzione media di circa 0,78 NI CH₄/kg l reattore. Dal giorno 36 si è registrata la diminuzione dell'efficienza già riscontrata nelle prove con HRT minore, con la sola differenza di esser riusciti a mantenere la stabilità per un periodo leggermente superiore, segno che l'accumulo di acidi volatili non degradati è stato più lento.

RISULTATI

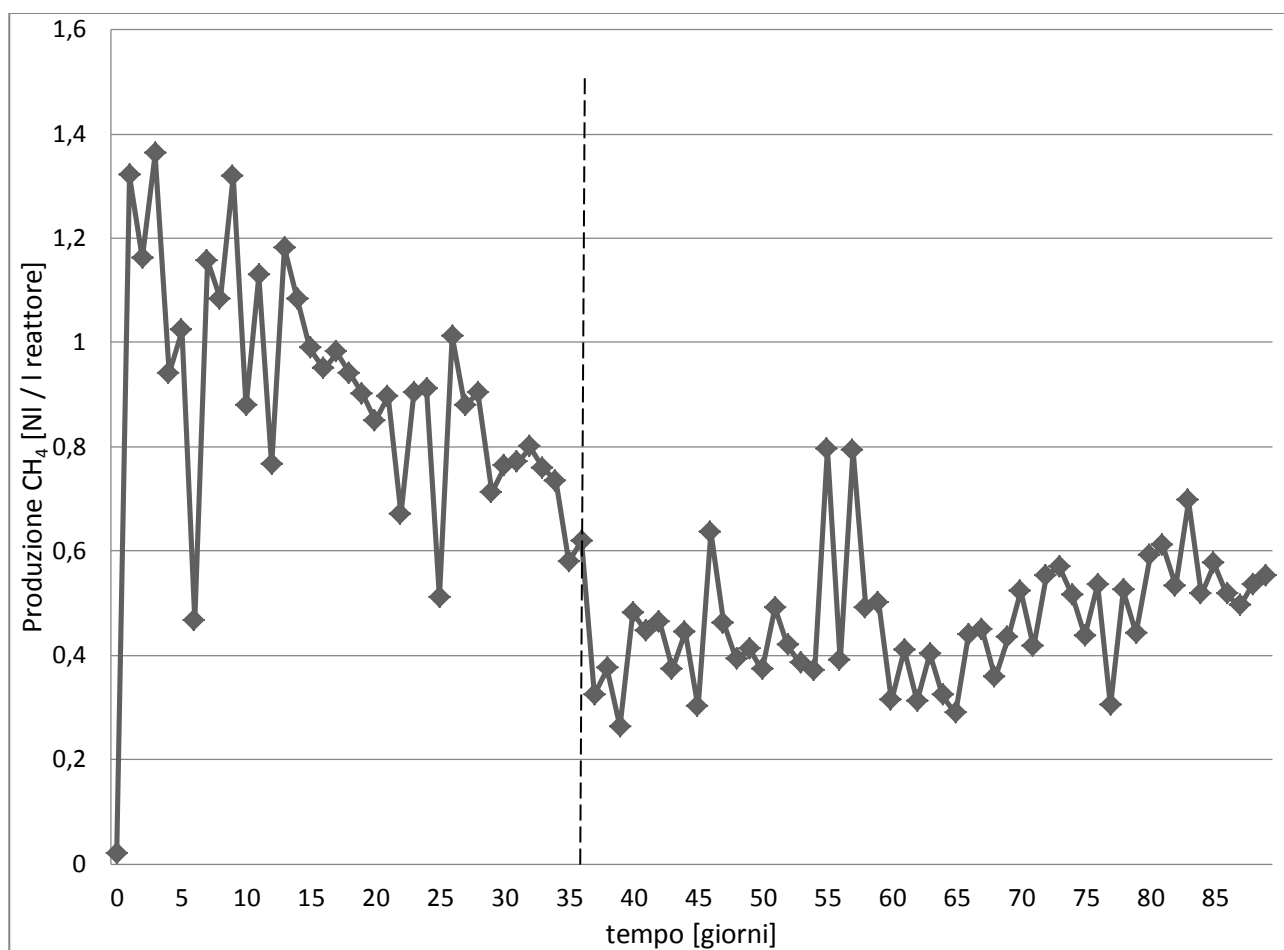


Figura 9.68 Andamento della produzione di metano rispetto al volume del reattore

9.3.4.4 Quarta fase – HRT 25 giorni

La scelta di non controllare il pH nel corso delle prove di metanogenesi precedenti, potrebbe apparire poco oculata alla luce dell'accumulo di acidi volatili; in realtà dal monitoraggio in continuo del pH questo non ha mostrato scostamenti dal range ritenuto come ottimale per la digestione anaerobica. Per nessuna delle prove infatti il pH è sceso al di sotto del valore di 7,7; ciò fa supporre che gli acidi fossero presenti per lo più in forma dissociata, causando la moria dei microrganismi metanigeni per lisi cellulare.

Da quanto emerso dai risultati della terza fase si è capito come l'incremento dell'HRT stesse portando ad avvicinarsi al raggiungimento della stabilità del processo desiderata. Proseguendo su questa strada è stata avviata una nuova fase scegliendo 25 giorni come tempo di ritenzione idraulica; ogni giorno si è proceduto alla sostituzione di un venticinquesimo del volume del reattore con l'effluente del primo stadio.

La durata totale della prova è stata di 60 giorni, con una produzione totale di 188 l di CH₄ ed una percentuale giornaliera media di metano paria a circa il 61%.

RISULTATI

Nel grafico in figura 9.68 è riportato l'andamento della composizione del biogas in termini di concentrazione di metano. Mentre in figura 9.69 è rappresentata la produzione specifica espressa rispetto ai solidi volatili alimentanti al secondo stadio, la cui media giornaliera è pari a 432 NI $\text{CH}_4/\text{kg SV}$. Questo valore è condizionato negativamente dalla scarsa produzione, di circa 200 NI $\text{CH}_4/\text{kg SV}$, registrata i giorni 27, 37 e 38. Nonostante questo, il valore medio ottenuto risulta essere in linea con quelli riportati in altri studi, sia in laboratorio, che in scala pilota. Tra questi, Cavinato et al, (2012) riportano una produzione di biogas pari a 720 l/kg SV, che considerando la percentuale media di metano nel biogas del 58% corrisponde a circa 420 NI $\text{CH}_4/\text{kg SV}$. Chu et al, (2008) hanno ottenuto, per il secondo stadio, 464 NI $\text{CH}_4/\text{kg SV}$ mentre Liu et al. (2006) hanno raggiunto i 500 NI $\text{CH}_4/\text{kg SV}$.

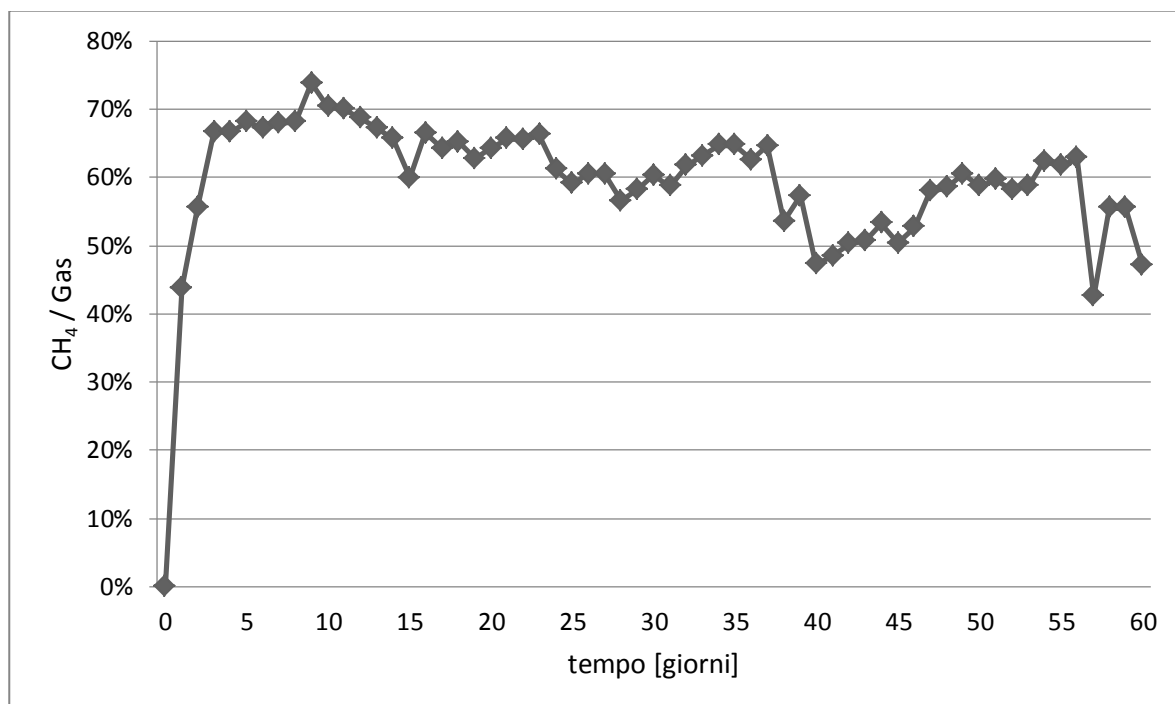


Figura 9.69 Andamento della concentrazione di metano nel biogas

RISULTATI

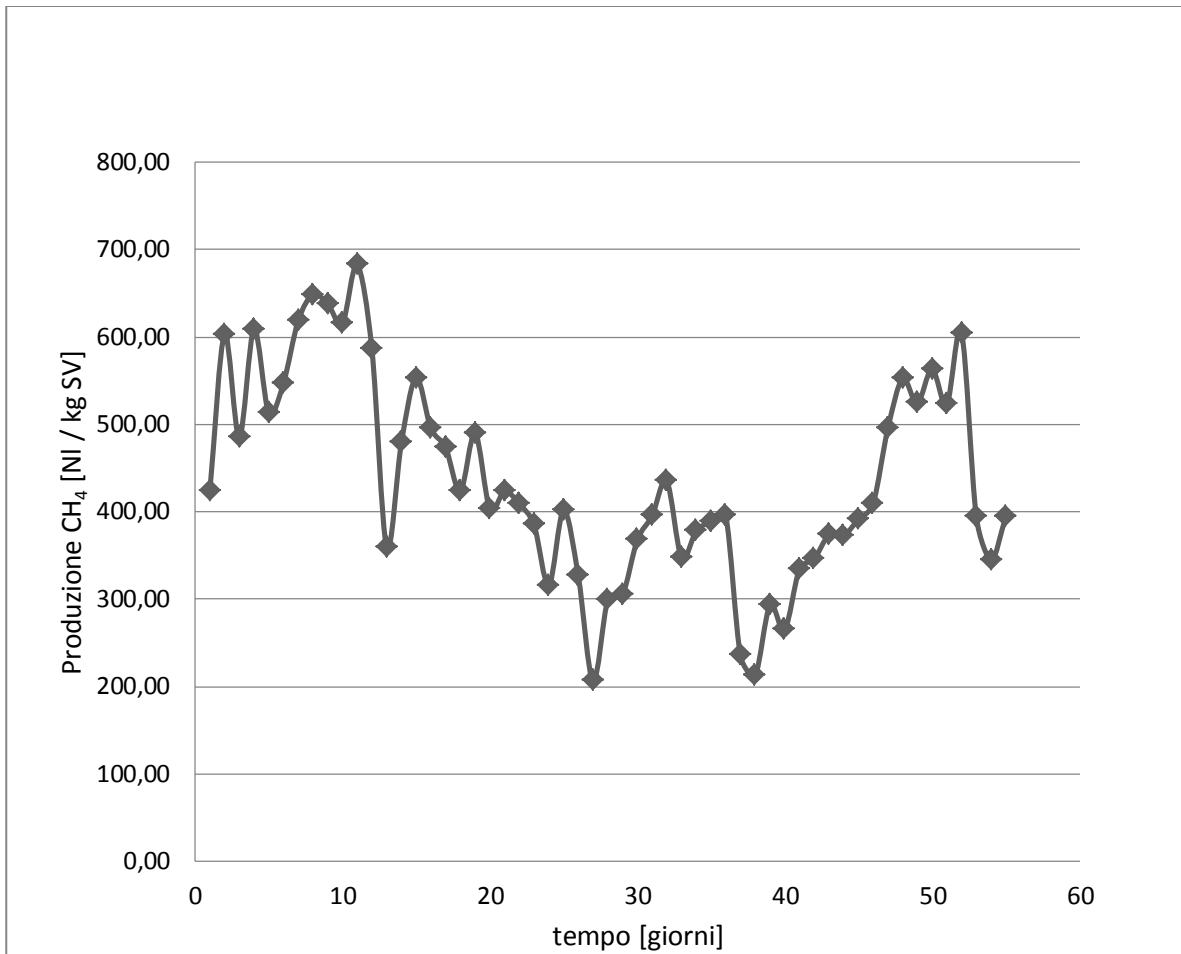


Figura 9.70 Andamento della produzione di metano rispetto ai solidi volatili

La stabilità della prova è stata dimostrata dalla capacità di superare i momenti di flessione, in corrispondenza dei giorni già citati, tornando su valori di produzione elevati.

Del tutto simile è l'andamento rispetto all'unità di volume del reattore riportato nel grafico in figura 9.70. Il valore medio è pari a 0,81 NI CH₄ / l reattore, di poco superiore rispetto a quello registrato nel corso della terza fase.

RISULTATI

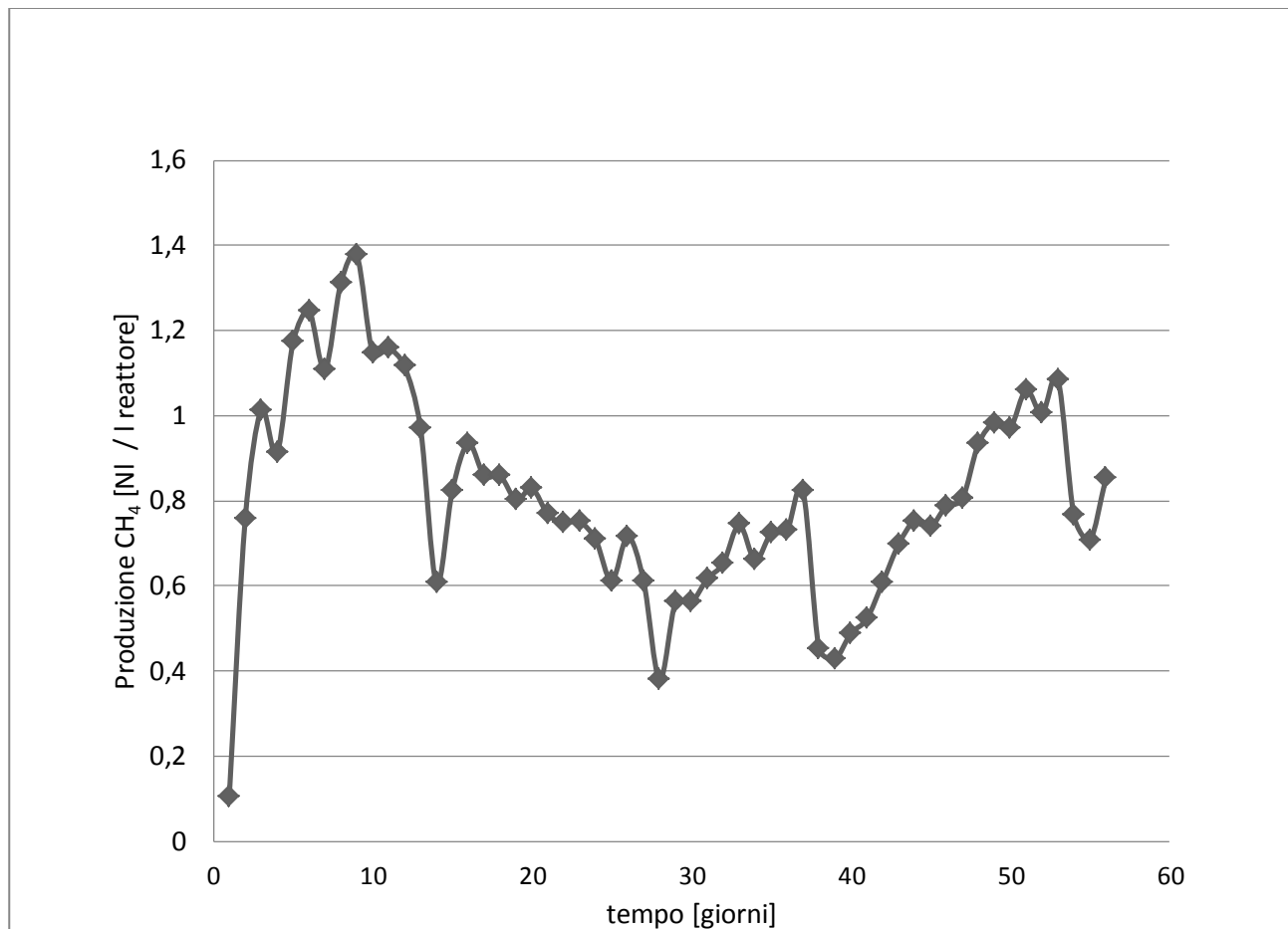


Figura 9.71 Andamento della produzione di metano rispetto al volume del reattore

Rispetto agli HRT analizzati in precedenza, con l'HRT 25 giorni non è stato registrato accumulo di acidi volatili tale da portare a un'inibizione del processo. Anche i solidi volatili, si veda grafico in figura 9.72, nell'effluente giornaliero prelevato dal reattore non presentano problemi di incompleta degradazione, mantenendosi sempre su valori contenuti, con oscillazioni imputabili alle variazioni del carico in ingresso e ad alcuni giorni di mal funzionamento. In ogni caso l'HRT elevato, resosi necessario per via dell'elevata concentrazione di acidi presente nell'effluente del primo stadio (in media 45 g/l), comporta svantaggi in termini di sfruttamento del volume del reattore. Sulla base delle produzioni di VFA delle prove fermentative di produzione di idrogeno in batch, potrebbe dunque rappresentare una scelta opportuna per future sperimentazioni, modificare il rapporto F/M del primo stadio semi-continuo, scegliendo una miscela caratterizzata da una minore concentrazione di VFA nell'effluente.

RISULTATI

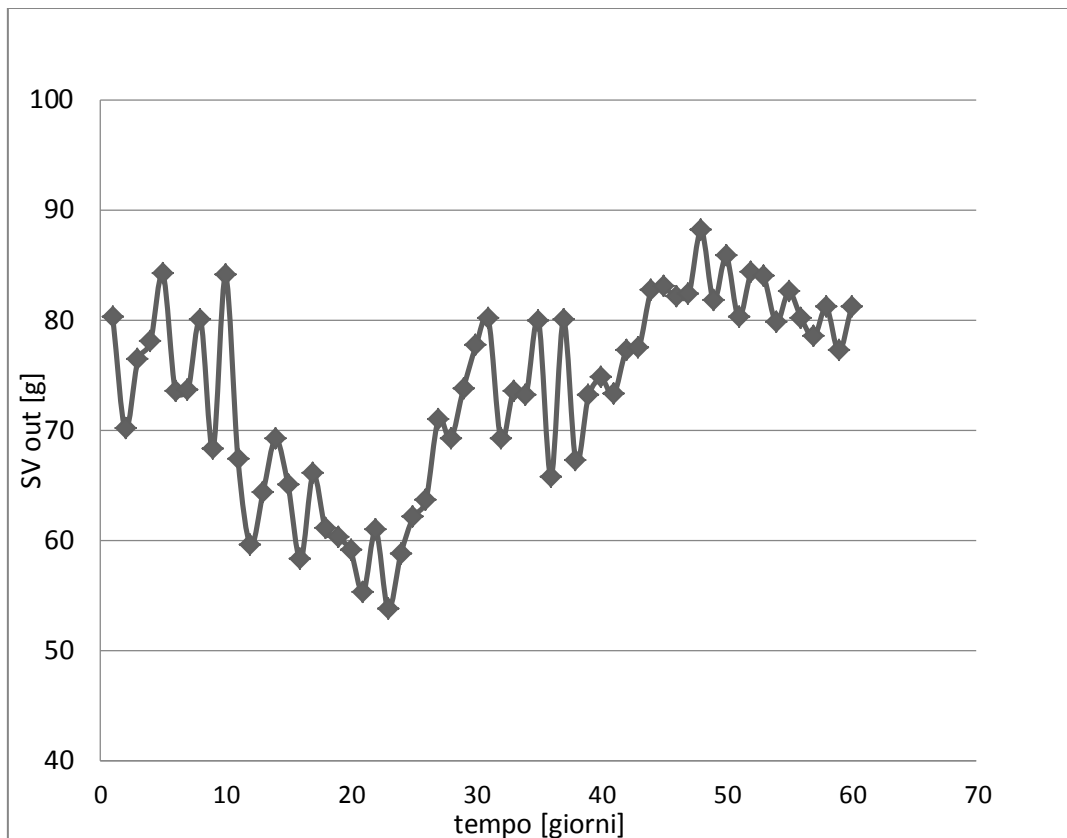


Figura 9.72 Andamento dei solidi volatili in uscita dal reattore

9.4 Post trattamento del digestato

9.4.1 Compostaggio: risultati

La fase finale della ricerca ha avuto come obiettivo la valutazione della compostabilità del digestato derivante dalle prove doppio stadio in semicontinuo aventi come substrato la FORSU. In particolare è stata la componente solida del digestato, ottenuta tramite centrifugazione, ad essere sottoposta a compostaggio.

Per garantire le caratteristiche di porosità ottimali affinché l'aria potesse diffondersi agevolmente, il rifiuto è stato miscelato con un materiale legnoso strutturante, secondo un rapporto volumetrico di 1:3.

Al fine di avere un'indicazione valida indipendentemente dalla situazione operativa del reattore di metanogenesi, è stata realizzata una miscela tra digestato derivante da condizioni operative ottimali e digestato campionato in periodi caratterizzati da prestazioni scadenti, nel rapporto in peso di 1:5.

Il materiale da sottoporre a compostaggio è stato ospitato all'interno di reattori in materiale plastico di forma rettangolare.

RISULTATI

Nell'immagine in figura 9.73 sono osservabili alcuni dei contenitori utilizzati, così come il sistema di coibentazione delle pareti, per favorire il mantenimento della temperatura, e la copertura cartonata, per limitare la perdita di umidità per evaporazione.



Figura 9.73 Veduta dei reattori utilizzati per le prove di compostaggio

9.4.1.1 Monitoraggio della concentrazione di ossigeno

La concentrazione di ossigeno rilevata nel cumulo in compostaggio ha mostrato un decremento nei primi giorni di prova, arrivando a un valore minimo del 19,3%, per poi riequilibrarsi sui livelli dell'ambiente. La media per i giorni di rilevazione, i primi 45, è stata del 20,41%. In figura 9.74 è riportato l'andamento della concentrazione di ossigeno nel tempo. Nei grafici successivi con la sigla HyMeC ci si riferirà al processo combinato di produzione di idrogeno e metano completato dalla fase di compostaggio.

RISULTATI

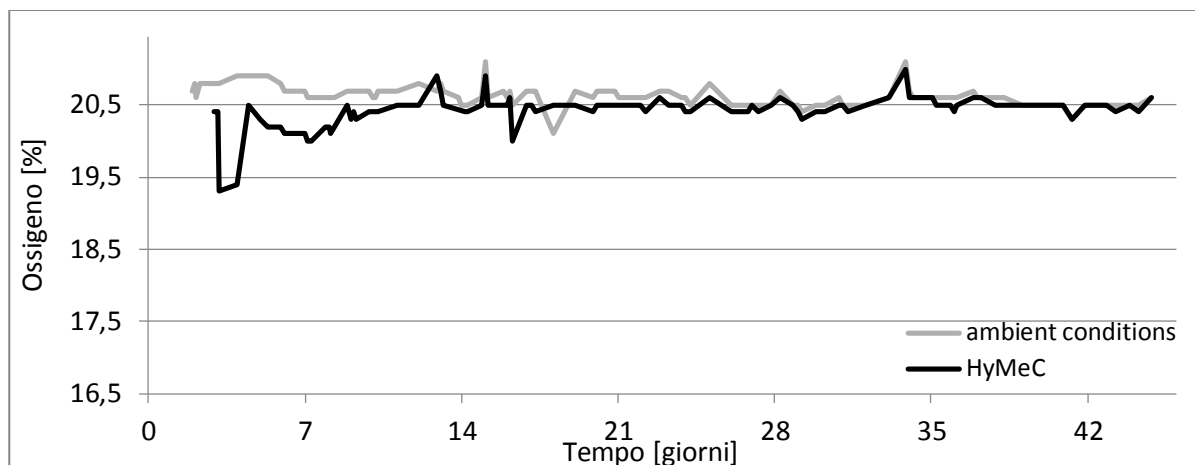


Figura 9.74 Andamento della concentrazione di ossigeno

9.4.1.2 Monitoraggio della concentrazione di anidride carbonica nel cumulo in compostaggio

La CO₂ ha mostrato un andamento opposto rispetto all'ossigeno, crescendo in maniera evidente, fino all'1,89%, nei primi giorni per poi riabbassarsi gradualmente fino ai valori ambientali. Il valore medio è stato di 0,53%, con un minimo di 0,21%. %. In figura 9.75 è riportato l'andamento della concentrazione di anidride carbonica nel tempo.

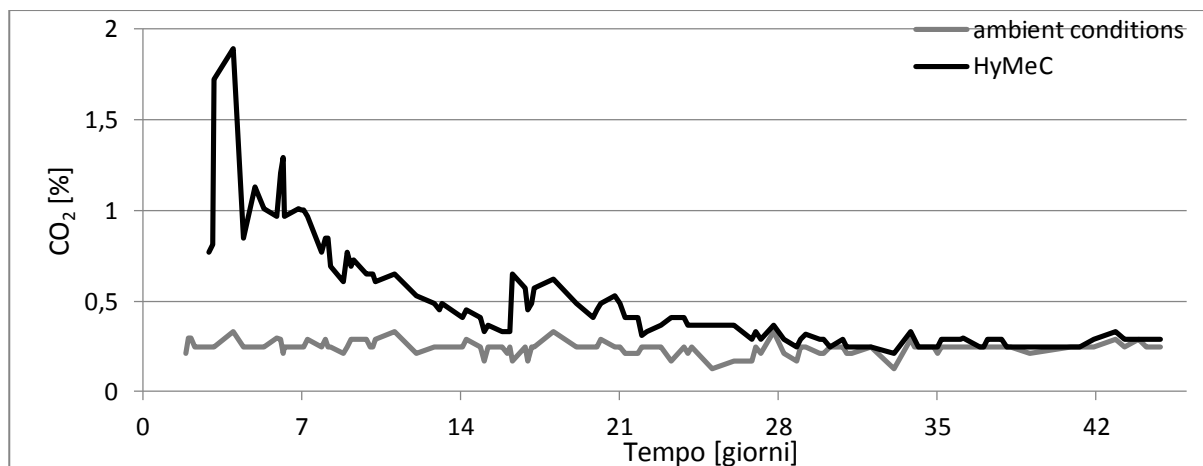


Figura 9.75 Andamento della concentrazione di anidride carbonica

9.4.1.3 Monitoraggio della concentrazione di metano

Il monitoraggio della presenza di metano non ha evidenziato picchi significativi, segno che, grazie ai frequenti rivoltamenti, non si sono create sacche anaerobiche all'interno del cumulo in compostaggio. %. In figura 9.76 è riportato l'andamento della concentrazione di metano nel tempo.

RISULTATI

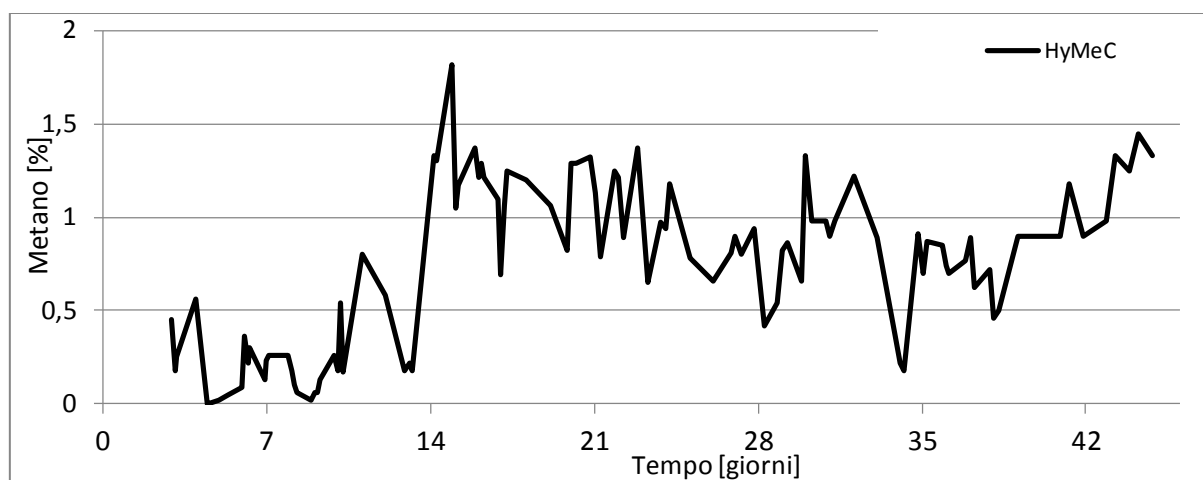


Figura 9.76 Andamento della concentrazione di metano

9.4.1.4 Osservazioni sulle concentrazioni di O_2 , CO_2 , e CH_4

Dal monitoraggio delle concentrazioni dei gas nel cumulo di rifiuto è confermata la corretta evoluzione del processo; il compostaggio infatti, consiste nella degradazione della sostanza organica che consuma ossigeno producendo anidride carbonica. Inoltre l'assenza di metano nell'atmosfera interna ha confermato l'assenza di reazioni anaerobiche.

9.4.1.5 Temperatura

Le temperature minima e massima sono state messe in relazione, nel grafico 9.77, con la temperatura ambiente misurata con lo stesso termometro usato per il rifiuto (linea grigio chiaro) e con un termometro da parete (linea grigio scura). La più importante differenza tra valore massimo e minimo nel rifiuto è stata di $6,7\text{ }^{\circ}\text{C}$, raggiunta il 21° giorno.

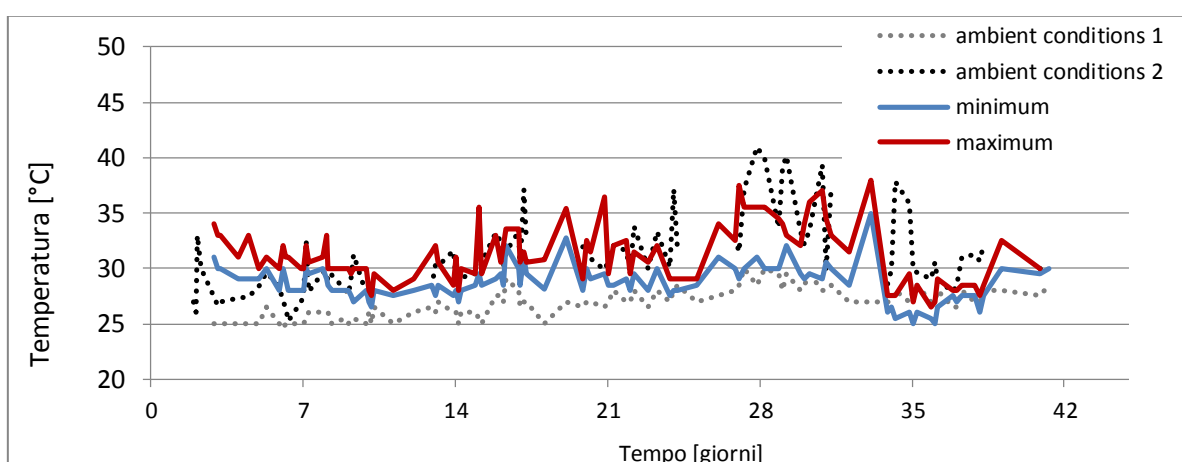


Figura 9.77 Risultati del monitoraggio della temperatura

RISULTATI

La fase attiva del processo si completa attraverso lo sviluppo di reazioni esotermiche; è proprio per questo che l'andamento della temperatura è crescente e il valore massimo viene raggiunto il 32esimo giorno.

9.4.1.6 *Contenuto d'acqua*

L'umidità del materiale è stata monitorata in modo da verificare che non si discostasse troppo dal range ottimale compreso tra il 50 e il 70%. Se misurata al di sotto del 50%, si è fatto ricorso ad una aggiunta manuale di acqua; specialmente nella prima fase, la difficoltà nel prendere le misure su quanta acqua fosse necessario aggiungere ha portato a registrare valori inferiori al 45% di umidità. In figura 9.78 è riportato il grafico corrispondente.

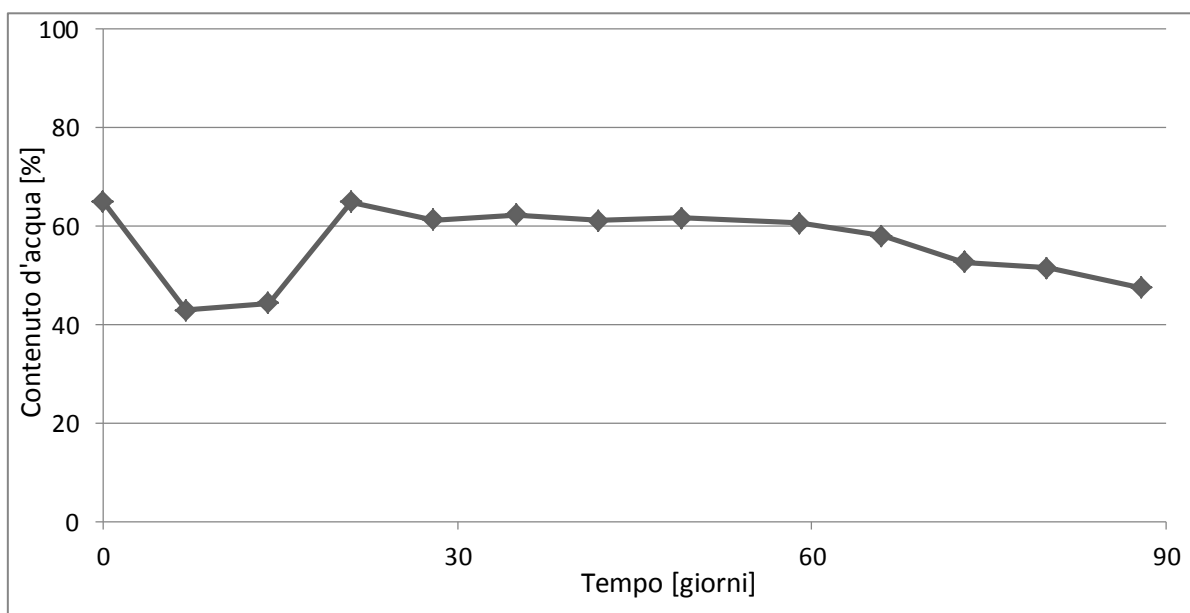


Figura 9.78 Contenuto di umidità del materiale sottoposto a compostaggio

9.4.1.7 *pH*

Nel grafico in figura 9.79 è presentato l'andamento del pH, si nota come questo aumenti già dai primi giorni rispetto al valore iniziale, per poi mantenersi costantemente sopra il 10, raggiungendo un massimo di 10,9.

RISULTATI

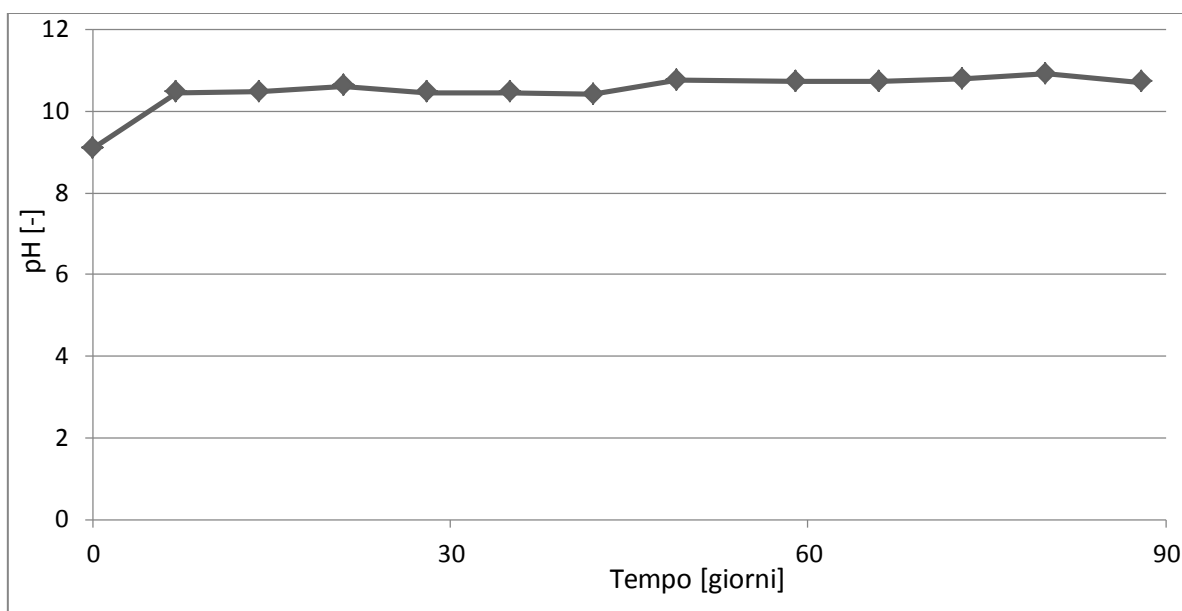


Figura 9.79 Andamento del pH del materiale sottoposto a compostaggio

La legislazione italiana indica con 8,5 il valore massimo di pH ammissibile per il compost maturo. Il compost ottenuto dalla prova in oggetto non rispetterebbe questa prescrizione, in quanto il pH finale si avvicina al valore 11; in realtà la comparazione tra il valore limite e quello misurato risulta falsata dal fatto che la metodica indicata dalla legislazione per la misura del pH differisce da quella adottata nella presente ricerca. Non risulterebbero problemi invece in caso di utilizzo del compost in altri paesi, quali la Germania, che non pongono limiti sul parametro pH. D'altronde la legislazione in quei paesi è meno restrittiva anche in materia di spandimento diretto del digestato sui terreni agricoli.

9.4.1.8 Conduttività elettrica

Come per il pH, anche per la conduttività elettrica la variazione più significativa si è avuta nei primi giorni di prova, in particolare dai 4800 $\mu\text{S}/\text{cm}$ si è passati ai 7800 $\mu\text{S}/\text{cm}$ come valore massimo. Il grafico in figura 9.80 ne mostra l'andamento.

RISULTATI

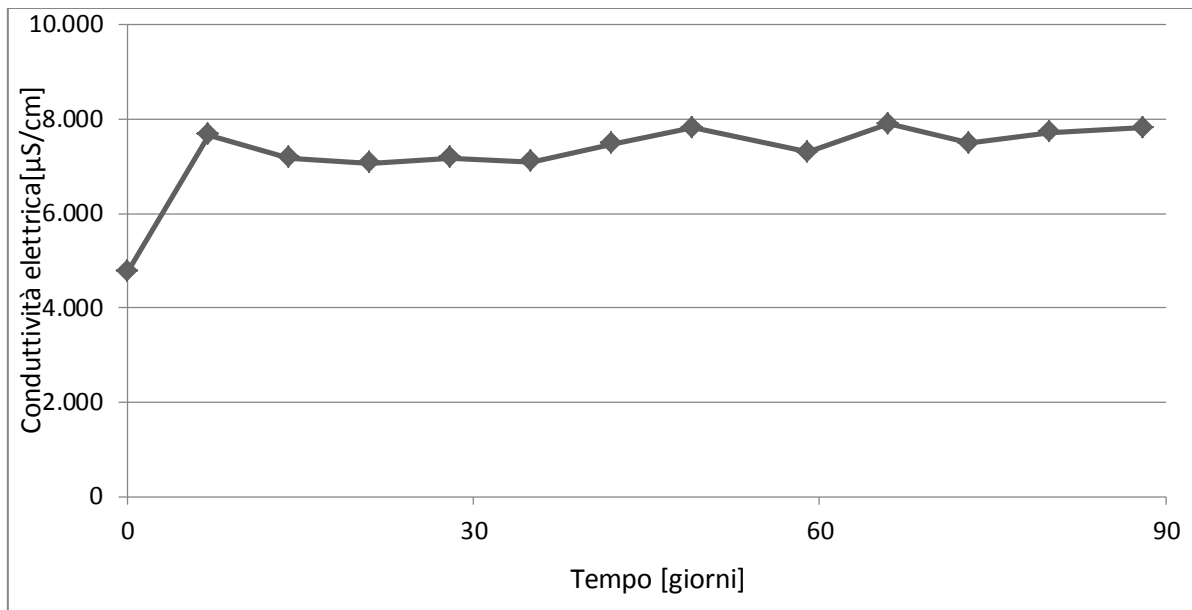


Figura 9.80 Andamento della conducibilità elettrica del materiale sottoposto a compostaggio

La conducibilità elettrica del digestato risulta già di partenza elevata, questo per via dei prodotti della reazioni di degradazione anaerobica che si ritrovano alla fine del processo di metanogenesi. L'ulteriore incremento mostrato durante il processo di compostaggio, si spiega con la degradazione di quei composti organici risultati ostici da degradare anaerobicamente ma immediatamente ossidati in condizioni aerobiche.

9.4.1.9 TOC

TOC Solubile

Il TOC solubile presente nell'eluato ha mostrato immediatamente un incremento, passando da 900 mg/l a 4100 mg/l, sintomo di una iniziale fase di solubilizzazione, per poi decrescere in maniera decisa al partire della degradazione. Il valore finale registrato è stato di 1600 mg/l.

Quanto descritto è riportato nel grafico in figura 9.81.

RISULTATI

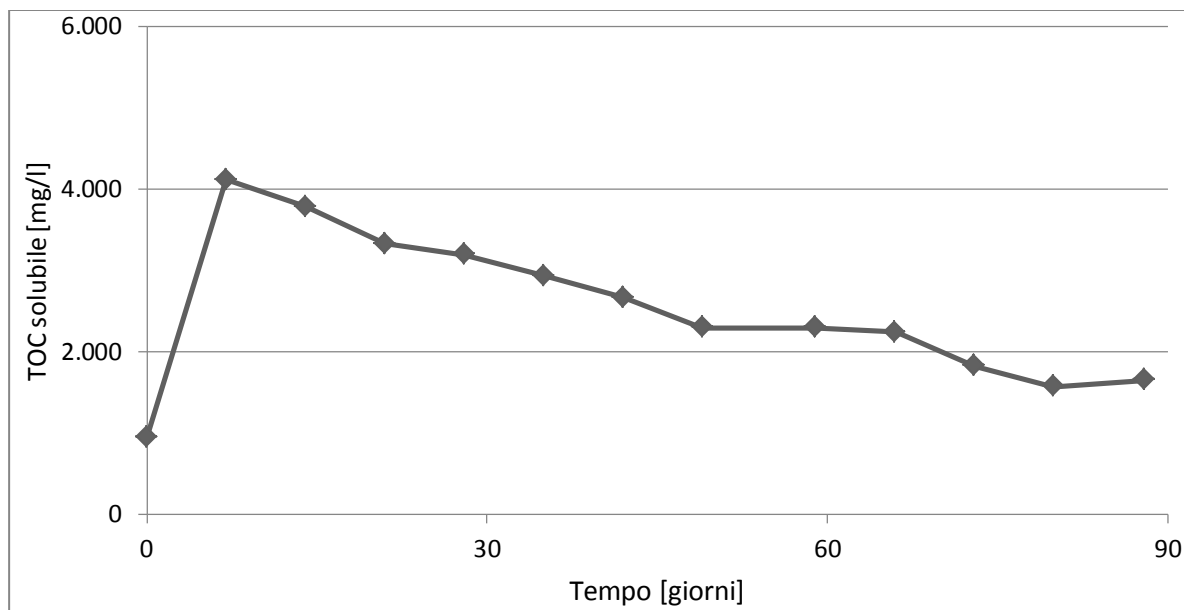


Figura 9.81 Andamento del TOC solubile

TOC Totale

Come logico aspettarsi, con il passare dei giorni il TOC totale del materiale diminuisce, in particolare nella fase attiva del processo, ad indicare l'avanzare della stabilizzazione. Si parte da un valore iniziale di poco inferiore al 60% (riferito al peso secco) arrivando a fine prova a circa il 35%. Il grafico in figura 9.82 riporta quanto appena descritto.

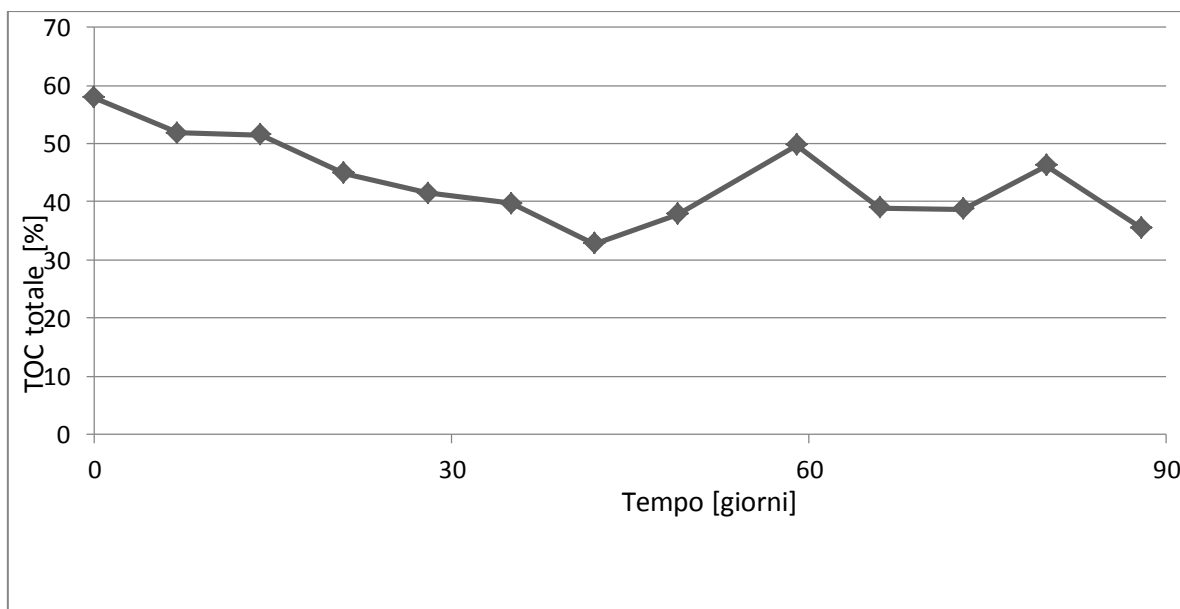


Figura 9.82 Andamento del TOC totale

Il TOC dell'eluato fornisce un'indicazione della sostanza organica solubilizzata e dunque disponibile per la degradazione da parte dei microrganismi. Con l'avanzare dell'idrolisi il TOC

RISULTATI

solubile aumenta, subito dopo inizia la degradazione che comporta la riduzione del valore di questo parametro. Infatti, dal grafico 9.81, si nota come, dopo il picco raggiunto nei primi giorni inizi la fase di consumo e utilizzazione della sostanza organica resasi disponibile. In realtà al processo descritto su base quantitativa va affiancato l'aspetto qualitativo, infatti nella fase iniziale il TOC solubile è costituito esclusivamente da composti rapidamente biodegradabili. Con l'avanzare dei giorni questi vengono consumati e in parte rimpiazzati da sostanze umiche.

Il TOC totale invece, non essendo influenzato dai fenomeni di idrolisi e solubilizzazione, mostra un andamento decrescente pressoché continuo, salvo un probabile problema di campionamento da registrarsi in corrispondenza del giorno 60.

9.4.1.10 *Nitrati*

Negli eluati dei campioni prelevati non sono state rilevate tracce significative di nitrati.

9.4.1.11 *Fosfati*

Per i fosfati invece, come si vede in figura 9.83, è stata rilevata una concentrazione in evidente crescita nei primissimi giorni di prova per poi mantenersi costante attorno ai 400 mg/l.

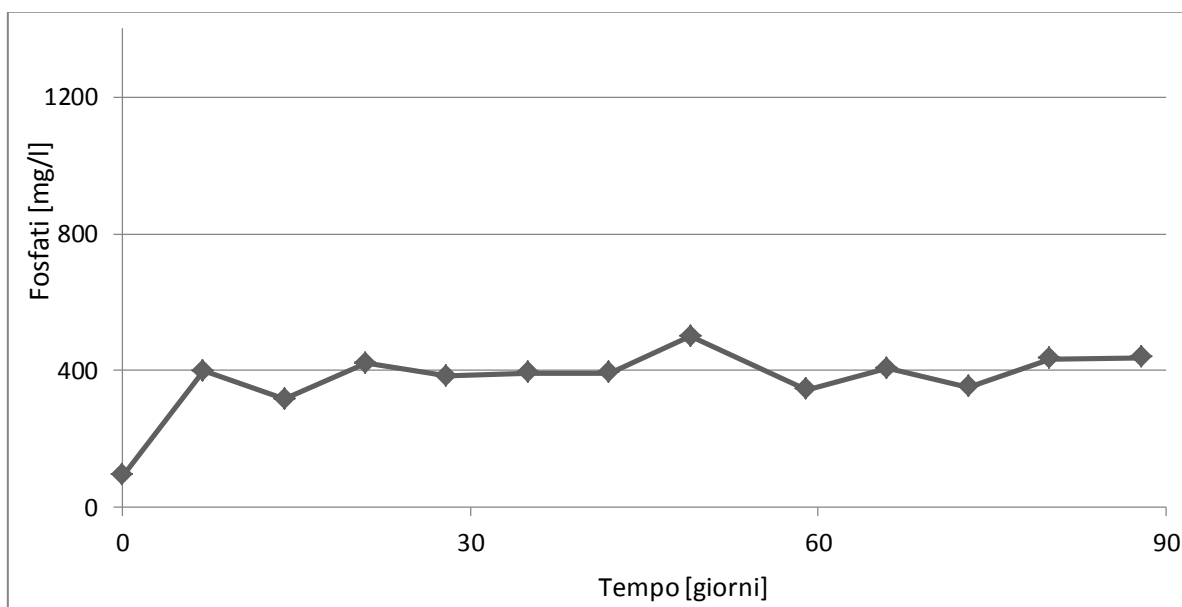


Figura 9.83 Andamento della concentrazione di fosfati

E' noto come la concentrazione di fosforo aumenti durante il processo di compostaggio, a causa della mineralizzazione di parte della sostanza organica (Traoré et al. 1999). In particolare, nel lavoro di Galvez-Sola et al. (2010) è stata osservata la trasformazione del fosforo organico in ortofosfati. Dunque, è a questa trasformazione che si deve l'incremento della concentrazione di fosfati rilevata, dal valore iniziale di 94,4 a quello finale di 439,1 mg/l.

RISULTATI

9.4.1.12 *Ammoniaca*

In maniera opposta rispetto ai fosfati, l'ammoniaca è diminuita nel corso della prova, passando dai 45 mg/l iniziali ai 15 mg/l dopo i tre mesi.

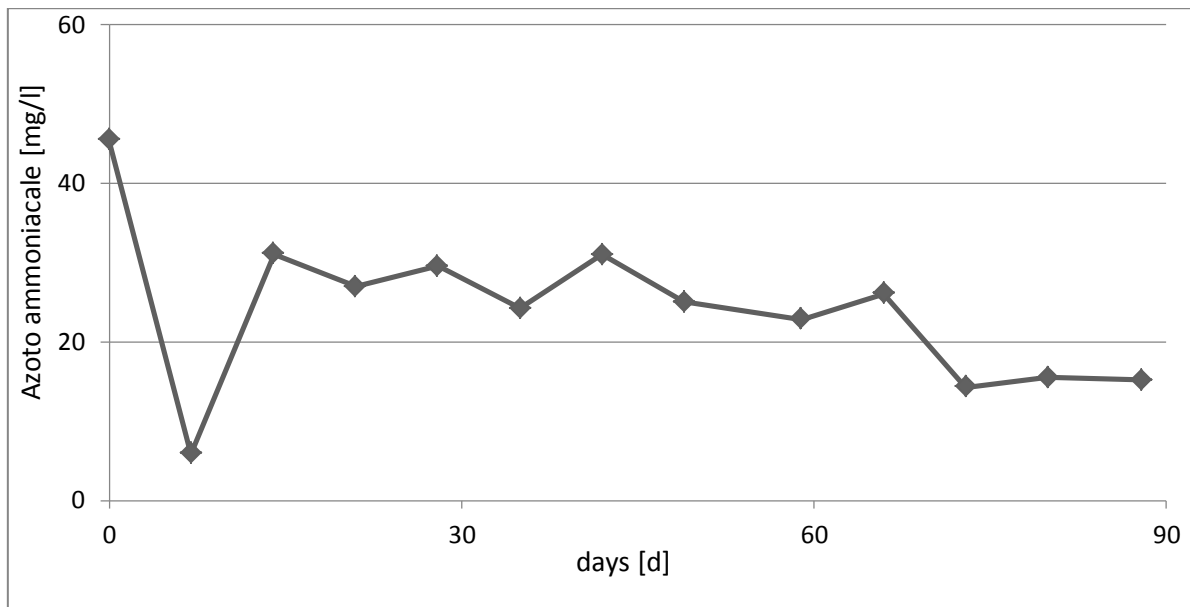


Figura 9.84 Andamento della concentrazione di azoto ammoniacale

Dal grafico 9.84 si osserva come la concentrazione di azoto ammoniacale dopo una iniziale decrescita, probabilmente dovuta a una volatilizzazione dell'ammoniaca, risalga fino ai valori iniziali. Il pH elevato è noto come favorisca lo spostamento dell'equilibrio tra ione ammonio e ammoniaca verso quest'ultima, d'altronde l'odore pungente riscontrato nei primi giorni di prova confermerebbe la formazione di ammoniaca gassosa. Nella fase successiva, il re-incremento è dovuto al prevalere della trasformazione dell'azoto organico in ione ammonio rispetto al processo di nitrificazione, infatti la concentrazione di nitrati misurata si è rilevata trascurabile.

9.4.1.13 *Test respirometrici*

Il BOD₄ misurato per il digestato da sottoporre a compostaggio, è risultato pari a 86 mg O₂/g sostanza secca. Dopo i tre mesi questo valore si è quasi azzerato, come si può notare dal grafico in figura 9.85.

RISULTATI

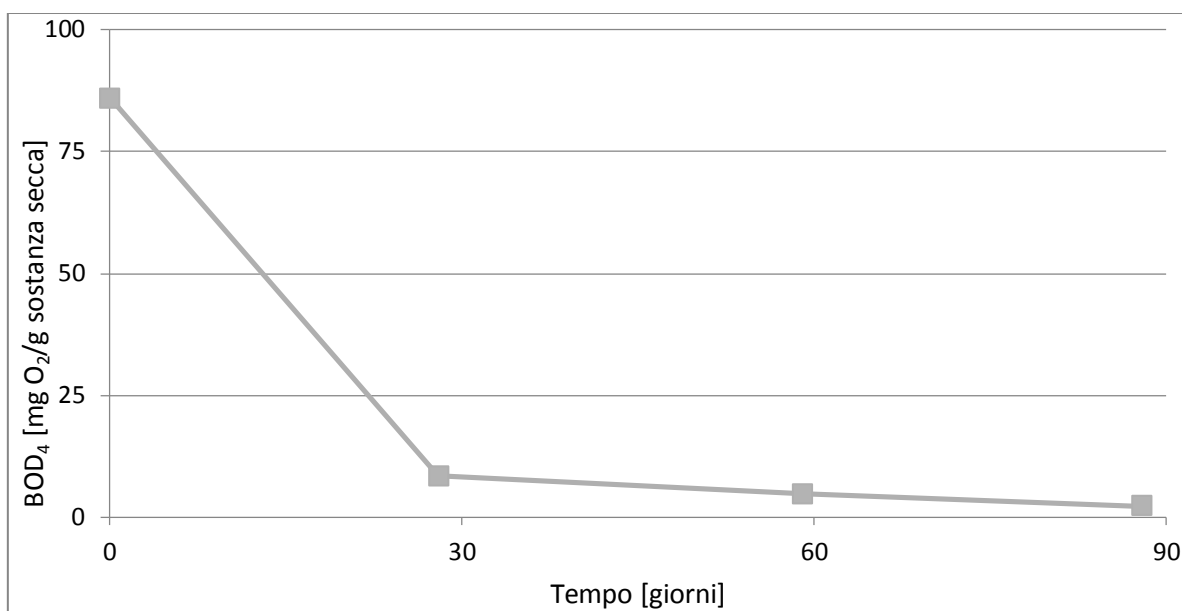


Figura 9.85 Risultati del test respirometrico

L'indice respirometrico, espresso tramite la misura del BOD₄, è riconosciuto come il parametro fondamentale per valutare la stabilità del compost prodotto.

Come dato di raffronto è stato misurato il BOD₄ anche per la FORSU fresca non triturata. Il valore di partenza per il digestato, pari a 86 mg O₂/l, non è molto inferiore a quello ottenuto per la FORSU, 88,7 mg O₂/l. Ciò significa che è presente un notevole quantitativo di sostanza organica idrolizzata durante la digestione anaerobica, ma non degradabile anaerobicamente, pronta ad essere consumata rendendo disponibile l'ossigeno ai microrganismi facoltativi già presenti nel digestato. Sulla base del valore finale di 2 mg O₂/l si può calcolare la richiesta di ossigeno cumulata pari a 84 mg/l che individua il materiale di partenza nella categoria Rotting degree I, secondo la tabella 9.16.

Tabella 9.16 Determinazione del grado di stabilità sulla base del BOD₄ (Jourdan, 1988 S. 158)

BOD₄ Cumulato [mg O₂/g ODM]	Rotting degree
>40	I
28,1...40	II
16,1...28	III
6,1...16	IV
<6,1	V

RISULTATI

9.4.1.14 *Test di germinazione*

Il test di germinazione ha come obiettivo quello di valutare la fitotossicità del compost prodotto ed è stato eseguito a inizio e a fine processo. Il valore dell'indice di germinazione ha mostrato l'incremento maggiore nella fase ACT, passando dal 15% iniziale al 48% dopo 30 giorni; il valore finale dopo 90 giorni è stato pari al 50%. In figura 9.86 si nota in maniera evidente l'andamento descritto.

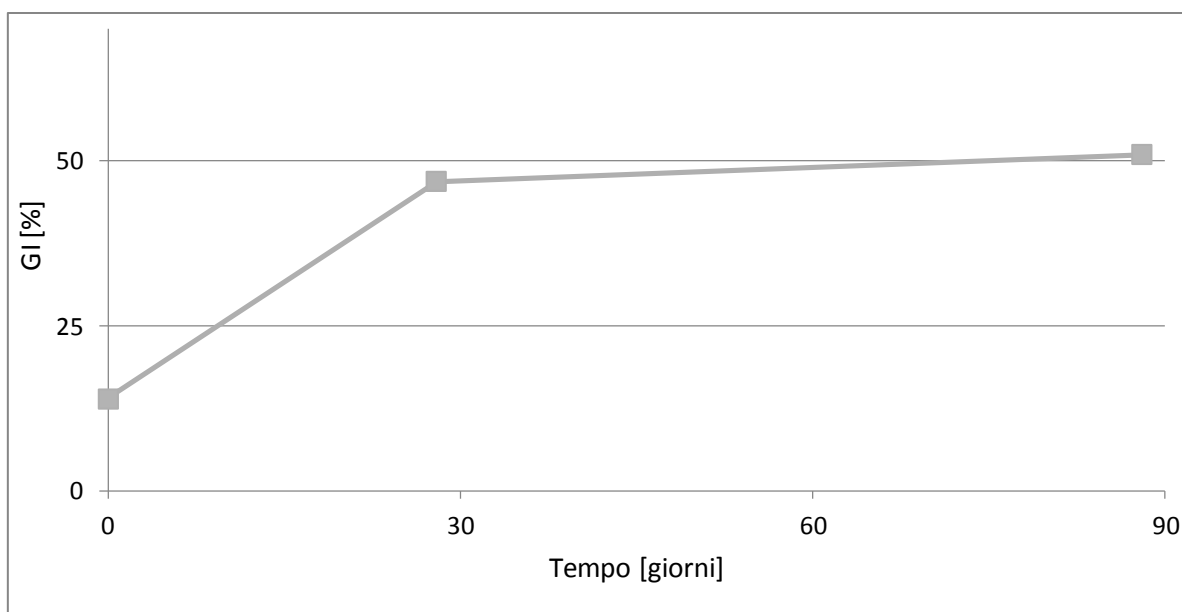


Figura 9.86 Risultati del test di germinazione

I test di germinazione sono un metodo ampiamente adottato per valutare la maturità del compost, che rappresenta, insieme alla stabilità, un importante parametro in grado di determinare la qualità del compost. Inoltre con la germinazione, si può riuscire ad avere anche un'indicazione su eventuale fitotossicità del compost, dovuta ad eccessiva presenza di sali o metalli pesanti.

E' evidente come, con il procedere dei giorni, ci si aspetti che l'indice di germinazione aumenti. Non è stato però stabilito univocamente quale sia il valore di riferimento da raggiungere affinché il compost si possa considerare maturo, alcuni autori riportano 80% (Tiquia, 2010, Zeng et al. 2007), altri 50% (Bernal et al., 1998); Komilis et al. (2009), in maniera corretta, riporta che solo un GI del 100% si può considerare accettabile, in maniera incontestabile ed oggettiva.

L'indice di germinazione della fase solida del digestato del 15% rappresenta un valore di partenza piuttosto basso, che può essere spiegato dalla presenza di metalli pesanti, in particolare Zn e Cd non sono molto distanti dai limiti di legge, oltre che dall'elevato pH che favorisce il rilascio di ammoniaca. Inoltre in condizioni anaerobiche potrebbero essersi sviluppati composti fitotossici. Il valore finale, di poco sopra al 50%, è stato in realtà raggiunto già nel primo mese di compostaggio,

RISULTATI

in cui l'attività batterica è più intensa (si veda l'andamento del BOD₄ in figura 9.85). Sempre nei primi giorni si registra la diminuzione più marcata della concentrazione di azoto ammoniacale (si veda figura 9.84).

9.4.1.15 *Acidi umici e acidi fulvici*

La degradazione aerobica della sostanza organica porta alla formazione degli acidi umici e fulvici la cui presenza nel compost permette di incrementare la produttività del terreno al quale viene addizionato. Dunque la verifica della presenza di composti umici fornisce un'ulteriore indicazione sul grado di maturazione del compost. Si riportano ora i tre indici adottati per la valutazione di questo parametro:

- DH (degree of humification): rapporto tra TOC della soluzione contenente acidi umici e acidi fulvici (HA+FA) e TOC della fase liquida ottenuta per filtrazione (TEC). Tale rapporto è espresso in percentuale.

$$DH = \frac{(HA * FA)}{TEC} * 100 [\%]$$

- HR (humification rate): rapporto tra TOC della soluzione contenente acidi umici e acidi fulvici (HA+FA) e TOC della fase solida (TOC tot). Tale rapporto è espresso in percentuale.

$$HR = \frac{(HA * FA)}{TOC \text{ tot}} * 100 [\%]$$

- HI (humification index): rapporto tra la componente non umica del TOC solubile e il TOC solubile costituito da acidi umici e fulvici.

$$HI = \frac{TEC - (HA * FA)}{(HA * FA)} [-]$$

In generale durante il compostaggio l'evoluzione dei tre indici è la seguente:

- DH (degree of humification) cresce;
- HR (humification rate) cresce;
- HI (humification index) decresce.

Come riportato da Bernal et al., (1998), non è possibile stabilire dei valori di riferimento per tali parametri in quanto dipendenti, oltre che dal metodo utilizzato per la determinazione e da interferenze a cui può essere soggetto il metodo stesso, dal tipo e dalle caratteristiche del materiale di partenza.

In tabella 9.17 sono riportati i valori dei parametri a inizio e a fine prova.

RISULTATI

Tabella 9.17 Grado, velocità e indice di umificazione a inizio e fine prova

DH [%]		HR [%]		HI [-]	
Day 0	Day 90	Day 0	Day 90	Day 0	Day 90
53	51	14	9	0,89	0,95

Le variazioni poco rilevanti possono essere attribuite, oltre che a possibili interferenze in fase di misura, ad una già nutrita presenza di sostanze umiche o similari nel digestato, in particolare nei periodi in cui il digestore anaerobico stava operando in condizioni non ottimali.

9.4.1.16 *Metalli pesanti*

La tabella 9.18 riporta le concentrazioni medie di metalli pesanti rilevate nel digestato. Come ulteriore dato si è voluto confrontare il digestato derivante dal reattore metanigeno operante in condizioni ottimali con il digestato derivante da test in cui le rese di produzioni erano scadenti o non stabili nel tempo.

Tabella 9.18 Concentrazioni di metalli pesanti nel digestato

Elemento	Digestato da processo efficiente [mg/kg]	Digestato da processo instabile [mg/kg]
Ba	-	-
Ni	15,9	10,9
Sb	1,3	1,4
Pb	42,3	32,2
Cd	0,9	0,6
Cu	118,5	84,6
Zn	407,3	289,6
Cr	20,5	13,5
Se	1,2	1,7
As	0,4	0,3
Mo	5,2	2,2

RISULTATI

Andando oltre a questa visione globale dei metalli presenti nel digestato, è opportuno concentrarsi su quegli elementi su cui il legislatore richiede di porre particolare attenzione.

Il D. Lgs. 75/2010 “Riordino e revisione della disciplina in materia di fertilizzanti” individua i limiti di legge relativi alla presenza di metalli pesanti nel compost. I metalli pesanti infatti, se presenti al di sopra di queste concentrazioni, possono dare origine a fenomeni di fitotossicità. Si riportano di seguito, nella tabella 9.19, i valori limite di legge e i valori misurati dei metalli nel digestato sottoposto al compostaggio, già riportati nella tabella 9.18. Va evidenziato come queste concentrazioni in ingresso saranno senza dubbio inferiori rispetto a quelle presenti nel compost finale, per via della riduzione di massa. Questa deduzione è supportata da vari studi (Ciavatta et al, 1993; García et al., 1990; Ko et al., 2008; Lazzari et al., 2000). D’altro canto, uno studio di García et al. (1990), ha messo in evidenza come la solubilità, e dunque la biodisponibilità, dei metalli pesanti diminuisca al procedere della stabilizzazione del compost, per via del formarsi di sostanza organica complessa che ingloba tali elementi.

Tabella 9.19 Confronto tra le concentrazioni di metalli pesanti misurate e i limiti di legge

Elemento	Digestato da processo efficiente [mg/kg]	Digestato da processo instabile [mg/kg]	D.Lgs. 75/2010 [mg/kg]
Ni	15,9	10,9	100
Pb	42,3	32,2	140
Cd	0,9	0,6	1,5
Cu	118,5	84,6	230
Zn	407,3	289,6	500
Cr	20,5	13,5	0,5 (Cr ⁺⁶)

Come si può notare tutti i valori misurati sono al di sotto dei limiti di legge. Discorso a parte merita il cromo, infatti il limite di legge si riferisce al cromo esavalente, mentre il valore misurato si riferisce al cromo totale presente nel digestato. E’ interessante notare come il digestato derivante da un efficiente processo di digestione anaerobica presenta valori di concentrazione maggiori rispetto al digestato derivante da processo di digestione anaerobica caratterizzato da instabilità o scarsa efficienza. Questo può essere spiegato dalla maggiore produzione di biogas, e quindi perdita di massa, caratterizzante il processo con elevate performance.

RISULTATI

9.4.2 *Compostaggio: considerazioni finali*

Il prodotto che si è ottenuto dal processo di compostaggio applicato alla frazione solida del digestato è classificato dalla normativa italiana vigente (D.lgs. 75/2010) come “ammendante compostato misto”. Nella tabella 9.20 vengono riportati i valori di riferimento indicati dall’allegato 2 del decreto per gli ammendanti compostati.

Tabella 9.20 Confronto rispetto ai limiti di legge

Parametro	Presente sperimentazione	Limite D.Lgs 75/2010
Umidità	47,5%	<50%
pH	10,7	6-8,5
Azoto Organico	N.D.	> 80% dell’azoto totale
Carbonio Organico	35,4% ST	≥20% ST
Plastico, vetro e metalli ($\varnothing \leq 0,2$ mm)	assenti	≤ 0,5 % d.m
Inerti (pietre, litoidi) ($\varnothing \leq 5$ mm)	assenti	< 5% d.m
Salmonelle	N.D.	assenti in 25 g f.m.
Escherichia Coli	N.D.	≤ 1 × 10 ² UFC per g
Indice di Germinazione	51%	>60%

Il pH è risultato elevato già per il digestato e si è mantenuto su livelli nettamente superiori al limite massimo di legge pari a 8,5. Si dovrà quindi valutare ulteriormente questo aspetto con l’aggiunta, ad esempio, di co-substrati al processo di compostaggio in grado di mantenere il pH all’interno del range ammissibile.

Nessun problema si ha relativamente alla presenza di corpi estranei, sia di natura plastica che inerti, per via della totale assenza di impurità per la FORSU sintetica.

9.5 Sintesi riepilogativa dei risultati ottenuti

9.5.1 *Considerazioni generali sui materiali: substrati e inoculi*

La FORSU, essendo ricostruita artificialmente in laboratorio, presenta una limitata variabilità, il pH è in campo acido, ST attorno al 19%, SV 95% (sui ST) e TOC totale 46% (sui ST). Dunque la maggior influenza sulle prestazioni dei test di produzione di idrogeno applicati a questo rifiuto va imputata alle caratteristiche dell'inoculo, e all'interazione tra substrato e inoculo derivante dal rapporto di miscelazione adottato. La caratterizzazione dell'inoculo di per se non ha mostrato valori fuori norma (pH 7,1; ST 0,6%; SV 62% sui ST; TOC totale 36% sui ST), va però ammesso come l'assenza di analisi microbiologiche sull'inoculo non consente di cogliere eventuali anomalie in grado di giustificare alcuni risultati al di sotto delle aspettative.

Allo stesso modo, e forse in maniera ancor più rilevante, i test finalizzati alla produzione di metano hanno risentito della qualità del fango metanigeno; questo per via della maggior sensibilità e fragilità dei microrganismi metanigeni.

Ponendo come obiettivo finale l'applicazione a scala reale del processo a doppio stadio, il passo successivo sarebbe quello di trattare un rifiuto derivante da raccolta differenziata (FORSU reale) o un rifiuto derivante dagli scarti di mense e ristoranti (kitchen waste).

Per quanto riguarda l'altro substrato trattato, il siero, le prove hanno riguardato un refluo generato nella produzione di uno specifico formaggio, prodotto esclusivamente presso lo stabilimento che lo ha fornito; dunque un'interpretazione globale delle sue caratteristiche in previsione dell'applicazione dei processi di digestione anaerobica risulterebbe incompleta. Sarebbe interessante dunque estendere le prove ad altre tipologie di siero o ancor meglio a miscele di siero diversi derivanti dai diversi formaggi prodotti nel caseificio.

9.5.2 *Substrato siero: prove in semi-continuo Stadio Idrogenogeno*

Precedenti test in modalità batch, realizzati in occasione del lavoro sperimentale finalizzato alla stesura della tesi di laurea specialistica, avevano evidenziato l'applicabilità del processo di produzione fermentativa di idrogeno al residuo lattiero-caseario. Gli stessi test avevano permesso di individuare 7,5 come il valore di pH in grado di massimizzare le rese di produzione di idrogeno. Inoltre tali prove hanno permesso di osservare come l'aggiunta di un inoculo esterno non apportasse benefici all'efficienza del processo (De Gioannis et al, 2014).

Sulla base di questi risultati si è potuto proseguire la sperimentazione pianificando dei test con modalità di alimentazione semicontinua. L'obiettivo era dunque valutare la buona riuscita del

RISULTATI

processo in queste nuove condizioni, raggiungendo, oltre ad una resa accettabile, una sufficiente stabilità tale da permettere di completare il trattamento del residuo attraverso un secondo stadio di metanogenesi.

Ciò che è emerso dai test di produzione di idrogeno, (primo stadio) in condizioni semicontinue, è stato che a pH 7,5 non sono stati confermati i risultati delle prove in batch, mostrando al contrario prestazioni altalenanti; a pH 6,5 le rese sono state ancora inferiori rispetto al pH 7,5. A pH 5,5 dopo una fase di acclimatazione, si sono raggiunti risultati apprezzabili, in linea con la letteratura, e soprattutto stabili nel tempo.

- Fase 1 pH=7,50 :
 - durata 73 giorni;
 - resa: 8,9 NI H₂/ kg TOC.
- Fase 2 pH 6,50:
 - durata 12 giorni;
 - resa: trascurabile.
- Fase 3 pH 5,50:
 - durata 20 giorni (acclimatazione) + 65 giorni;
 - resa (media dei 65 giorni): 80,8 NI H₂/ kg TOC (38,4 NI H₂/kg SV);
 - contenuto idrogeno: 41,9%.

E' stata confermata l'applicabilità del processo, con il vantaggio non trascurabile di sfruttare a pieno il volume del reattore senza necessità di aggiunta di inoculo né rifiuto di altro tipo per attuare una co-digestione.

9.5.3 Substrato siero: prove in semi-continuo Stadio Metanigeno

Il raggiungimento nel primo stadio di una prolungata fase di produzione stabile, ha permesso l'avvio in parallelo del secondo stadio di metanogenesi. Il primo interrogativo ha riguardato la compatibilità tra l'effluente fermentato nel primo stadio e l'inoculo utilizzato nel secondo reattore. Il fango metanigeno utilizzato deriva da un impianto di trattamento della frazione organica dei rifiuti solidi urbani, dunque per nulla acclimatato a un residuo agro-industriale come il siero né tantomeno ad un substrato già parzialmente digerito.

Sin dai primi giorni di prova tale dubbio è stato fugato, vista l'immediata produzione di metano rilevata.

RISULTATI

Il parametro più delicato da valutare è stato l'HRT. Il tempo di ritenzione idraulica ottimale consente di non provocare inibizione della biomassa metanigena trattando al contempo il massimo quantitativo di refluo giornaliero possibile.

Sono stati studiati due HRT, 10 giorni e 15 giorni, ottenendo i seguenti risultati:

- Fase 1 HRT=10 giorni:
 - durata 33 giorni;
 - resa: 660,7 NI CH₄/ kg TOC (383,6 NI H₂/kg SV);
 - contenuto metano: 63,9%.
- Fase 2 HRT=15 giorni:
 - durata 10 giorni;
 - resa: 238,6 NI CH₄/ kg TOC (100,5 NI H₂/kg SV).

9.5.4 Substrato FORSU: prove in batch Stadio Idrogenogeno

Avendo acquisito da precedenti sperimentazioni abbastanza informazioni sul parametro pH, si è deciso di mantenere il set-point al valore ottimale di 6,50, potendo dunque incentrare l'attenzione sulla determinazione del rapporto F/M in grado di massimizzare le rese di produzione. In tabella 9.21 sono riportate le prove relative alle quattro miscele testate e i relativi risultati:

Tabella 9.21 Riepilogo dei risultati delle prove batch (primo stadio) eseguite sulla FORSU

F/M	Rapporto volumetrico [peso FORSU/peso FA]	Produzione cumulata H₂ [NI/kg SV]	Concentrazione max H₂ [%]
4	15:85	70,25	63,3
7	25:75	89,85	63,9
12	35:65	58,51	58,8
18	45:55	49,27	47,9

9.5.5 Substrato FORSU: prove in batch Stadio Metanigeno

Per alimentare il secondo reattore di metanogenesi è stato utilizzato l'effluente del primo stadio operante con F/M = 7. Le prestazioni di questo secondo stadio sono state poi messe a confronto con quelle di un test di digestione anaerobica monostadio eseguito sulla FORSU fresca. Per entrambe le prove si è operato scegliendo un ISR pari a 2, corrispondente a un F/M di 0,5. In tabella 9.22 sono

RISULTATI

riportati i risultati che vedono primeggiare la configurazione a doppio stadio su quella convenzionale.

Tabella 9.22 Riepilogo dei risultati delle prove batch di metanizzazione eseguite sulla FORSU

Prova	F/M	Produzione cumulata CH₄ [NI/kg SV]	Concentrazione media CH₄ [%]
Secondo stadio - Bistadio	0,5	354,6	57
Monostadio	0,5	271,0	55

9.5.6 *Substrato FORSU: prove in semi-continuo Stadio Idrogenogeno*

La miscela scelta per l'alimentazione del primo stadio del processo in semi-continuo è stata quella con l'F/M più elevato, in modo da garantire un compromesso tra prestazioni in termini di recupero energetico e capacità di trattamento giornaliera del rifiuto. La prova è stata caratterizzata in media da:

- 31,8 NI H₂/kg SV;
- 26,12% H₂/gas;
- 1,25 NI H₂/l reattore.

9.5.7 *Substrato FORSU: prove in semi-continuo Stadio Metanigeno*

L'effluente del primo stadio è stato alimentato al secondo stadio il quale si è articolato in quattro fasi caratterizzate da HRT crescenti da 10 giorni a 25 giorni. Le prime tre fasi sono state caratterizzate da problemi di inibizione della biomassa metanigena a causa dell'accumulo di acidi volatili, segno che l'HRT scelto non era sufficientemente elevato da permettere la degradazione giornaliera del substrato da parte dei microrganismi. Solo con un HRT di 25 giorni si è riusciti ad ottenere una produzione di metano in grado di mantenersi su buoni livelli nel tempo.

- Fase 1 HRT = 10 giorni
 - 89 NI CH₄/ kg SV;
 - Durata: 18 giorni.
- Fase 2 HRT = 15 giorni
 - 309 NI CH₄/kg SV;
 - Durata: 30 giorni.

RISULTATI

- Fase 3 HRT = 20 giorni
 - 314 Nl CH₄/kg SV;
 - Durata 89 giorni.
- Fase 4 HRT = 25 giorni
 - 432 Nl CH₄/ kg SV;
 - Durata 60 giorni.

9.5.8 Compostaggio

Il digestato, disidratato e miscelato allo strutturante (rapporto 1:3 in volume), è stato sottoposto a compostaggio. Dopo i 90 giorni di durata del processo, si è ottenuto un prodotto finale stabile e senza particolari problemi di fitotossicità.

Alcuni dei parametri misurati a fine prova sono stati:

- Umidità = 47,5%
- GI = 51%
- pH = 10,7
- BOD₄ = 2 mg/l
- TOC = 34,5%
- DH = 51%
- HR = 9%
- HI = 0,95

10 CONCLUSIONI

10.1 **Premessa**

La domanda energetica globale è in costante crescita ed è attualmente soddisfatta per la gran parte (circa l'80% a livello mondiale) ricorrendo all'utilizzo di fonti non rinnovabili del tipo tradizionale. I problemi, ma anche le opportunità, connessi a questo scenario energetico globale sono molteplici.

In primo luogo, sia la fornitura di energia per le attività antropiche che i carburanti usati per il trasporto contribuiscono evidentemente all'inquinamento atmosferico ed al riscaldamento globale. Le risorse energetiche di origine fossile rappresentano infatti la principale fonte di emissioni di ossidi di carbonio (CO e CO₂), di azoto (NO_x), di zolfo (SO_x) e di particolato solido. Oltre alle ricadute dirette sulla salute degli esseri viventi, si ipotizza che le emissioni di gas ad effetto serra siano tra i principali responsabili del fenomeno del riscaldamento globale.

In secondo luogo, l'aumento della popolazione mondiale e delle attività produttive ha un altro ovvio effetto: la produzione di sempre maggiori quantitativi di residui di varia natura. Una parte quantitativamente significativa di tali residui, quali ad esempio la frazione putrescibile dei rifiuti urbani (FORSU) e gran parte dei rifiuti agroindustriali, è biodegradabile e, quindi, suscettibile di trasformazioni biochimiche a cui sono associabili problematiche ed opportunità.

In questo scenario energetico/ ambientale, si inseriscono le numerose sperimentazioni ed applicazioni su scala reale nel campo della valorizzazione energetica di residui biodegradabili, sperimentazioni che assumano particolare valenza ambientale in quanto hanno come obiettivo anche la stabilizzazione biologica degli stessi residui.

E' il caso, evidentemente, del processo di digestione anaerobica applicata a residui di vario tipo, nei confronti del quale, negli ultimi 20 anni, si è assistito ad un rinnovato e crescente interesse, sia per quanto riguarda la ricerca scientifica applicata che le applicazioni impiantistiche a scala reale, soprattutto con riferimento all'applicazione del processo alla frazione organica dei rifiuti urbani.

Come è noto, durante la digestione anaerobica la sostanza organica presente nei residui trattati viene degradata con contestuale produzione di miscele gassose ad elevata valenza energetica. Il normale processo di digestione anaerobica è articolato, a livello biochimico, in due fasi: la prima di idrolisi e fermentazione e la seconda di acetogenesi e metanogenesi. A livello impiantistico, queste due fasi possono essere condotte in un unico reattore, come nel caso della maggior parte degli impianti operanti in Europa attualmente, o gestite in due reattori distinti.

CONCLUSIONI

Questa seconda configurazione impiantistica consentirebbe di integrare la produzione fermentativa di idrogeno (primo stadio) con quella di metano (secondo stadio).

Nel corso della digestione anaerobica, l'idrogeno viene prodotto mediante un processo fermentativo che non necessita di apporto di energia radiante (da cui il nome dark fermentation, DF). Per tale processo, la letteratura di settore evidenzia buone prospettive di applicazione su scala reale, grazie soprattutto ad una impiantistica già disponibile, ma anche la necessità di studi sistematici adeguati sull'influenza dei parametri operativi sulla fase di DF e dalla cui regolazione discenda l'ottimizzazione delle rese di produzione, in quanto è noto come tale processo sia complesso e possa, in modo alternativo, evolvere secondo percorsi metabolici che comportano produzione di idrogeno, ma anche consumo o, comunque, produzioni modeste se non nulle.

Volendo quindi proporre e dare prospettive applicative ad un doppio stadio nel quale il primo reattore è gestito in modo da massimizzare il recupero di idrogeno in un'ottica di produzione combinata con il metano nel secondo stadio, sarebbe necessario ottimizzare opportunamente il primo stadio, inibendo momentaneamente la transizione verso la metanogenesi e indirizzandolo verso i percorsi metabolici più favorevoli, evidenziare se tale ottimizzazione abbia effetti negativi o positivi sulla produzione di metano nel secondo stadio, quantificare il recupero energetico complessivamente ottenibile e raffrontarlo con quello ottenibile da un singolo stadio metanigeno o da un doppio stadio gestito a soli fini metanigeni

In questo ambito è stata sviluppata l'attività del triennio del dottorato in Geoingegneria e Tecnologie Ambientali, che è consistita in uno studio sulla produzione di idrogeno e metano da due tipologie di substrati di scarto: il siero lattiero-caseario e la frazione biodegradabile dei rifiuti urbani.

La scelta dei residui è stata effettuata in modo da prendere in considerazione substrati con caratteristiche diverse e provenienti dai due macro-comparti produttivi principali. Analizzando la situazione Europea relativa alla produzione di residui biodegradabili, infatti, risulta che la produzione degli stessi ammonta a circa 2500 milioni di tonnellate all'anno, di cui il 60% delle quali di provenienza agro-industriale ed il restante 40% costituiti da frazione organica dei rifiuti urbani, scarti dell'industria alimentare e fanghi di depurazione (dati del 2010).

In Italia l'industria lattiero casearia rappresenta uno dei settori trainanti dell'economia, facendo del nostro paese il terzo produttore Europeo raggiungendo nel 2012, 1,2 milioni di tonnellate di formaggio, alla cui realizzazione corrispondono ingenti quantitativi di residui. Tra questi il siero, presenta caratteristiche qualitative e quantitative tali da renderlo da un lato problematico dal punto

CONCLUSIONI

di vista ambientale, ma anche un substrato interessante in vista di un possibile recupero energetico mediante digestione anaerobica.

Per quanto riguarda la FORSU, dai dati ISPRA, nel 2013 circa 3,4 mln di tonnellate sono state intercettate tramite RD e circa il 70% viene trattato tramite compostaggio. Attualmente, sono operativi una ventina di impianti di digestione anaerobica alimentati dalla FORSU.

A chiusura della gestione integrata della FORSU, al fine di ridurre i costi ed ampliare le possibilità di recupero di risorse, negli ultimi anni si sta sempre maggiormente affermando la consapevolezza della necessità di integrare una fase di digestione anaerobica con la stabilizzazione aerobica finale del digestato tramite compostaggio.

10.2 Attività sperimentale

L'obiettivo principale della ricerca, svolta presso i laboratori del DICAAR, presso la facoltà di Ingegneria dell'Università di Cagliari, è stato quello di appurare la fattibilità della produzione combinata di idrogeno e metano in regime mesofilo da siero lattiero-caseario e FORSU. Il trattamento della FORSU è stato effettuato ad umido, ovvero con un contenuto di solidi volatili non superiore al 10% in peso. A latere, si è inteso anche valutare la possibilità di produrre un compost di buona qualità a partire dal digestato del processo a doppio stadio applicato alla FORSU.

La attività sperimentale condotta può dunque essere divisa in due macro fasi, ognuna relativa a uno dei due substrati, i quali sono stati caratterizzati in dettaglio prima dell'inizio delle prove.

Sia dall'esperienza pratica che dallo studio bibliografico sono emerse le problematiche attese più comuni e i parametri in grado di influenzare maggiormente stabilità e prestazioni del processo. In particolare pH, il tempo di ritenzione idraulica, l'eventuale tipo di inoculo e la sua proporzione rispetto al substrato, si sono rivelati parametri chiave da prendere in considerazione.

Le analisi effettuate a contorno delle prove hanno permesso di ottenere informazioni utili a interpretare i dati di produzione ottenuti. In particolare l'analisi della composizione dell'effluente in termini di metaboliti ha fornito informazioni interessanti per l'analisi delle prestazioni del processo sia per quanto riguarda i test di produzione di idrogeno che di metano.

In generale, dalle prove effettuate emerge come sia il siero che la frazione organica dei rifiuti siano substrati idonei per la produzione fermentativa di idrogeno. Inoltre, in entrambi i casi, l'effluente del primo stadio può essere alimentato al secondo reattore consentendo di ottenere una produzione di metano apprezzabile e in linea di massima stabile.

CONCLUSIONI

Siero

Analizzando in maggior dettaglio la sperimentazione riguardante il siero considerato, derivante dalla produzione di un formaggio misto ovino-vaccino, uno degli aspetti più promettenti ha riguardato la presenza di biomassa indigena in grado di sviluppare una produzione di idrogeno in linea con gli altri lavori presenti in letteratura e condotti su vari tipi di siero lattiero-caseario. È opportuno osservare che i risultati di cui sopra sono stati ottenuti senza che venisse applicato alcun tipo di pretrattamento per selezionare biomassa idrogenogena ed inibire quella metanigena. Un pretrattamento termico del siero, ad esempio, peggiorerebbe il bilancio energetico del processo.

La scelta del pH ottimale ha rappresentato l'aspetto centrale, e per certi versi problematico, delle prove condotte sul siero.

Prove in batch preliminarmente condotte hanno indicato come pH ottimale il valore 7,5 con produzioni specifiche di 90,9 NI H₂/kg TOC e 45,1 NI H₂/kg SV (De Gioannis et al. 2014).

Successivamente sono state condotte prove in semicontinuo. Contrariamente a quanto atteso, il valore risultato ottimale per le prove in batch non si è rivelato tale nelle prove in semicontinuo.

Con la modalità di gestione semi-continua infatti, a valle di prove condotte a pH 7,5 e 6,5 caratterizzate da variabilità e prestazioni scadenti, solo a pH 5,5 si è riusciti a ottenere un resa di idrogeno rilevante e duratura nel tempo, con medie di 80,8 NI H₂/kg TOC, 38,4 NI H₂/kg SV ed 1,58 NI H₂/l reattore. Quest'ultimo valore è in linea con gli 1,9 NI H₂/l reattore riportati da Venetsaneas, et al. (2009) e con gli 1,5 NI H₂/l reattore riportati da Azbar, et al. (2009a).

Questa differenza tra prove in batch e prove in semi-continuo, evidenzia come anche le modalità di gestione dell'alimentazione del reattore incidano in maniera decisa oltre che sulle rese di produzione di idrogeno anche sulle condizioni operative richieste per ottimizzare le prestazioni.

Infine le prove di metanogenesi, condotte a due valori di HRT, 10 e 15 giorni, hanno dimostrato come a partire dall'effluente del primo stadio sia possibile ottenere una stabile produzione di metano. Le rese medie adottando un HRT di 10 giorni sono state di 660,7 NI CH₄/kg TOC e 383,6 NI CH₄/kg SV alimentanti al secondo stadio (325 NI CH₄/kg SV alimentanti al primo stadio). La produzione rispetto al litro di reattore è stata di 1,99 NI CH₄, superiore rispetto agli 0,33 NI CH₄/l reattore riportati da Venetsaneas et al. (2009) per un secondo stadio operante con HRT= 20 giorni.

Per quanto riguarda le potenzialità applicative su grande scala del processo studiato in laboratorio, allo stato attuale sono molto pochi i casi di digestori reali trattanti il siero anche al solo scopo di

CONCLUSIONI

produrre metano. Le ragioni sono in parte da attribuire alle problematiche legate al substrato (elevato carico organico, tendenza ad acidificare, bassa alcalinità, produzione di metaboliti inibenti), in parte alle varie possibilità di sfruttamento alternativo del siero. Tuttavia i risultati ottenuti sembrano supportare la possibilità che il siero venga preso in considerazione anche come substrato per il recupero di energia da riutilizzare nel ciclo produttivo stesso con cogenerazione elettrica/termica. I pochi digestori reali operanti sono ad onore del vero non solo monostadio, ma anche di grossa taglia; tuttavia, in una regione come la Sardegna, caratterizzata da un elevato numero di piccole aziende casearie sparse su un ampio territorio regionale, avrebbe senso il ricorso a sistemi di volumetria relativamente ridotta da gestire soprattutto in un'ottica di consumo interno. Per quanto riguarda il numero di stadi, i vantaggi in termini energetici della produzione combinata in doppio stadio andrebbero verificati attentamente in quanto a fronte di un ammortamento medio in 5 anni per un impianto monostadio convenzionale, per l'impianto a doppio stadio sia i costi di installazione che i costi di gestione e manutenzione sarebbero sensibilmente superiori.

Frazione organica dei rifiuti solidi

Per quanto riguarda le prove sulla frazione organica dei rifiuti solidi, che hanno caratterizzato la seconda fase di attività, la ricerca è partita dall'analisi approfondita del processo di produzione di idrogeno attraverso test in modalità batch, finalizzati essenzialmente alla definizione del valore ottimale del rapporto F/M.

Prove in batch effettuate in occasione di precedenti progetti di ricerca (Cappai et al. 2014), hanno indicato in 6,5 il valore ottimale di pH, evidenziando, nel complesso, buoni valori di produzione di idrogeno da FORSU (56,7 NI H₂/kg SV), pur in assenza di inoculo specificamente pre-trattato. Sulla base di tali evidenze, nel caso della FORSU l'attività di ottimizzazione si è concentrata dunque sugli effetti del rapporto substrato/inoculo (F/M).

Come inoculo è stato utilizzato un fango aerobico proveniente dalla vasca di ossidazione di un impianto di trattamento delle acque reflue.

Dalle prove in batch è emerso come il rapporto di miscelazione tra substrato ed inoculo influenzi in maniera importante le rese di produzione di idrogeno. Sono stati quattro i rapporti di F/M testati (4; 7; 12 e 18), corrispondenti alle miscele costituite secondo le seguenti percentuali in peso, per la frazione organica dei rifiuti 15%; 25%; 35% e 45% e per il fango aerobico 85%; 75%; 65% e 55%. Per confrontare le prestazioni delle prove, sono state analizzate le produzioni specifiche di idrogeno riferite sia al volume di reattore che all'unità di massa di SV alimentanti. La resa massima, 4,4 NI

CONCLUSIONI

H_2 / l reattore (89,9 NI H_2 /kg SV) è stata ottenuta a partire dalla miscela con F/M 7. In generale, per tutti i valori di F/M adottati la produzione di idrogeno si è attestata in un campo di valori coerente con quanto rinvenibile in letteratura (39-140 NI H_2 /kg SV), pur rimanendo sensibilmente distante dai valori massimi di quest'ultimo.

Una volta identificato il valore ottimale del rapporto F/M, si è deciso di verificare l'applicabilità della produzione combinata di idrogeno e metano con un sistema batch a doppio stadio. Le prestazioni del sistema a doppio stadio sono state confrontate con quelle di un sistema monostadio, gestito sempre ad umido ed in condizioni mesofile, al quale è stata alimentata direttamente la FORSU.

Dal confronto è emerso come nel sistema a doppio stadio la produzione di metano sia stata superiore (354 vs 271 NI CH_4 /kg SV), senza considerare il recupero energetico relativo all'idrogeno prodotto nel primo stadio.

I valori di produzione di metano ottenuti sia con il sistema a doppio stadio che con quello mono stadio sono coerenti con il campo di valori rinvenibile in letteratura, compreso tra 220 e 500 NI CH_4 /kg SV.

La sperimentazione è proseguita passando ad una modalità di gestione in semi-continuo del sistema a doppio stadio. Al sistema è stata inizialmente alimentata una miscela composta per il 45% in peso da FORSU e per il 55% dai fanghi attivi non pre-trattati usati come inoculo.

La produzione di idrogeno si è dimostrata essere sufficientemente stabile e continua, con una produzione giornaliera media di 2,1 NI di H_2 su un periodo di circa 100 giorni. La resa media pari a 31,8 NI H_2 /kg SV alimentati rientra all'interno dell'intervallo di valori rinvenibile in letteratura, compreso tra 14 e 81 NI H_2 / kg SV (De Gioannis et al., 2013) e relativo a prove in semicontinuo per quanto caratterizzate da diverse condizioni operative.

L'assenza di gas metano nel primo stadio ha confermato l'efficace separazione delle due fasi idrogenogenica-acidogena e metanigena a dispetto della mancata adozione di pretrattamento termico o di altra natura dell'inoculo. A ciò ha certamente contribuito l'adozione di un valore opportunamente basso dell'HRT (2 giorni), coerentemente con il fatto che il tempo di duplicazione cellulare è radicalmente diverso tra batteri idrogeno-produttori e batteri metano-produttori.

Le analisi effettuate sull'effluente del reattore idrogenogeno hanno evidenziato l'elevata produzione di acido acetico e butirrico segno del probabile instaurarsi di quello che è considerato il miglior percorso metabolico ai fini della produzione di idrogeno. Tale percorso metabolico, ad opera dei

CONCLUSIONI

batteri del genere *Clostridium*, genera idrogeno a partire dalla ferredossina in forma ridotta, nell'ambito delle reazioni di catabolismo dei carboidrati. Ancorché gli acidi volatili siano il substrato di partenza necessario ad una seconda fase di acetogenesi/metanogenesi sintrofiche, nel caso specifico il contenuto di acidi volatili si è rivelato essere piuttosto elevato (valore medio nell'effluente di 45 g/l). Questo ha impedito di ottenere risultati positivi nel secondo stadio metanigeno, operante in condizioni mesofile e con pH non controllato, quando sono stati adottati valori del HRT pari a 10 giorni, 15 giorni e 20 giorni.

L'adozione di un HRT pari a 25 giorni ha mostrato invece un miglioramento delle prestazioni del reattore, sia in termini di produzione di metano per unità di SV alimentati che in termini di rimozione dei VFAs. Di fatto non si è verificato, a differenza delle prove precedenti, un accumulo di acidi volatili tale da inibire il processo. Ad ulteriore conferma, non si è registrato accumulo di sostanza organica non degradata all'interno del reattore. La scelta di non controllare il pH nel corso delle prove di metanogenesi potrebbe sembrare poco oculata alla luce dell'accumulo di acidi volatili riscontrato; in realtà dal monitoraggio in continuo del pH questo non ha mostrato scostamenti dal range ritenuto quello ottimale per la digestione anaerobica. Per nessuna delle prove infatti il pH è sceso al di sotto del valore di 7,7; ciò fa supporre che gli acidi fossero presenti per lo più in forma dissociata, causando la moria dei microrganismi metanigeni per lisi cellulare.

La produzione media si è attestata su 432 Nl CH₄/kg SV alimentanti al secondo stadio (302,6 Nl CH₄ / kg SV alimentanti in testa al sistema bi-stadio), valore in linea con quella riportata per esempio da Liu et al. (2005) pari a 500 Nl CH₄ /kg SV alimentanti il secondo stadio, ottenuta utilizzando una configurazione a doppio stadio analoga a quella oggetto del presente lavoro ma mantenendo un pH pari a 5,5 nel primo stadio.

In sintesi, il sistema a doppio stadio in oggetto, gestito ad umido, in condizioni mesofile e con controllo del pH limitato al primo stadio è stato caratterizzato, rispetto a 1 kg di SV di FORSU alimentato in testa al sistema, da una rimozione media di SV pari al 30% nel primo stadio e 48% complessiva, nonché da una produzione combinata media di 31,8 Nl H₂ / kg SV e 302,6 Nl CH₄ / kg SV al giorno.

Considerando una densità energetica pari a 8,491 MJ/m³ per l'idrogeno e 20,920 MJ/m³ per il metano, è possibile stimare una produzione combinata di 6,60 MJ per kg di SV alimentati. In tabella 10.1 è riportato un confronto tra le produzioni energetiche ottenute nella presente sperimentazione ed in altre descritte in letteratura.

CONCLUSIONI

Tabella 10.1 Confronto rispetto alla letteratura

Configurazione	Idrogeno prodotto	Rimozione SV nel primo stadio	Rimozione SV complessiva	Metano prodotto	Energia complessiva recuperabile	Riferimento bibliografico
	NI H ₂ / kg SV alimentati al primo stadio			NI CH ₄ / kg SV alimentati al primo stadio	MJ/kg SV alimentati al primo stadio	
Doppio stadio H₂-CH₄	31,8	30%	70%	302,6	6,60	presente sperimentazione
Doppio stadio stadio H₂-CH₄	43	18,70%	86%	406,5	8,87	Liu et al., 2006
Doppio stadio H₂-CH₄	66,7	n.d.	n.d.	417,6	9,30	Cavinato et al., 2012
Doppio stadio CH₄	-	n.d.	n.d.	240	5,02	De Gioannis et al., 2008
Monostadio CH₄	-	-		170 – 320	3,56– 6,69	Saint-Joly et al., 2000

I valori più elevati riportati in tabella, Liu et al., (2006), Cavinato et al., (2012) fanno riferimento ad esperienze condotte con condizioni operative diverse in termini di pH, inoculo, ricircolo.

Il numero esiguo di sperimentazioni riportate nella tabella è in parte dovuto alla difficoltà nell'individuare in letteratura studi che riferiscano i risultati rispetto ai solidi volatili, in maniera compatibile rispetto alla presente sperimentazione. In ogni caso dall'analisi dei dati emerge come la quantità di energia potenzialmente ottenibile da un sistema doppio stadio idrogenogeno/metanigeno sia maggiore rispetto a quella ottenibile sia con un processo monostadio che con un doppio stadio, finalizzato alla sola produzione di metano.

Va però osservato come l'energia complessivamente prodotta con la configurazione studiata nella presente sperimentazione è inferiore a quella riportata in altre esperienze simili. Questo tiene conto anche di una produzione di idrogeno inferiore in quanto ottenuta senza effettuare alcun pre-trattamento termico della biomassa e, quindi, senza nessuna selezione di biomassa idrogenogena specifica. Nel complesso la sperimentazione condotta, ha dimostrato come un processo di digestione anaerobica condotta in doppio stadio, finalizzata alla produzione di idrogeno e metano, per il trattamento della FORSU, sia una soluzione che merita di essere ulteriormente approfondita, ad esempio applicando il processo ad un rifiuto reale caratterizzato da variabilità della composizione.

CONCLUSIONI

A completamento della sperimentazione il digestato derivante dalle prove in semi-continuo è stato sottoposto a compostaggio, previa riduzione del contenuto d'acqua e miscelazione con uno strutturante. Il prodotto ottenibile dal processo di compostaggio applicato alla frazione solida del digestato, è classificato dalla normativa italiana vigente (D.lgs. 75/2010) come “ammendante compostato misto”. Nel confronto tra i parametri della presente sperimentazione e i limiti di legge imposti dall'allegato 2 del decreto, vanno tenuti in considerazione principalmente due fattori; in primo luogo la semplicità impiantistica adottata, unita agli esigui volumi trattati, non ha permesso di avere un completo controllo del processo, inoltre va specificato come la comune pratica industriale preveda sì il compostaggio del digestato ma solamente miscelato con altro materiale quali sfalci verdi e/o FORSU non trattata.

Ad ogni modo il prodotto finale si è dimostrato essere stabile ($BOD_4 = 2 \text{ mg O}_2/\text{l}$) e tale da non presentare problemi di fitotossicità eclatanti; ciò nonostante l'indice di germinazione finale del 50% non rispetta il limite normativo minimo (60%). Il pH è risultato elevato già per il digestato e si è mantenuto su livelli nettamente superiori al limite massimo di legge pari a 8,5. Si dovrà quindi valutare ulteriormente questo aspetto con l'aggiunta, come detto, di co-substrati al processo di compostaggio in grado di mantenere il pH all'interno del range ammissibile.

Nessun problema si ha riguardo la presenza di corpi estranei, sia di natura plastica che inerti, per via della totale assenza di impurità per la FORSU sintetica. Anche l'umidità rilevata per il prodotto finale (47,5%) rispetta il limite massimo del 50% previsto dalla normativa.

10.3 Sviluppi futuri

I risultati ottenuti in termini di rese specifiche di idrogeno e metano dai due substrati considerati concorrono ad un quadro generale che sollecita l'approfondimento delle potenzialità del processo combinato studiato.

Dei due stadi, quello sul quale è necessario concentrare ulteriori sforzi finalizzati alla miglior comprensione dei processi coinvolti ed alla ottimizzazione delle rese è, evidentemente e comprensibilmente, il primo idrogenogeno.

Nello specifico, a valle dell'attività condotta lo scrivente propone i seguenti punti di riflessione:

- Esecuzione di prove in semicontinuo sul substrato FORSU variando il rapporto F/M in alimentazione al primo stadio.

CONCLUSIONI

- Quantificazione dei pro e dei contro legati all'applicazione di pretrattamenti dell'inoculo volti ad ottimizzare le prestazioni del primo stadio, nonché dell'adozione di condizioni termofile.
- Esecuzione di caratterizzazioni microbiologiche in grado di avvalorare le scelte effettuate sull'inoculo e di supportare lo sviluppo di soluzioni volte ad inibire lo sviluppo di percorsi metabolici indesiderati.
- Studio di pretrattamenti dei substrati (ultrasuoni, condizionamento acido o basico, ecc.), al fine di favorire l'idrolisi della sostanza più complessa, con benefici sia in termini di rese di idrogeno che di bio-stabilizzazione.
- Modifiche dell'attrezzatura utilizzata volte ad automatizzare alcune fasi del processo condotto su scala di laboratorio (es. captazione e rilevazione in continuo del gas prodotto; monitoraggio in continuo del volume di rifiuto nel reattore).
- Applicazione del processo a una FORSU reale e, con riferimento ad entrambi i substrati considerati, in reattori a scala pilota.

BIBLIOGRAFIA

SITI WEB (statistiche; normativa; impianti)

- BIOGAS CHANNEL (<http://www.biogaschannel.com>)
- ISPRA: Rapporto rifiuti urbani edizione 2014 (www.isprambiente.gov.it)
- EUROSTAT Waste database (<http://ec.europa.eu/eurostat>)
- C.I.C. - Consorzio Italiano Compostatori Rapporto FORSU 2014 (<http://www.compost.it>)
- R.A.S. Rapporto sulla gestione dei rifiuti urbani in Sardegna Anno 2012 (<http://www.sardegnaambiente.it>)
- TESTATA GIORNALISTICA ONLINE RINNOVABILI.IT (<http://www.rinnovabili.it>)
- ISTAT statistiche latte e lattiero caseari (<http://agri.istat.it>)
- PORTALE ECOAGE - ECOLOGIA E AMBIENTE (<http://www.ecoage.it>)
- ONLUS - ENERGO CLUB (<http://www.energoclub.it>)
- ENEA (<http://www.enea.it>)
- PORTALE SULL'ENERGIA MINIWATT.IT (<http://www.miniwatt.it>)
- RIVISTA GIURIDICA LEXAMBIENTE.ORG (<http://www.lexambiente.org>)
- PORTALE NORMATIVA VIGENTE NORMATTIVA.IT (<http://www.normattiva.it>)
- HELMUT KAISER CONSULTANCY (<http://www.hkc22.com/biogas.html>)
- NEDO: Fermentatore H₂+CH₄ Giappone (<http://www.biomass-asia-workshop.jp/biomassws/01workshop/material/No24-JBA.pdf>)
- ETRA Spa (<http://www.etraspa.it/webpages/6news/download/presentazioni/franz.pdf>)
- DIGESTORE GreenWhey Energy (<http://www.waste-management-world.com/articles/2013/02/3mw-anaerobic-digestion-food-waste-to-biogas-plant-for-wisconsin.html>)
(<http://gizmodo.com/wastewater-from-cheese-is-generating-electricity-in-wis-1512047383>)
(<http://www.americanbiogascouncil.org/projectProfiles/turtleLakeWI.pdf>)
- Eurotec WTT: digestore siero (<http://www.clal.it/?section=tech&on=digestore-eurotec>)
- CARBON DIOXIDE SEQUESTRATION (http://cordis.europa.eu/result/rcn/87194_it.html)
- Progetto siero Eternit (<http://www.chemicalcenter.it/wp-content/uploads/2013/10/chemical-articolo.pdf>)
- Progetto Life+ WheyPack (http://ec.europa.eu/environment/life/project/Projects/index.cfm?fuseaction=search.dspPage&nproj_id=5508&docType=pdf)

PUBBLICAZIONI

- Alibardi, L., Favaro, L., Lavagnolo M.C., Raga, R., Basaglia, M., Casella, S., Cossu, R., (2011).
Does inoculum really affect bio-hydrogen production from MSW?.
In: Proc. Sardinia 2011, Thirteenth International Waste Management and Landfill Symposium, S. Margherita di Pula (Cagliari, IT), 3-7 October 2011 (on CD ROM).
- Alibardi, L., Lavagnolo M.C., Boscolo Bomba, A., Cossu, R., (2010).
Biological hydrogen production from single fractions of organic waste.

BIBLIOGRAFIA

- In: Proc. Venice 2010, Third International Symposium on Energy from Biomass and Waste, Venice (IT), 8-11 November 2010 (on CD ROM).*
- Alibardi L., Cossu R., (2015).
Composition variability of the organic fraction of municipal solid waste and effects on hydrogen and methane production potentials.
Waste Management Volume 36, Pages 147–155
 - Angenent L.T., Karim K., Al-Dahhan M.H., Wrenn B.A., Domínguez-Espinosa R. (2004)
Production of bioenergy and biochemicals from industrial and agricultural wastewater.
Trends Biotechnol. 22, 477–485.
 - Azbar N., Dokgöz F. T., Keskin T., Korkmaz K. S., Syedet H. (2009a.)
Continuous fermentative hydrogen production from cheese whey wastewater under thermophilic anaerobic conditions.
International Journal of Hydrogen Energy Volume 34, Issue 17, Pages 7441–7447
 - Azbar N., Dokgöz F. T., Keskin T., Eltem R., Korkmaz K. S., Gezgin Y., Akbal Z., Öncel S., Dalaya M. C., Gönen Ç., Tutuka F. (2009b).
Comparative evaluation of bio-hydrogen production from cheese whey wastewater under thermophilic and mesophilic anaerobic conditions.
International Journal of Green Energy Volume 6, Issue 2
 - Benemann, J. 1996.
Hydrogen Biotechnology: Progress and Prospects
Nature Biotechnology 14, 1101 - 1103
 - Bernal, et al., 1992.
A comparative study of the thermophilic bio-methanisation of putrescible organic wastes
 - Bernal, M. P. ; Paredes, C. ; Sánchez-Monedero, M. A. ; Cegarra, J. (1998).
Maturity and stability parameters of composts prepared with a wide range of organic waste.
Bioresource Technology 63, 91-99.
 - Bolzonella, D., Pavan, P., Mace, S., Cecchi, F., (2006).
Dry anaerobic digestion of differently sorted organic municipal solid waste: a full-scale experience.
Water Sci Technol 53, 23–32.
 - Boone D.R. (1982);
“Terminal reactions in the anaerobic digestion of animal waste.”;
Appl. and Environ. Microbiol. n° 43:57-64.
 - Boulanger A., Pineta E., Bouixc M., Boucheza T., Mansourb A.A. (2012)
Effect of inoculum to substrate ratio (I/S) on municipal solid waste anaerobic degradation kinetics and potential
Waste Management Volume 32, Issue 12, Pages 2258–2265
 - Cappai G., De Gioannis G., Friargiu M., Massi E., Muntoni A., Poletini A., Pomi R., Spiga D. (2014).
An experimental study on fermentative H₂ production from food waste as affected by pH.
Waste Management Volume 34, Issue 8, Pages 1510–1519
 - Cavinato C., Guliano A., Bolzonella D., Pavan P., Cecchi F. (2012).
Bio-hythane production from food waste by dark fermentation coupled with anaerobic digestion process: A long-term pilot scale experience.
International Journal of Hydrogen Energy, vol. 37, pp. 11549-11555

BIBLIOGRAFIA

- Chu C., Li Y., Xu K., Ebie Y., Inamori Y., Kong H. (2008).
A pH- and temperature-phased two-stage process for hydrogen and methane production from food waste.
International Journal of Hydrogen Energy, vol. 33, no. 18, pp. 4739-4746, 2008
- Ciavatta C., Govi M., Simonia A., Sequi P. (2003).
Evaluation of heavy metals during stabilization of organic matter in compost produced with municipal solid wastes.
Bioresource Technology Volume 43, Issue 2, Pages 147–153
- Cossu R. (2009)
From triangles to cycles.
Waste Management Volume 29, Issue 12, Pages 2915–2917
- Davila-Vazquez G., Alatrisme-Mondragón F., León-Rodríguez A., Razo-Flores E. (2008).
Fermentative hydrogen production in batch experiments using lactose, cheese whey and glucose: influence of initial substrate concentration and pH.
International Journal of Hydrogen Energy Volume 33, Issue 19, Pages 4989–4997
- Davila-Vazquez G., Cota-navarro C. B., Rosales-Colunga L.M., León-Rodríguez A., Razo-Flores E. (2009).
Continuous biohydrogen production using cheese whey: improving the hydrogen production rate.
International Journal of Hydrogen Energy Volume 34, Issue 10, Pages 4296–4304
- De Baere. (1999).
Anaerobic digestion of solid waste: state-of-the art.
Water Science and technology. 2000;41(3):283-90.
- De Baere, L., (2003).
State-of-the-art of anaerobic digestion of municipal solid waste.
Proc. Sardinia 2003, Ninth International Waste Management and Landfill Symposium, S. Margherita di Pula, Cagliari, Italy; 6 - 10 October 2003 (on CD ROM).
- De Gioannis G., Friargiu M., Massi E., Muntoni A., Poletini A., Pomi R., Spiga D. (2014).
Biohydrogen production from dark fermentation of cheese whey: influence of pH.
International Journal of Hydrogen Energy Volume 39, Issue 36, Pages 20930–20941
- Dong, L., Zhenhong, Y., Yongming, S., Longlong, M., (2011).
Anaerobic fermentative co-production of hydrogen and methane from an organic fraction of municipal solid waste.
Energ Source Part A 33, 575–585.
- Edelman W., Joss A., Engeli H. (1999).
Two-step anaerobic digestion of organic solid wastes.
II° International symposium Anaerobic digestion solid waste Barcelona.
- Fang HHP, Liu H. (2002).
Effect of pH on hydrogen production from glucose by a mixed culture.
Bioresour Technol 2002;82:87–93.
- Farneti A., Cozzolino C., Bolzonella D., Innocenti L., Cecchi L. (1999).
Semi-dry anaerobic digestion of OFMSW: the new full-scale plant of Verona (Italy).
II° International symposium Anaerobic digestion solid waste Barcelona.
- Ferchichi M., Crabbe E., Gil G.H., Hintz W., Almadidy A. (2005).

BIBLIOGRAFIA

- Influence of initial pH on hydrogen production from cheese whey.
Journal of Biotechnology. 120(4):402-9
- Fynn G., Syafila M. (1990);
“Hydrogen regulation of acetogenesis from glucose by freely suspended and immobilized acidogenic cells in continuous culture.”;
Biotechnology Letters 12, 621-626.
 - Galvez-Sola , L., Morales , J., Mayoral , A. M., Marhuenda-Egea , F. C., Martinez-Sabater , E., Perez-Murcia , M. D., Bustamente , M. A., Paredes , C., Moral , R. (2010).
Estimation of phosphorus content and dynamics during composting: Use of near infrared spectroscopy.
Chemosphere 78, 13-21.
 - García , C. ; Hernández , T. ; Costa , F. (1990)
The Influence of Composting and Maturation Processes on the Heavy-Metal Extractability from Some Organic Wastes.
Biological Wastes 31, 291-301.
 - Gómez X., Cuetos M.J., Prieto J., Morán A. (2009)
Bio-hydrogen production from waste fermentation: Mixing and static conditions.
Renewable Energy, 2009, vol. 34, issue 4, pages 970-975
 - Guo, X.M., Trably, E., Latrille, E., Carrère, H., Steyer, J.P., (2010).
Hydrogen production from agricultural waste by dark fermentation: A review.
Int. J. Hydrogen Energ. 35, 10660-10673.
 - Han, S.K., Shin, H.S., 2004.
Performance of an innovative two-stage process converting food waste to hydrogen and methane.
J. Air Waste Manage. 45, 242-249.
 - Inanc B., Matsui S., Ide S. (1996);
“Propionic acid accumulation and controlling factors in anaerobic treatment of carbohydrate: effects of H₂ and pH.”;
Water Science Technology n° 34:317-325.
 - Karagiannidis, A., Perkoulidis, G., (2009).
A multi-criteria ranking of different technologies for the anaerobic digestion for energy recovery of the organic fraction of municipal solid wastes.
Bioresource Technol 100, 2355-2360.
 - Kavacic B., Topaloglu B. (2010).
Biogas production from co-digestion of a mixture of cheese whey and dairy manure.
Biomass and Bioenergy Volume 34, Issue 9, Pages 1321–1329
 - Keener H. M., Hansen R. C., Marugg C. (1993).
Optimizing the efficiency of the composting process.
Science and engineering of composting.
 - Khanal, S. K., Chen, W.H., Li, L., Sung, S., (2004).
Biological hydrogen production: effect of pH and intermediate products.
Int. J. Hydrogen Energ. 29, 1123-1131.
 - Kim S., Hwang M. H., Jang J. N., Hyun H. S., Lee S.T. (2004).
Effect of low pH on the activity of hydrogen utilizing methanogen in bio-hydrogen process.

BIBLIOGRAFIA

- International Journal of Hydrogen Energy* Volume 29, Issue 11, Pages 1133–1140
- Kim, S.H., Han, S.K., Shin, H.S., (2004a).
Feasibility of biohydrogen production by anaerobic co-digestion of food waste and sewage sludge.
Int. J. Hydrogen Energ. 29, 1607-1616.
 - Kim D.H., Kim S.H., Kim H.W., Kim M.S., Shin H.S. (2011a).
Sewage sludge addition to food waste synergistically enhances hydrogen fermentation performance.
Bioresource Technology Volume 102, Issue 18, Pages 8501–8506
 - Kim, D.H., Kim, S.H., Jung, K.W., Kim, M.S., Shin, H.S., (2011b).
Effect of initial pH independent of operational pH on hydrogen fermentation of food waste.
Bioresource Technol. 102, 8646-8652.
 - Ko , Han J. ; Kim , Ki Y. ; Kim , Hyeon T. ; Kim , Chi N. ; Umeda , M. (2008).
Evaluation of maturity parameters and heavy metal contents in composts made from animal manure.
Waste Management 28, 813-820.
 - Kobayashi T., Xu K.; Li Y.; Inamori Y. (2012).
Evaluation of hydrogen and methane production from municipal solid wastes with different compositions of fat, protein, cellulosic materials and the other carbohydrates.
International Journal of Hydrogen Energy Volume 37, Issue 20, Pages 15711–15718
 - Komilis, Dimitrios P., Tziouvaras , Ioannis S. (2009).
A statistical analysis to assess the maturity and stability of six composts.
Waste Management 29, 1504-1513.
 - Lazzari , L. ; Sperti , L. ; Bertin , P. ; Pavoni , B. (2000)
Correlation between inorganic (heavy metals) and organic (PCBs and PAHs) micropollutant concentrations during sewage sludge composting processes.
Chemosphere 41, 427-435.
 - Lay, J.J., Fan, K.S., Chang, J., Ku, C.H., (2003).
Influence of chemical nature of organic wastes on their conversion to hydrogen by heat-shock digested sludge.
Int. J. Hydrogen Energ. 28, 1361-1367.
 - Lee, D.Y., Ebie, Y., Xu, K.Q., Li, Y.Y., Inamori, Y., 2010b.
Continuous H₂ and CH₄ production from high-solid food waste in the two-stage thermophilic fermentation process with the recirculation of digester sludge.
Bioresource Technol 101, S42–S47.
 - Li, C., Fang, H.H.P., (2007).
Fermentative hydrogen production from wastewater and solid wastes by mixed cultures.
Environ. Sci. Technol. 37, 1-39.
 - Li, S.L., Kuo, S.C., Lin, J.S., Lee, Z.K., Wang, Y.H., Cheng, S.S., (2008).
Process performance evaluation of intermittent-continuous stirred tank reactor for anaerobic hydrogen fermentation with kitchen waste.
Int. J. Hydrogen Energ. 33, 1522-1531.
 - Lin Y., Wu S., Wang D., (2013).
Hydrogen-methane production from pulp & paper sludge and food waste by mesophilic-thermophilic anaerobic co-digestion.
International Journal of Hydrogen Energy Volume 38, Issue 35, Pages 15055–15062
 - Liu D., Liu D. Zeng R.J., Angelidaki I. (2006).
Hydrogen and methane production from household solid waste in the two-stage fermentation process.

BIBLIOGRAFIA

- Water Research Volume 40, Issue 11, Pages 2230–2236*
- Liu X., Li R., Ji M., Han L. (2013).
Hydrogen and methane production by co-digestion of waste activated sludge and food waste in the two-stage fermentation process: substrate conversion and energy yield.
Bioresource technology 146: pag 317-23
 - Madokoro, T., Ueno, M., Moro, M., Yamamoto, T. and Shibata, T. (1999).
Anaerobic digestion system with micro-filtration membrane for kitchen refuse.
II° International symposium Anaerobic digestion solid waste Barcelona.
 - Mata-Alvarez, J. (ed.), (2003).
Biomethanization of the organic fraction of municipal solid wastes.
IWA Publishing, London, UK.
 - Mata-Alvarez, J., Mace, S., Llabres, P., (2000).
Anaerobic digestion of organic solid wastes. An overview of research achievements and perspectives.
Bioresource Technol 74, 3–16.
 - Mu, Y., Wang, G., Yu, H.-Q., (2006).
Response surface methodological analysis on biohydrogen production by enriched anaerobic cultures.
Enzyme Microb. Tech. 38, 905–913.
 - Natchao C., Sirisukpoka U., Pisutpaisal N. (2013).
Production of hydrogen and methane by one and two stage fermentation of food waste.
International Journal of Hydrogen Energy Volume 38, Issue 35, Pages 15764–15769
 - Nazlina, H.M.Y., Nor' Aini, A.R., Hasfalina, C.M., Mohd, Z.M.Y., Mohd, A.H., (2011).
Microbial characterization of hydrogen-producing bacteria in fermented food waste at different pH values.
Int. J. Hydrogen Energ. 36, 9571–9580
 - Okamoto, M., Miyahara, T., Mizuno, O., Noike, T., (2000).
The relative effectiveness of pH control and heat treatment for enhancing biohydrogen gas production.
Water Science and Technology, 41, 25-32.
 - Pan J., Zhang R., El-Mashad H.M., Sun H., Ying Y. (2008).
Effect of food to microorganism ratio on biohydrogen production from food waste via anaerobic fermentation.
International Journal of Hydrogen Energy Volume 33, Issue 23, Pages 6968–6975
 - Pavan P., Battistoni P., Cecchi F., Mata- Alvarez J. (1999).
Two-phase anaerobic digestion of source-sorted OFMSW: performance and kinetic study.
Water Science and Technology. 41(3):111-8.
 - Perna V., Castello E., Wenzel J., Zampol C., Fontes Lima D.M., Borzacconi L., Varesche M.B., Zaiat M., Etchebeherea E. (2013).
Hydrogen production in an upflow anaerobic packed bed reactor used to treat cheese whey.
International Journal of Hydrogen Energy Volume 38, Issue 1, Pages 54–62
 - Pohland, F. G., Hall E.R., Hulshoff L.W., Lettinga G., Malina J. F. (1992).
Anaerobic treatment: Fundamental concept, application, and new horizons.
Water quality management library
 - Raposo F., De la Rubia M.A., Fernandez-Cegri., Borja R. (2012).

BIBLIOGRAFIA

- Anaerobic digestion of solid organic substrates in batch mode: An overview....
Renewable and Sustainable Energy Reviews Volume 16, Issue 1, Pages 861–877
- Rechtenbach, D., Meyer, M., Stegmann R., (2008).
(Dis-)continuous production of biohydrogen and biomethane from raw and waste materials by fermentation.
Proc. Venice 2008, Second International Symposium on Energy from Biomass and Waste, 17 - 20 November 2008, Venice (Italy).
 - Rechtenbach, D., Stegmann, R. (2009).
Combined bio-hydrogen and methane production.
Proc. Sardinia 2009 Twelfth International Waste Management and Landfill Symposium, 5-9 October 2009, S. Margherita di Pula (Italy).
 - Sanders WT, Geerink M, Zeeman G, Lettinga G. (2000).
Anaerobic hydrolysis kinetics of particulate substrates.
Water Science and Technology;41(3):17-24
 - Scherer P., Vollmer G.-R., Fakhouri T. and Martensen S. (1999).
Development of a methanogenic process to degrade exhaustively municipal 'residual refuse' (MRR) and 'grey waste' under thermophilic and hyperthermophilic conditions.
Water Science and Technology, 41(3):83-91
 - Shin H., Kim S., and Paik B. (2003).
Characteristics of hydrogen production from food waste and waste activated sludge.
Journal of Water and Environment Technology, Vol.1, No.2, 2003
 - Shin, H.S., Youn, J.H., (2005).
Conversion of food waste into hydrogen by thermophilic acidogenesis.
Biodegradation 16, 33–44.
 - Siegrist H., Renggli D., Gujer W. (1993).
Mathematical modelling of anaerobic mesophilic sewage sludge treatment.
Water Science and Technology Vol 27 No 2 pp 25–36
 - Spendlin, H.-H., Stegmann, R. 1988.
Anaerobic fermentation of the vegetable, fruit, and yard waste.
International Solid Waste Conference, Copenhagen, Sept 11–16, 1988, vol. 2, pp. 25–31.
 - Stamatelatos K., Antonopoulou G., Tremouli A., Lyberatos G. (2011).
Production of gaseous biofuels and electricity from cheese whey.
Symposium on "New Frontiers in Chemical & Biochemical Engineering" Thessaloniki
 - Tasdemirci E., Kaplan Ö., Yiğit K.S.
Experimental investigation of biomethane production from cheese whey in one and two staged digester.
Current Opinion in Biotechnology, Volume 24, Supplement 1, July 2013, Page S45
 - Teli A., Ficara E., Malpei F. (2014).
Bio-Hydrogen Production from Cheese Whey by Dark Fermentation
Chemical engineering transactions. Vol 37 - 613-618
 - Tiquia S.M. (2010).
Reduction of compost phytotoxicity during the process of decomposition.
Chemosphere 79, 506-512.
 - Tomiyama M. (2007).
H₂ Production by Dark Fermentation from Food Wastes.

BIBLIOGRAFIA

- Bioenergy - I: From Concept to Commercial Processes*
- Traoré O., Sinaj S., Frossard E., Van De Kerkhove J. M. (1999)
Effect of composting time on phosphate exchangeability.
Nutrient Cycling in Agroecosystems 55, 123-131.
 - Ueno, Y., Fukui, H., Goto, M., (2007).
Operation of a two-stage fermentation process producing hydrogen and methane from organic waste.
Environ SciTechnol 41, 14131419.
 - Valdez–Vazquez I., Rios-Leal E., Esparza-Garcia F., Cecchi F., Poggi-Varaldo H.M. (2005).
Semi-continuous solid substrate anaerobic reactors for H₂ production from organic waste: Mesophilic versus thermophilic regime.
International Journal of Hydrogen Energy Volume 30, Issues 13–14, Pages 1383–1391
 - Venetsaneas N., Antonopoulou G., Stamatelatos K., Kornaros M., Lyberatos G. (2009).
Using cheese whey for hydrogen and methane generation in a two-stage continuous process with alternative pH controlling approaches.
Bioresource Technology Volume 100, Issue 15, Pages 3713–3717
 - Wang, X., Zhao, Y.C., (2009).
A bench scale study of fermentative hydrogen and methane production from food waste in integrated two-stage process.
Int. J. Hydrogen Energ. 34, 245-254.
 - Weiland, P. 1992.
One- and two-step anaerobic digestion of solid agroindustrial residues.
Water Science and Technology Vol 27 No 2 pp 145–151
 - Yu, H., Zhu, Z., Hu, W., Zhang, H., (2002).
Hydrogen production from rice winery wastewater in an upflow anaerobic reactor by using mixed anaerobic cultures.
Int. J. Hydrogen Energ. 27, 1359–1365.
 - Zeng, Guang Ming, Huang D. L., Huang G., Hu T.J., Jiang X., Yun, Feng C. L., Chen Y. N., Tang L., Liu H.L. (2007).
Composting of lead-contaminated solid waste with inocula of white-rot fungus.
Bioresource Technology 98, 320-326.
 - Zhu, H., Parker, W., Basnar, R., Proracki, A., Falletta, P., Béland, M., Seto, P., (2008).
Biohydrogen production by anaerobic co-digestion of municipal food waste and sewage sludges.
Int. J. Hydrogen Energ. 33, 3651-3659.
 - Zhu H., Parker W., Conidi D., Basnar R., Seto P. (2011)
Eliminating methanogenic activity in hydrogen reactor to improve biogas production in a two-stage anaerobic digestion process co-digesting municipal food waste and sewage sludge.
Bioresource Technology 102(14):7086-92