

INTRODUZIONE

L'Italia, essendo sprovvista di consistenti riserve di combustibili fossili, importa la quasi totalità delle materie prime utilizzate per la produzione energetica; più specificamente figura, a livello mondiale, come il quarto importatore di gas naturale (IEA 2008, BP Statistical Review of World) e dipende dall'estero per circa l'84% del proprio fabbisogno di energia elettrica, con una inevitabile instabilità nel settore produttivo, che è soggetto alle oscillazioni del costo dei combustibili fossili (petrolio e gas naturale).

Le centrali termoelettriche italiane sono alimentate principalmente da gas naturale (il 65,2% del totale termoelettrico), carbone (16,6%) e derivati petroliferi (8,6%) (Terna 2007). Per ridurre la dipendenza del nostro paese dalle risorse energetiche importate sono state avanzate diverse ipotesi, tra cui quella di installare delle centrali nucleari con la finalità di ampliare il mix energetico. Tuttavia, anche l'introduzione di una nuova fonte come l'uranio, da affiancare a metano, carbone, petrolio non risolverebbe il problema dell'approvvigionamento che avverrebbe comunque dall'estero. L'unica modalità di generazione dell'energia che può realmente considerarsi "interna" è quella che fa affidamento sulle fonti rinnovabili.

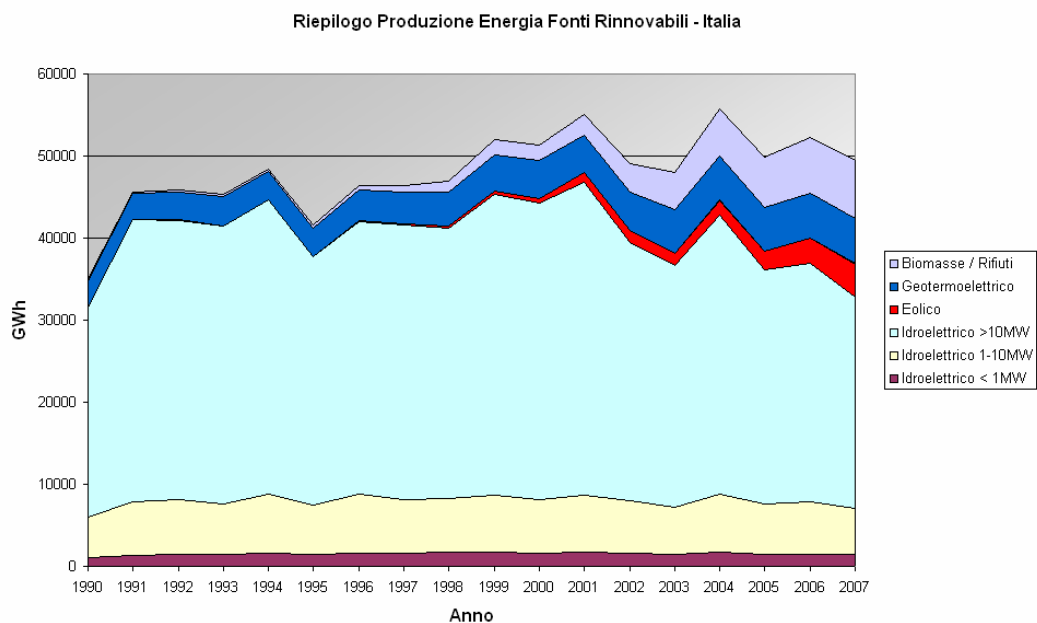


Figura 1 Produzione di energia elettrica da fonti rinnovabili in Italia. Elaborazione da dati pubblicati da GSE/Terna

L'Italia è il quarto produttore di elettricità da fonti rinnovabili nell'UE-15 (GSE 2007), con 49,4 TWh prodotti nel 2006. Tuttavia solo il 14,5% del fabbisogno totale di energia è prodotto da fonti rinnovabili, soprattutto da fonte idroelettrica (Figura 1), un dato rilevante ma comunque lontano dal

22% da conseguire entro il 2010, come stabilito dagli obiettivi comunitari. Le fonti energetiche di tipo "classico", la geotermia e soprattutto l'idroelettrico, sono state quasi completamente sfruttate ove ritenuto conveniente, mentre è prevista una forte crescita per eolico, solare e biomasse (Figura 2), che attualmente sono ancora lontane dal fornire contributi apprezzabili al fabbisogno energetico.

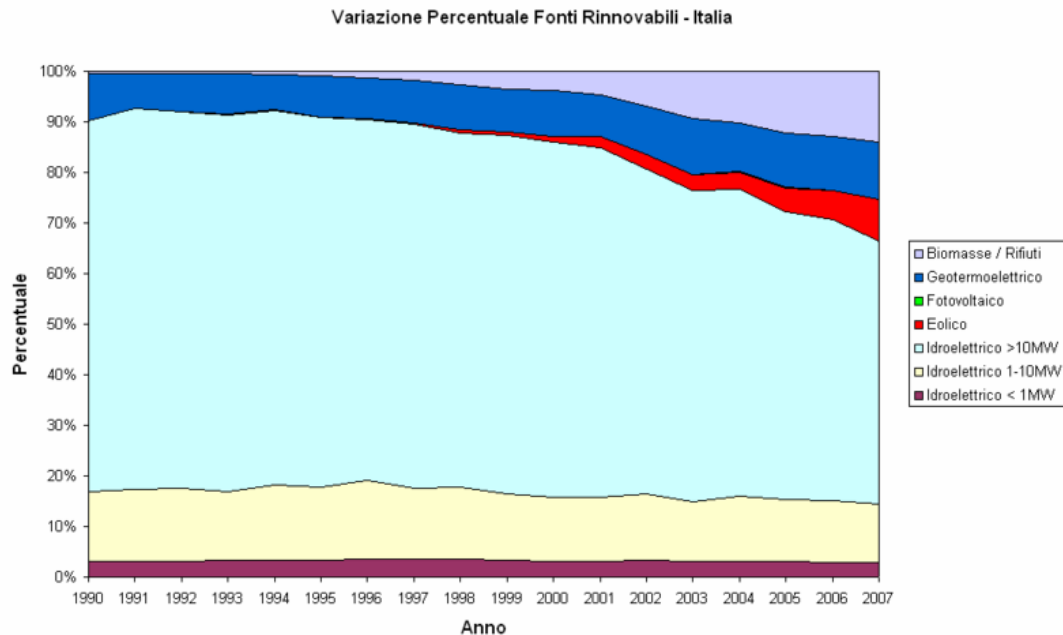


Figura 2 Variazioni percentuali fonti di energia rinnovabile in Italia. Elaborazione da dati pubblicati da GSE / Terna

Sicuramente, tra tutte le fonti rinnovabili, quelle che in Italia hanno un maggior potenziale di sviluppo sono senza alcun dubbio le biomasse ed il fotovoltaico.

Con il termine biomassa si definisce una varietà di materiali di natura estremamente eterogenea; più precisamente, la biomassa è definita, secondo il D.lgs N.387 del dicembre 2003, come “la parte biodegradabile dei prodotti, rifiuti e residui provenienti dall’agricoltura (comprendente sostanze vegetali ed animali) e dalla silvicoltura e dalle industrie connesse, nonché la parte biodegradabile dei rifiuti industriali ed urbani”.

Rappresenta una forma di accumulo dell’energia solare: mediante il processo di fotosintesi, infatti, i vegetali sono in grado di convertire l’energia radiante in energia chimica e stoccarla sotto forma di molecole complesse, ad alto contenuto energetico. La biomassa è considerata una risorsa rinnovabile ed inesauribile, se opportunamente utilizzata, ovvero se il ritmo di impiego non superi la capacità di rigenerazione. Inoltre, è una fonte energetica considerata neutrale dal punto di vista delle emissioni di gas a effetto serra: la quantità di emissioni di CO₂ a seguito della combustione della stessa è pari a quella assorbita dalla pianta e rientra pertanto nel bilancio del ciclo naturale; al contrario, durante la combustione dei prodotti petroliferi, si libera nell’atmosfera l’anidride

carbonica immagazzinata nei tessuti vegetali miliardi di anni fa, con un riflesso immediato sull'aumento della concentrazione di gas serra e di altri inquinanti quali ad esempio gli ossidi di azoto e di zolfo, polveri, ecc. Per questo motivo l'impiego a fini energetici delle biomasse è considerata una delle priorità di sviluppo delle politiche energetiche ed ambientali in ambito internazionale.

Prescindendo dal processo di conversione energetica (utilizzo diretto o trasformazione in un combustibile solido, liquido o gassoso), le tipologie di biomassa possono essere classificate in base alla provenienza nei seguenti settori:

- comparto agricolo: residui colturali provenienti dall'attività agricola e dalle colture dedicate di specie lignocellulosiche, piante oleaginose per l'estrazione di oli e la loro trasformazione in biodiesel, piante alcoligene per la produzione di bioetanolo;
- comparto zootecnico: reflui zootecnici per la produzione di biogas;
- comparto industriale: residui provenienti dalle industrie del legno e dall'industria della carta, residui dell'industria agro-alimentare;
- rifiuti urbani: residui delle operazioni di manutenzione del verde pubblico e frazione umida di rifiuti solidi urbani.

Dal punto di vista dell'utilizzazione a fini energetici, i processi di trasformazione della biomassa possono essere raggruppati in due diverse categorie: processi di conversione termochimica e processi di conversione biochimica. I primi convertono l'energia chimica in calore tramite combustione e sono utilizzati per produrre calore per il riscaldamento domestico civile, industriale o per la generazione di vapore per produrre forza motrice o energia elettrica (combustione diretta, carbonizzazione, pirolisi, gassificazione); i secondi permettono di ricavare energia attraverso reazioni chimiche dovute alla presenza di organismi viventi che si sviluppano nella biomassa mantenuta in particolari condizioni (ITABIA 2004).

La scelta verso uno dei due processi di valorizzazione è guidata fondamentalmente dal rapporto carbonio/azoto (C/N) e dal tenore di umidità alla raccolta: quando il rapporto C/N è inferiore a 30 e il contenuto di umidità supera il 30% si utilizzano generalmente processi biochimici (fermentazione alcolica, digestione anaerobica), in caso contrario sono più idonei processi termochimici.

È importante sottolineare che l'impiego a fini energetici della biomasse generalmente si accompagna a ulteriori benefici ambientali connessi alla realizzazione di una filiera di produzione e impiego che dispiega i suoi effetti positivi anche sui comparti di provenienza della materia prima (ad esempio lo sfruttamento delle biomasse dedicate contribuisce all'economia delle zone rurali) o

sulle componenti ambientali correlate (ad esempio la produzione di biomasse da colture dedicate può contribuire al miglioramento della qualità dei suoli).

Per quanto concerne le biomasse forestali, una corretta gestione del bosco garantisce il mantenimento delle principali funzioni di questo ecosistema quali ad esempio la protezione da rischi idrogeologici. Le operazioni di esbosco, quali il diradamento delle fustaie o il taglio delle formazioni boschive a ceduo, possono inoltre contribuire alla riduzione del rischio di eventi dannosi per l'ecosistema forestale quali ad esempio gli incendi boschivi (APAT, 2003). Anche lo sviluppo di colture dedicate, cosiddette energy crops, può presentare risvolti positivi, contribuendo alla conservazione del suolo e alla riduzione dei fenomeni di erosione superficiale di terreni marginali a rischio desertificazione. Non secondario è il ruolo economico che queste colture possono svolgere per il mondo agricolo, come una nuova opportunità di reddito (ITABIA 1999). Lo sfruttamento dei prodotti della digestione anaerobica orientata all'ottenimento di una fonte energetica rinnovabile (il biogas) e, più in generale, volta a garantire la corretta gestione agronomica dei liquami zootecnici rappresenta un'opportunità di rilievo. L'impatto ambientale dello spandimento dei reflui provenienti dagli allevamenti zootecnici intensivi negli anni si è accentuato in relazione alla maggiore concentrazione degli allevamenti e al modificato uso del suolo (Piccinini S. 2000). Il processo di digestione anaerobica favorisce la stabilizzazione dei liquami, abbattendo il contenuto di sostanza organica ed inoltre riduce la presenza di patogeni e di sostanze fitotossiche, con un volume di fanghi prodotti dal 50% al 75% minore rispetto a quanto prodotto con un trattamento aerobico. Il materiale digerito presenta proprietà fertilizzanti grazie alla riduzione del rapporto C/N, all'aumento dell'azoto ammoniacale prontamente disponibile per la nutrizione delle piante, un generale miglioramento delle caratteristiche del suolo per l'incremento o la stabilizzazione dell'humus presente.

La captazione del biogas ed il suo utilizzo a fini energetici consente di ridurre il rilascio nell'atmosfera di metano (CH_4) che, come noto, ha un'incidenza sull'effetto serra 21 volte superiore a quello dell'anidride carbonica.

La digestione anaerobica non si colloca solo in un contesto di tecnologie per la produzione di energia alternative ai combustibili fossili, ma piuttosto come processo di integrazione fra produzione di energia e conservazione del territorio, come sistema di smaltimento e depurazione di rifiuti solidi e di effluenti.

In tale contesto nasce l'Accordo di Programma tra ENEA e Ministero dello Sviluppo Economico per la Ricerca di Sistema, che ha come obiettivo l'innovazione del Sistema Elettrico per migliorarne l'economicità, la sicurezza e la compatibilità ambientale, assicurando al Paese le condizioni per uno sviluppo sostenibile. In particolare, il tema di ricerca sviluppato, riguarda l'utilizzo di celle a

combustibile a carbonati fusi per applicazioni stazionarie cogenerative, mediante l'integrazione di tale tecnologia innovativa con la digestione anaerobica di effluenti zootecnici e scarti organici come mostrato nello schema in figura 3.

Le celle a combustibile rappresentano, nel medio-lungo termine, una delle tecnologie avanzate più promettenti per la generazione distribuita e la cogenerazione, in virtù dell'impatto ambientale molto limitato e degli elevati rendimenti di conversione anche per impianti di piccola taglia. Allo sviluppo di questi sistemi sono dedicate risorse ingenti nei maggiori paesi industrializzati, con risultati molto promettenti che hanno portato alla realizzazione di numerosi impianti dimostrativi. Il loro pieno sviluppo richiede però ancora un notevole sforzo di ricerca e dimostrazione, per aumentare la flessibilità nell'uso dei combustibili (come biogas e syngas) e per raggiungere prestazioni e costi compatibili con le applicazioni commerciali.

Il tema di ricerca presenta molteplici obiettivi volti a ridurre la presenza di contaminanti nel biogas, in particolare dell'acido solfidrico, a migliorare le efficienze di abbattimento dei composti solforati e degli alogeni attraverso l'utilizzo di diverse fasi di adsorbimento e di materiali adsorbenti diversi, ed a migliorare la resistenza dei vari componenti della cella nei confronti dei composti solforati. Più specificatamente, lo scopo principale della presente tesi di Dottorato è stato lo studio del processo di digestione anaerobica della frazione organica dei rifiuti urbani e dei reflui zootecnici, con particolare attenzione all'individuazione delle condizioni che consentono di ottenere un biogas con elevata percentuale di metano (o di miscele metano/idrogeno) e caratterizzato da un basso contenuto di acido solfidrico.

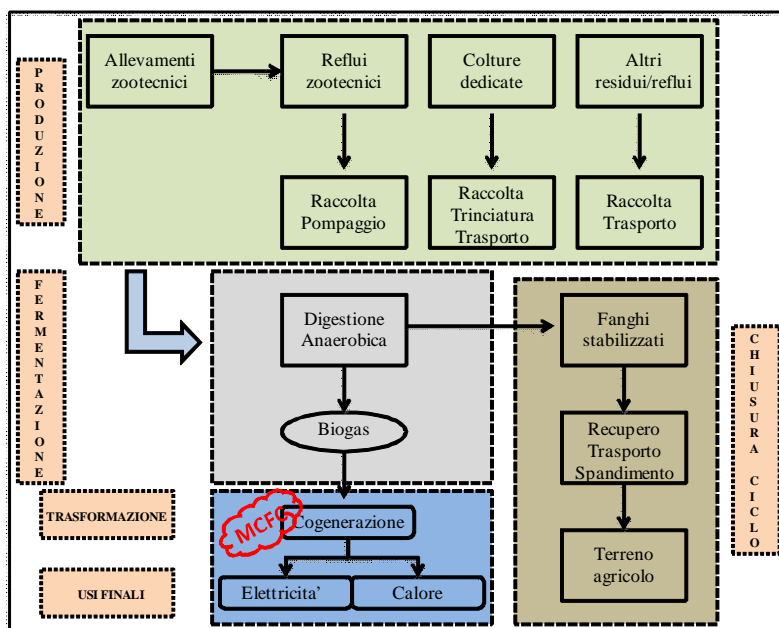


Figura 3 Schema della filiera "Waste to Energy"

La presente attività sperimentale è servita di supporto anche per la creazione e lo sviluppo del progetto VEROBIO, finanziato dal Ministero delle Politiche Agricole Alimentari e Forestali.

Tale progetto prevede lo studio dell'integrazione della digestione anaerobica di biomasse con le celle a combustibile a carbonati fusi, approfondendone però in particolare gli aspetti microbiologici che intervengono sia durante il processo anaerobico, sia le eventuali applicazioni per depurare il digestato.

In particolare, il sistema di rimozione dei nutrienti è il suo utilizzo come substrato di crescita per i funghi. La biomassa microbica così prodotta può essere utilizzata per estrarne principi attivi, biomolecole o per la produzione di bioenergie. Molti microrganismi, ad esempio, in particolari condizioni fisiologiche possono produrre lipidi di riserva che possono essere estratti ed utilizzati per la produzione di biodiesel. Fra questi sono compresi alcuni funghi filamentosi, microrganismi in genere caratterizzati da facilità di crescita anche in substrati poveri e difficili, come le matrici in oggetto.

1. STATO DELL'ARTE

La digestione anaerobica è una tecnologia consolidata in grado di contribuire alla gestione sostenibile dei rifiuti biodegradabili (Hartmann H. et Ahring, 2005; Lema et Omil, 2001) permettendone il recupero energetico attraverso la produzione di gas combustibile e riducendone l'impatto negativo sull'ambiente. Il principale coprodotto del biogas è un residuo ricco di elementi fertilizzanti e con buone proprietà ammendanti, idoneo al riutilizzo controllato in agricoltura, grazie al quale è possibile conseguire il recupero di sostanze nutrienti (Edelmann et al., 2000; Sonesson ed al., 2000) e una riduzione del volume degli eventuali rifiuti del processo, diminuendo gli oneri dello smaltimento finale. In figura 1.1 è rappresentato un tipico schema di un impianto di digestione anaerobica, nel quale vengono evidenziati i possibili diversi usi finali del biogas e del digestato.

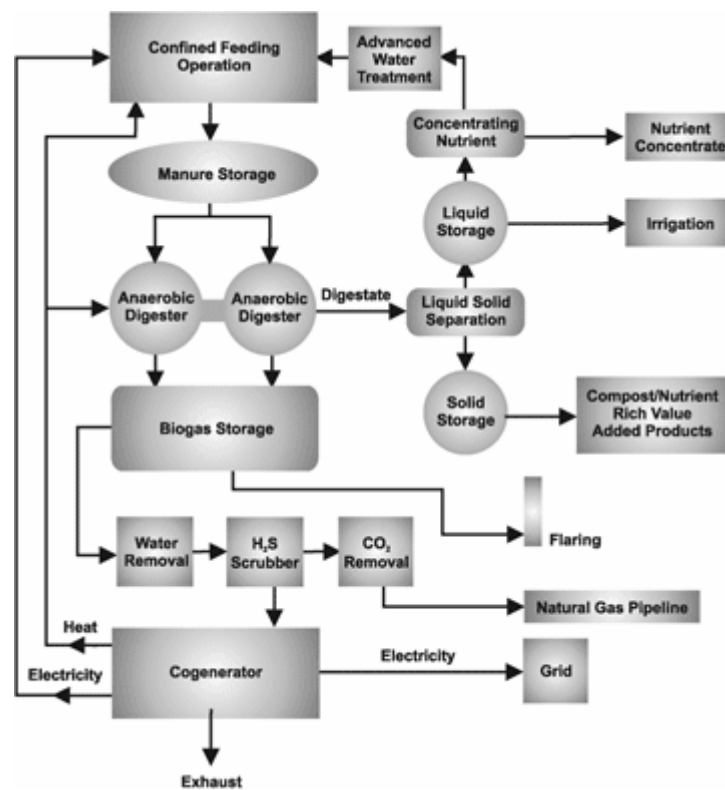


Figura 1.1 Schema tipico di un impianto biogas (Al Seadi et al., 2008).

La digestione anaerobica è uno dei trattamenti più antichi usati per stabilizzare la materia organica dei fanghi degli impianti di trattamento delle acque reflue civili, soprattutto in presenza di alti carichi organici; quando i Governi hanno introdotto incentivi economici per promuovere la generazione di energia elettrica dalle fonti rinnovabili per ridurre e sostituire l'uso di carburanti

fossili, la digestione anaerobica ha assunto molta importanza e l'obiettivo principale del processo è diventato la produzione di energia. Il suo campo di applicazione si è così esteso agli effluenti zootecnici ed a tutte quelle tipologie di rifiuti o residui di attività agricole ed industriali con elevata componente organica come le acque di scarico dell'industria di trasformazione agro-alimentare (acque di vegetazione, refluo caseario, i residui della lavorazione della birra e del vino, ecc....), gli scarti della macellazione, i residui agricoli, la frazione organica dei rifiuti solidi urbani (FORSU), le alghe, la biomassa d'acqua dolce, gli scarti delle potature e gli sfalci d'erba, ecc.... La digestione anaerobica della FORSU, in particolare, si è sviluppata negli ultimi 15 anni, grazie al diffondersi della raccolta differenziata; prima veniva semplicemente recuperato il biogas che si sviluppava naturalmente all'interno delle discariche, senza ottimizzarne la produzione in condizioni controllate, sicchè il biogas prodotto conteneva molti composti inquinanti. Recentemente, in molti Paesi si è diffusa la coltivazione di colture energetiche, come il mais ed il sorgo zuccherino, per aumentare le rese specifiche della produzione di biogas; questa pratica, però, rischia di interferire con l'utilizzo dei terreni per la produzione di colture alimentari.

Alcuni valori indicativi delle rese in biogas dai diversi substrati sono riassunti nella tabella 1.1 seguente:

Materiali	m³ biogas /t SV (*)
Deiezioni animali (suini, bovini, avicunicoli)	200 - 500
Colture energetiche (mais, sorgo zuccherino, erba, ecc...)	550 - 750
Residui colturali (paglia, collietti barbabietole, ecc...)	350 - 400
Scarti organici agroindustria (siero, scarti vegetali, lieviti, fanghi e reflui di distillerie, birrerie e cantine, ecc....)	400 - 800
Scarti organici macellazione (grassi, contenuto stomacale ed intestinale, sangue, fanghi di flottazione, ecc...)	550 - 1000
Fanghi di depurazione	250 - 350
Frazione organica dei rifiuti urbani	400 - 600

(*) Solidi Volatili: frazione della sostanza secca costituita da sostanza organica.

Tabella 1.1 Rese indicative in biogas sui solidi volatili di diverse tipologie di biomasse e rifiuti organici (CRPA, 2008).

Come tutti i processi biologici, anche nel caso dei sistemi di digestione anaerobica c'è bisogno di un'alimentazione continua ed omogenea che garantisca la stabilità del processo. Molti scarti agro-industriali, invece, sono prodotti in modo discontinuo nel corso dell'anno, richiedendo pertanto opportune strutture per lo stoccaggio, e sono distribuiti sul territorio con una densità bassa; per queste ragioni, negli ultimi anni, si stanno sviluppando impianti di codigestione di più substrati insieme. La codigestione presenta molti vantaggi nei confronti della semplice digestione anaerobica di un singolo substrato perché può consentire di: (i) diluire le sostanze inibenti che si trovano concentrate in alcuni residui, (ii) ottimizzare il contenuto di nutrienti dell'alimentazione, (iii) compensare le fluttuazioni della disponibilità stagionale dei residui delle attività agro-industriali,

(iv) raggiungere una maggiore stabilità di processo, aumentare le rese specifiche in metano e ridurre il costo unitario dell'impianto (per l'aumento dei rendimenti dei motori all'aumentare della taglia dell'impianto). Grazie alla grande flessibilità nelle fonti di alimentazione, la codigestione anaerobica può dare un alto contributo alla generazione distribuita, soprattutto in quelle realtà caratterizzate da aziende medio-piccole, che presentano numerose difficoltà per conseguire una gestione dei rifiuti sostenibile dal punto di vista ambientale ed economico. Lo svantaggio più grande di questo tipo di impianti è costituito dalla maggior complessità della gestione operativa, dall'eventuale necessità di una sezione di pre-trattamento, dalla richiesta di una più profonda conoscenza del processo biologico per ottimizzare la composizione del substrato ed intervenire prontamente in caso di malfunzionamento del processo.

1.1 PARAMETRI OPERATIVI E DI MONITORAGGIO DEL PROCESSO

In questo paragrafo vengono brevemente descritti i parametri di progettazione e monitoraggio di un impianto per la produzione di biogas, oggetto anche della review bibliografica riportata nel capitolo 4.

La digestione anaerobica è un processo biologico complesso per mezzo del quale, in assenza di ossigeno, la sostanza organica viene trasformata in biogas, una miscela costituita principalmente da metano e anidride carbonica. La percentuale di metano nel biogas varia, a secondo del tipo di sostanza organica digerita e delle condizioni di processo, da un minimo del 50% fino all'80% circa. La presenza di sostanze organiche lentamente biodegradabili (come ad esempio la lignina) in assenza di ossigeno riduce notevolmente la resa in metano. Nel caso di materiale lignocellulosico possono rendersi necessari pretrattamenti per separarne le varie frazioni e facilitare l'attacco microbico. L'aggiunta di substrati velocemente metabolizzabili, d'altro canto, può alterare i rapporti tra le popolazioni microbiche e compromettere le rese del processo.

- TEMPERATURA E pH

L'ambiente di reazione, definito solitamente reattore anaerobico, deve risultare da un compromesso tra le esigenze dei singoli gruppi microbici per consentirne la crescita equilibrata.

Il pH ottimale è intorno a 7-7,5, mentre la temperatura ottimale di processo è intorno ai 35°C, se si opera con i batteri mesofili, o di circa 55°C, se si utilizzano i batteri termofili.

Condurre il processo a temperature più elevate significa avere cinetiche più veloci, maggiori produzioni di biogas, maggior tasso di distruzione dei patogeni. Si avranno dunque tempi di ritenzione idraulica minori a parità di sostanza organica degradata, e quindi, migliori efficienze di rimozione del substrato con i medesimi tempi di residenza. D'altra parte in termofilia è richiesto un maggior quantitativo di calore per mantenere la temperatura e talvolta è stata osservata una minore stabilità del processo.

- MISCELAZIONE

La miscelazione interviene su diversi aspetti del processo di digestione anaerobica: in primo luogo, aumenta le interazioni tra microrganismi e substrato, in secondo luogo facilita lo stripping del biogas. Sia l'intensità che la modalità di miscelazione ottimali, dipendono fortemente dalla tipologia di substrato utilizzato.

Per quanto concerne le modalità di miscelazione studiate più diffuse (agitazione meccanica, ricircolo del fango, ricircolo del biogas), il ricircolo del biogas è la tecnologia più economica, ma risulta efficiente solo nel caso di carichi abbastanza diluiti o per garantire un determinato flusso idraulico. L'importanza dell'agitazione cresce all'aumentare del contenuto in solidi, perché serve ad evitare stratificazioni di inerti ed intasamenti nel digestore, oltre che ad aumentare la produzione di biogas (Karim et al., 2005). Per substrati ad alto contenuto di solidi, come la FORSU le migliori prestazioni si ottengono con una miscelazione intermittente (pochi minuti all'ora): l'agitazione continua può infatti causare un eccessivo disturbo dei microrganismi, con il rischio di rompere gli aggregati di microrganismi intorno alla biomassa (Whitmore et al. 1987, Dolfing 1992).

- RAPPORTO INOCULO/SUBSTRATO

La fase di start-up del processo anaerobico è molto delicata. La quantità e la qualità dell'inoculo utilizzato giocano un ruolo fondamentale (Chynoweth e Pullammanappallil 1996). Il giusto rapporto inoculo/substrato è cruciale per il bilanciamento tra le popolazioni acidogene (a rapida crescita) e quelle metanogene (più lente), allo scopo di evitare l'accumulo di acidi grassi volatili che potrebbero portare all'arresto dell'intero processo.

Il fango anaerobico proveniente da impianti di trattamento delle acque reflue civili può essere utilizzato per fornire biomassa metanogena attiva nella fase di avvio di un digestore; nel caso di sistemi batch o plug-flow, si ricircola parte della carica del ciclo precedente.

Nei digestori convenzionali di tipo CSTR il rapporto I/S adottato, calcolato in termini di contenuto in SV, è solitamente pari almeno a 10 e il tempo necessario affinché il processo vada a regime è nell'ordine di qualche mese.

I reattori a biomassa adesa, sotto questo punto di vista, risultano avvantaggiati nel senso che ritengono al loro interno l'inoculo molto più a lungo del substrato; per quelle opzioni impiantistiche in cui esiste il rischio di wash-out dei microrganismi, si deve prevedere una sedimentazione e ricircolo dei solidi.

- SOSTANZE INIBENTI

In linea generale molte sostanze, a basse concentrazioni, sono in grado di stimolare la crescita microbica, ma in quantità superiori, possono avere effetti inibitori per il processo di digestione, intervenendo a vari livelli: ad esempio rallentando la crescita di una o più tipologie di microrganismi o esplicando effetti di tossicità (Soto et al. 1993).

Di seguito sono elencati i principali fattori di inibizione (che vengono approfonditi nella review bibliografica):

- Ammoniaca
- Solfuri (di cui il principale è l' H_2S)
- Metalli
- Composti organici
- Antibiotici

In letteratura esiste, per la maggior parte delle sostanze, una considerevole variabilità circa le concentrazioni indicate come inibenti o tossiche per la flora batterica anaerobica. Le principali ragioni di queste discrepanze tra diversi studi risiedono nelle differenti metodologie utilizzate e nella complessità del processo di digestione anaerobica, nel quale i meccanismi di antagonismo, sinergismo, acclimatazione e complessazione possono influenzare significativamente i fenomeni di inibizione.

Di seguito in tabella 1.2 si riportano i principali composti inibenti riscontrati in molti substrati avviati a digestione anaerobica:

SUBSTRATI	POTENZIALI INIBITORI DEL PROCESSO
Effluenti zootecnici	Ammoniaca, solfati provenienti da diete ricche in proteine; antibiotici, chemioterapici usati come additivi dei mangimi; disinfettanti.
Residui colturali	Elevato contenuto in lignina, pesticidi ed erbicidi.
Rifiuti organici agro-industriali (siero di latte, acque di vegetazione, reflui da distilleria, borlande, etc....)	Elevata concentrazione di Sali, acidi grassi a catena lunga (LCFA), ammoniaca, tannini, solfati, polifenoli.
Scarti di macellazione	Composti organici recalcitranti, LCFA, tensioattivi, biocidi e disinfettanti.
Fanghi di depurazione	Metalli pesanti, inquinanti organici.
Frazione Organica dei Rifiuti urbani	Xenobiotici (se il rifiuto non è separato alla fonte), ammoniaca, elevato carico organico
Scarti Verdi terrestri (foglie, erba,...)	Basso contenuto di nutrienti, pesticidi
Alghe marine e palustri	Elevata salinità
Rifiuti dell'industria cartiera	Solfati, tannini, resine acide, LCFA, composti alogenati
Rifiuti dell'industria tessile	Tinture, coloranti ausiliari (poliacrilici, fosfonati), tensioattivi, alogenuri organici assorbibili (cloroformio), metalli pesanti.
Rifiuti delle raffinerie petrolchimiche	Aldeidi, acidi, alcoli, esteri, composti organici aromatici .

Tabella 1.2 Principali composti inibenti (varie elaborazioni dell'autore).

- CARICO ORGANICO E TEMPI DI RITENZIONE IDRAULICA E DELLA BIOMASSA

Il tempo di ritenzione idraulica è definito come il tempo di permanenza del substrato alimentato nel reattore ed è calcolato, nel caso di reattori a flusso continuo, come il rapporto tra il volume del digestore e la portata quotidiana media influente.

All'aumentare del tempo di contatto tra microrganismi e substrato, aumenta la rimozione del COD e la conseguente produzione di biogas, ma anche il volume del digestore; per evitare quest'ultimo inconveniente ma volendo ottenere un determinato grado di riduzione della sostanza organica, in alcuni casi si cerca di aumentare il rapporto "Food/Microrganism", aumentando l'età del fango (Sludge Retention Time). Tale parametro si calcola come rapporto tra la quantità di solidi volatili presenti nel sistema e quelli allontanati giornalmente quindi, introducendo una sedimentazione ed un ricircolo, si riesce a svincolare tale parametro dall'HRT (Hydraulic Retention Time) ottenendo così, a parità di volumi, una miglior efficienza del trattamento; un analogo effetto si ha utilizzando sistemi a biomassa adesa, introducendo un opportuno materiale di riempimento, o con letto fluidizzato (UASB).

Il tempo di ritenzione più idoneo è solitamente determinato dopo aver studiato l'evoluzione del processo in un reattore di tipo batch; precisamente, viene scelto il tempo necessario affinché si raggiunga una rimozione del carico organico alimentato almeno pari al 40-50%.

I reattori alimentati in modo discontinuo sono anche utilizzati per studiare la dipendenza della velocità delle cinetiche di conversione della sostanza organica da vari parametri. In figura 1.2 è rappresentata la variazione della curva di produzione di biogas in funzione della temperatura: si può

osservare che aumentando la temperatura di digestione aumenta il valore di picco della produzione di biogas e si riducono i tempi necessari per raggiungere tale picco.

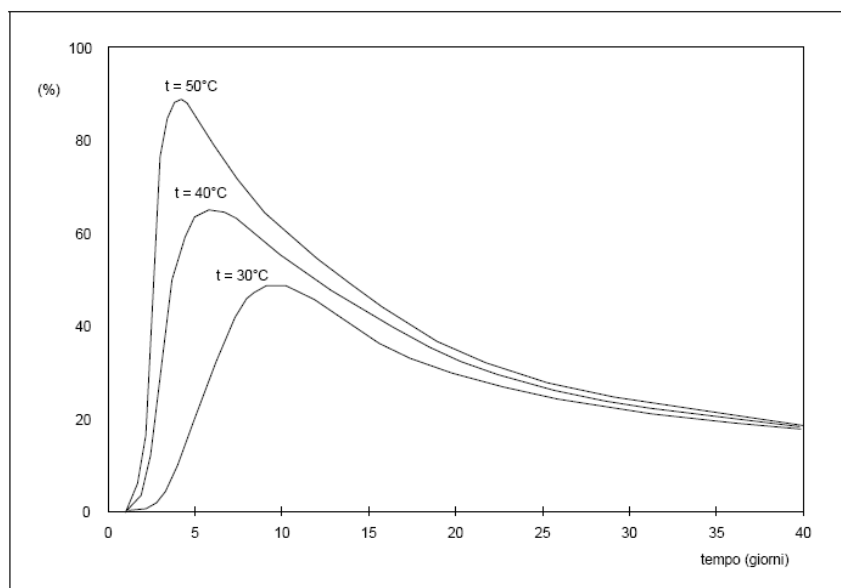


Figura. 1.2 Produzione di biogas in funzione del tempo di residenza del substrato e della temperatura operativa.

Solitamente, i tempi di ritenzione più utilizzati negli impianti di biogas italiani vanno dai 16 ai 30 giorni, dato legato alla maggior diffusione del processo mesofilo.

Se si adottano tempi di reazione troppo brevi, si rischia di non raggiungere un buon grado di degradazione, ottenendo basse rese del processo; se invece si adottano tempi molto lunghi, come già detto precedentemente, saranno necessari grossi volumi del digestore e costi più elevati.

Infine, il carico organico, o più specificatamente il contenuto in solidi, assume un ruolo determinante nella scelta della tecnologia: nel caso di un contenuto in solidi sospesi inferiore al 2%, si possono utilizzare reattori a biomassa adesa, con bassi tempi di ritenzione idraulica ed elevati flussi in alimentazione; nel caso si lavori con una concentrazione compresa tra il 3 ed il 10% (processo ad umido), si hanno generalmente tempi di ritenzione non inferiori ai 15 giorni a meno che non si adottino sistemi volti ad aumentare il tempo di residenza cellulare ed infine, nel caso di concentrazioni di ST > 20%, si applicano i sistemi a secco, che, sebbene richiedano meno acqua di processo, minor energia termica e sembrano favorire l'attività enzimatica cellulolitica (Rivard et al., 1980), sono ancora poco conosciuti ed applicati.

- TIPOLOGIE DI IMPIANTO

In base al contenuto in solidi ed alla temperatura operativa si può fare la classificazione dei trattamenti anaerobici indicati in figura 1.3:

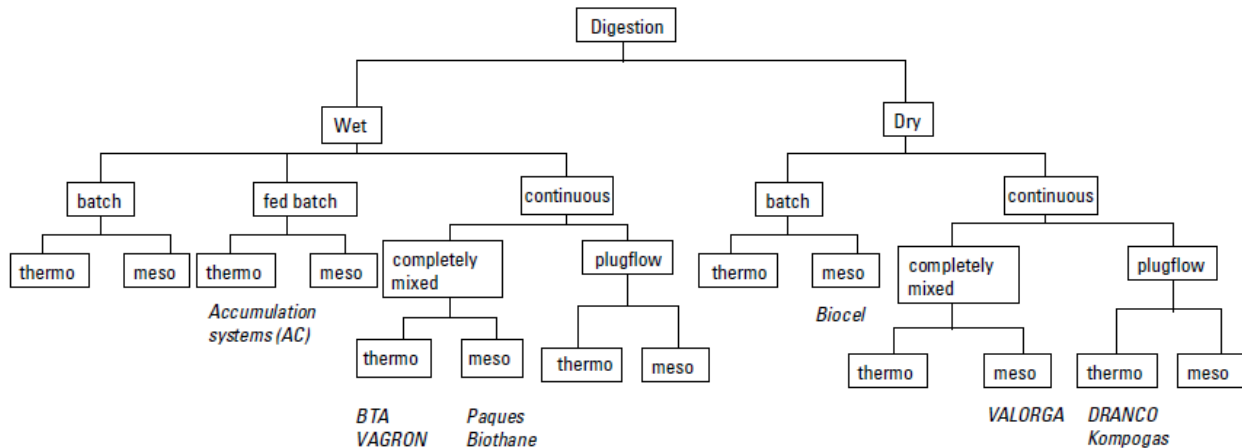


Figura 1.3 Classificazione dei processi di digestione anaerobica (Biomethane and Biohydrogen production, 2005).

Si riportano di seguito alcuni vantaggi e svantaggi dei processi ad “umido”, a “secco” e “semi-secco” ed i valori dei parametri operativi più largamente adottati per il trattamento della FORSU. Come si può notare dalle tabelle 1.3, 1.4, 1.5, 1.6, 1.7 ed 1.8 i processi ad umido raggiungono attualmente rese migliori rispetto ai processi a secco; questa differenza è dovuta a due motivazioni principali: la maggior conoscenza ed il miglior grado di agitazione, e quindi di contatto tra substrato e biomassa, che si hanno nei trattamenti ad umido.

CRITERIO	VANTAGGI	SVANTAGGI
Tecnologico	Buona conoscenza ed esperienza nel campo del processo; Applicabilità in co-digestione con rifiuti liquidi ad alto contenuto in sostanza organica;	Corto-circuitazione idraulica; Fasi separate di materiale galleggiante e pesante; Abrasiono delle parti meccaniche dovuta alla presenza di sabbie ed inerti; Pre-trattamenti di preparazione del rifiuto complessi;
Biologico	Diluizione dei picchi di concentrazione di substrato e/o sostanze tossiche influenti il reattore;	Forte sensibilità ad eventuali shock per la presenza di sostanze inibitorie e carichi organici variabili che entrano in contatto intimo con la biomassa; Perdita di sostanza volatile biodegradabile nel corso dei pre-trattamenti;
Economico ed ambientale	Spese ridotte per i sistemi di pompaggio e miscelazione, ampiamente diffusi sul mercato	Elevati costi di investimento a causa degli equipaggiamenti utilizzati per i pretrattamenti e per i volumi dei reattori; Produzione di elevate quantità di acque di processo

Tabella 1.3 Vantaggi e svantaggi dei processi ad umido (APAT, 2005).

PARAMETRO DI PROCESSO	INTERVALLO
Solidi nel rifiuto trattato, %TS	10, fino al 15
Carico organico, kgVS/m ³ d	2-4, fino a 6
Tempo di ritenzione idraulica, d	10-15, fino a 30
RESE DEL PROCESSO	
Produzione biogas, m ³ /t rifiuto	100-150
Produzione specifica di biogas, m ³ /kgVS	0,4-0,5
Velocità di produzione di biogas, m ³ /m ³ d	5-6
Contenuto di metano, %CH ₄	50-70
Riduzione della sostanza volatile, %	50-60, fino a 75

Tabella 1.4 Intervalli tipici per i valori dei parametri di processo e le rese dei processi ad umido (APAT, 2005).

CRITERIO	VANTAGGI	SVANTAGGI
Tecnologico	Semplicità dei sistemi di pompaggio e miscelazione; Possibilità di trattare il rifiuto da raccolta differenziata senza particolari pre-trattamenti;	Accumulo di materiali inerti sul fondo del reattore e necessità di scaricarli; Abrasione delle parti meccaniche; Pre-trattamenti complessi per RU indifferenziato;
Biologico	Diluizione dei picchi di concentrazione di substrato o sostanze tossiche;	Sensibilità ad eventuali shock per la presenza di sostanze inibitorie e carichi organici; Perdita di sostanza volatile biodegradabile nel corso dei pre-trattamenti del rifiuto indifferenziato;
Economico ed ambientale	Spese ridotte per i sistemi di pompaggio e miscelazione.	Elevati costi di investimento a causa degli equipaggiamenti utilizzati per i pretrattamenti e per i volumi dei reattori; Produzione di elevate quantità di acque di processo

Tabella 1.5 Vantaggi e svantaggi del processo a semi-secco (CITEC, 2000).

PARAMETRO DI PROCESSO	INTERVALLO
Solidi nel rifiuto trattato, %TS	15-20, fino a 25
Carico organico, kgVS/m ³ d	8-12, fino a 18 in termofilia
Tempo di ritenzione idraulica, d	10-15
RESE DEL PROCESSO	
Produzione biogas, m ³ /t rifiuto	100-150
Produzione specifica di biogas, m ³ /kgVS	0,3-0,5
Velocità di produzione di biogas, m ³ /m ³ d	3-6
Contenuto di metano, %CH ₄	55-60
Riduzione della sostanza volatile, %	40-50, fino al 60

Tabella 1.6 Intervalli tipici dei parametri operativi e delle rese del processo a semi-secco (APAT, 2005).

CRITERIO	VANTAGGI	SVANTAGGI
Tecnologico	Nessun bisogno di miscelatori interni al reattore; Robustezza e resistenza ad inerti pesanti e plastiche; Nessuna corto circuitazione idraulica;	Rifiuti con basso tenore in sostanza solida (<20%TS) non possono essere trattati da soli;
Biologico	Bassa perdita di sostanza organica biodegradabile nei pre-trattamenti; Elevati OLR applicabili; Resistenza a picchi di concentrazione di substrato o sostanze tossiche;	Minima possibilità di diluire sostanze inibitorie e carichi organici eccessivi con acqua fresca;
Economico ed ambientale	Pre-trattamenti minimi e più economici; Ridotti volumi dei reattori; Ridotto utilizzo di acqua fresca; Minime richieste di riscaldamento del reattore.	Elevati costi di investimento a causa degli equipaggiamenti utilizzati per il trattamento.

Tabella 1.7 Vantaggi e svantaggi dei processi a secco (APAT, 2005).

PARAMETRO DI PROCESSO	INTERVALLO
Solidi nel rifiuto trattato, %TS	25-40
Carico organico, kgVS/m ³ d	8-10
Tempo di ritenzione idraulica, d	25-30
RESE DEL PROCESSO	
Produzione biogas, m ³ /t rifiuto	90-150
Produzione specifica di biogas, m ³ /kgVS	0,2-0,3
Velocità di produzione di biogas, m ³ /m ³ d	2-3
Contenuto di metano, %CH ₄ ,	50-60
Riduzione della sostanza volatile, %	50-70

Tabella 1.8 Intervalli tipici dei parametri operativi e delle rese del processo a secco (APAT, 2005).

Il processo di digestione anaerobica è anche suddiviso in:

- processo monostadio, quando le fasi di idrolisi, fermentazione acida e metanigena avvengono contemporaneamente in un unico reattore;
- processo bistadio, quando si ha un primo stadio durante il quale il substrato organico viene idrolizzato e contemporaneamente avviene la fase acida, mentre la fase metanigena avviene in un secondo momento.

Una ulteriore suddivisione dei processi di digestione anaerobica può essere fatta in base al tipo di alimentazione del reattore, che può essere continua o in discontinuo, e in base al fatto che il substrato all'interno del reattore venga miscelato o venga spinto lungo l'asse longitudinale attraversando fasi di processo via via diverse (flusso a pistone).

- RAPPORTO TRA ACIDITA' ED ALCALINITA'

Gli acidi grassi volatili (AGV) sono prodotti nel corso della degradazione della sostanza organica; la loro concentrazione è espressa come concentrazione di acido acetico equivalente e dipende dalla qualità e quantità del materiale alimentato nel digestore e dall'equilibrio tra batteri acidogeni e metanigeni. Variazioni repentine della concentrazione di AGV sono un indice di instabilità: un aumento di tale valore viene osservato in corrispondenza di un aumento del carico organico.

L'alcalinità rappresenta la capacità del sistema di accettare protoni ed è espressa come concentrazione di carbonato di calcio equivalente. Essa è dovuta alla presenza di ammoniaca, derivante dalla degradazione proteica, e del bicarbonato, originato dalla dissoluzione dell'anidride carbonica nel mezzo, che formano un sistema tampone in grado di contrastare la riduzione del pH dovuta all'accumulo degli AGV.

Il rapporto AGV/alcalinità ha un significato diagnostico per il processo anaerobico in generale e per gli impianti alimentati in continuo in particolare, in quanto descrive la dinamica tra materiale già digerito (aumento dell'alcalinità) e materiale fresco in via di degradazione (aumento degli AGV). Valori di tale rapporto intorno allo 0,3-0,4 indicano la presenza di condizioni stabili nel digestore; valori superiori possono indicare accumulo di AGV e l'insorgere di problemi di instabilità; valori più bassi possono indicare una scarsa alimentazione del digestore. Il significato di questo parametro viene ben compreso seguendone l'andamento durante il processo in discontinuo (batch). Infatti, all'inizio della digestione, questo parametro assume valori elevati in quanto iniziano a formarsi velocemente gli AGV senza essere rimossi dai metanogeni, la cui crescita è più lenta rispetto a quella dei batteri acidogeni. In corrispondenza della massima velocità di produzione del biogas, tale parametro assume valori intorno allo 0,4. Alla fine della digestione, quando ormai gran parte della sostanza organica è stata degradata e gli AGV sono stati convertiti in metano ed anidride carbonica, tale valore scende intorno allo 0,1

- PRODUZIONE E COMPOSIZIONE DEL BIOGAS

Se il reattore lavora in condizioni stabili, la produzione e la composizione del biogas devono rimanere costanti. Eventuali variazioni di tali parametri risultano essere fortemente dipendenti dalle variazioni degli altri parametri sopra descritti; in particolare, si possono verificare le seguenti situazioni:

- 1) bassa concentrazione di AGV associata ad un'elevata produzione di biogas con basso contenuto di CO₂ (25-33%) indica stabilità del processo;

- 2) concentrazioni crescenti di AGV accompagnate da aumenti della concentrazione di CO₂ nel biogas (oltre il 60%) indicano uno squilibrio all'interno della comunità microbica, a favore dei batteri acidificanti;
- 3) concentrazioni crescenti di AGV unite ad una diminuzione della produzione di biogas indicano un problema di inibizione o tossicità.

1.2 USI FINALI DEL BIOGAS

Il biogas può essere valorizzato in molti modi (Figura 1.4): può essere utilizzato come gas da cucina, sfruttato per ricavare illuminazione, bruciato in caldaia per la produzione di calore, o usato per alimentare sistemi cogenerativi (CHP) per la generazione combinata di calore ed elettricità con elevata efficienza globale (costituito di solito dall'accoppiamento di un alternatore con un motore con ciclo ad Otto o ciclo Diesel, o un motore Stirling per i sistemi in scala ridotta fino a 50 kWe, o micro-turbine per capacità elettriche al di sotto dei 200 kWe, o le celle a combustibile) o moderni sistemi di trigenerazione (elettricità-calore-freddo), usato come biocombustibile per i veicoli, ovvero per la generazione di bio-metano (up-grade del biogas) e quindi reso idoneo per l'iniezione nella rete del gas naturale. Ogni tecnologia presenta valori di soglia diversi per i composti inquinanti: più complicato è il sistema di valorizzazione, più basso è il limite.

Il trattamento tradizionale di purificazione del biogas necessario per un sistema di CHP come il motore a combustione interna, consiste in un'unità di deumidificazione ed un'unità di desolforizzazione, per la riduzione della concentrazione dei composti dello zolfo intorno ad un valore di 500 ppm.

La scelta del tipo di uso finale del biogas dipende dalla taglia dell'impianto, dalle condizioni climatiche, dalle richieste locali di calore, dalle possibilità di accesso alla rete di distribuzione del gas naturale, dai costi di investimento e manutenzione delle tecnologie per la produzione di energia e del sistema di purificazione del biogas, dalle scelte politiche in termini di normativa ambientale e incentivi statali, ed infine dalla disponibilità ed accessibilità alle fonti e alle reti di distribuzione energetiche. In generale, risulta molto importante, al fine di raggiungere la sostenibilità ambientale ed economica dell'impianto, la possibilità di utilizzare il calore in eccesso prodotto nelle immediate vicinanze del digestore.

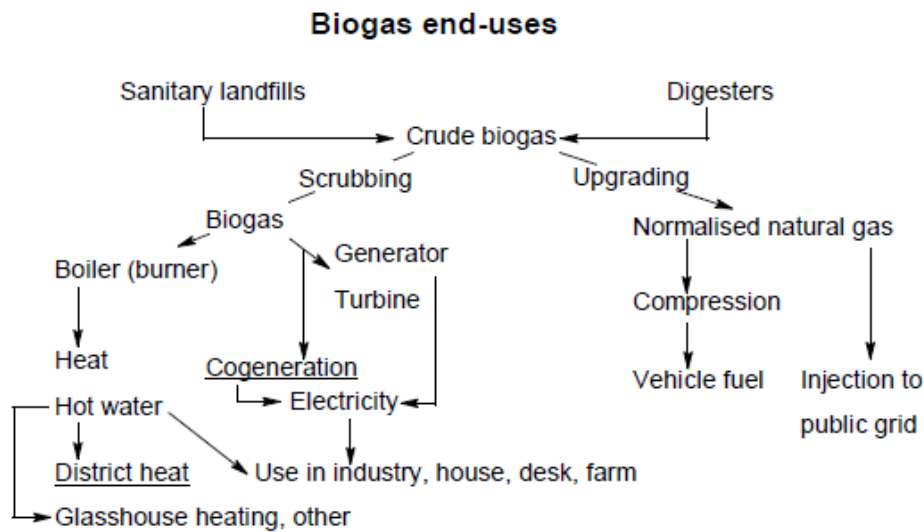


Figura 1.4 Possibili usi finali del biogas (Al Seadi et al., 2008)

1.3 TRATTAMENTI DEL DIGESTATO

Il digestato, principale co-prodotto del biogas nella digestione anaerobica, è principalmente composto da materia organica, più o meno stabilizzata a seconda della temperatura e della durata del trattamento, e da micro e macro-nutrienti (soprattutto azoto, fosforo e potassio).

Spandendo il digestato sui terreni, gli agricoltori possono ridurre significativamente il quantitativo di ammendanti e fertilizzanti utilizzato. Inoltre, se confrontato col liquame e letame tal quale, che spesso vengono smaltiti allo stesso modo sui terreni, il digestato presenta alcuni vantaggi: (i) maggior sicurezza sanitaria, perché durante la digestione anaerobica i virus, i parassiti ed i patogeni vengono inattivati, (ii) minori emissioni odorose, in quanto durante il processo biologico i principali composti odorigene vengono ridotti, (iii) maggior efficienza fertilizzante, in termini di disponibilità di nutrienti per la crescita colturale e miglior rapporto C/N, (iv) restituisce sostanza organica per la produzione di nuovo humus.

In ogni caso, il digestato deve essere sottoposto a controlli sanitari ed il suo riutilizzo sui campi per recuperarne i nutrienti deve essere regolamentato da un apposito Piano di Utilizzazione Agronomica.

Il digestato è costituito generalmente dal 40-50% della sostanza organica inizialmente contenuta nel substrato alimentato e da molta acqua, soprattutto se viene utilizzato il processo ad umido, che è il più diffuso in Europa: ciò porta a grossi volumi di rifiuti da smaltire e basse concentrazioni di nutrienti.

Recentemente, in molti Paesi europei sono stati ridotti i valori limite del carico di nutrienti spandibile in quelle zone, identificate come “aree vulnerabili”, in cui è stato riscontrato un eccessivo contenuto di azoto e fosforo nel terreno. Tali aree sono concentrate nelle vicinanze degli allevamenti, quindi lo smaltimento del digestato lontano dall’azienda è ormai divenuto un problema comune tra gli agricoltori che non hanno sufficienti terreni a disposizione per spanderlo nel rispetto della normativa vigente. Di conseguenza, i principali obiettivi dei vari sistemi di trattamento del digestato sono: la riduzione dei volumi di rifiuti finali da smaltire e l’aumento della concentrazione dei nutrienti nei prodotti. Ovviamente, un materiale secco e concentrato ha un valore economico tale da poterne permettere il trasporto lontano dall’azienda, mentre la corrente liquida più diluita deve essere smaltita all’interno dell’azienda stessa.

Purtroppo, la legislatura in materia di utilizzo del digestato è differente da Paese a Paese, in generale, però, i limiti e le determinazioni analitiche necessarie dipendono dalla tipologia di materiale avviato a digestione. In Italia, in particolare, la normativa è molto complessa e poco chiara (vedi Appendice A) soprattutto quando nell’impianto viene trattata la frazione organica dei rifiuti solidi urbani.

- CONDIZIONAMENTO PARZIALE O COMPLETO CON RECUPERO DI NUTRIENTI

I trattamenti attualmente più utilizzati possono essere divisi in ossidazioni parziali o complete.

I primi consistono nell’essiccazione del digestato con pressa o centrifuga, che dividono la corrente influente in una frazione liquida con il 75-80% dell’azoto iniziale, ed una frazione solida arricchita in fosforo (con un contenuto di solidi intorno al 40%); quest’ultima può essere inviata a compostaggio, pellettizzazione per successiva combustione con recupero energetico o re-alimentata nel digestore. Tale tecnologia viene utilizzata soprattutto nelle aree con terreni con elevato contenuto di fosforo.

Se non si vuole perseguire il riciclo dell’azoto ed il digestato presenta un contenuto in solidi del 10%, possono essere utilizzati anche tecnologie di essiccazione a letto fluido o misto, sfruttando il calore in eccesso prodotto dall’impianto di digestione anaerobica, aumentando l’efficienza globale dell’impianto. A questo proposito molte organizzazioni, soprattutto in Germania, stanno sviluppando sistemi sul web che mettono in relazione le richieste e le offerte locali di digestato essiccato, in modo da organizzare un vero e proprio mercato del digestato.

Il condizionamento completo è ottenuto mediante l’applicazione di membrane filtranti o sistemi di evaporazione; in entrambi i casi otteniamo due prodotti: un concentrato solido ricco in carbonio e fosforo ed una frazione liquida ricca in azoto e potassio. Ambedue le tecnologie descritte richiedono

molta energia, circa il 50% di quella prodotta; dalle prime applicazioni sembrerebbe che esse risultino economicamente convenienti solo per grandi impianti (con capacità superiore ai 700 kW) e solo dove siano garantiti buona qualità del prodotto ed un suo mercato sviluppato.

Nella sezione di evaporazione può essere convenientemente utilizzato il calore prodotto dall'impianto; in uscita da tale unità possiamo ottenere acqua pura.

Per quanto concerne le tecnologie a membrana, che si dividono a seconda della grandezza delle particelle trattenute in micro-, nano- ed ultra-filtranti, richiedono un idoneo gradiente di pressione per evitare l'impaccamento della membrana stessa, che richiede elevati costi energetici.

Alcuni processi biologici e chimici rappresentano trattamenti alternativi interessanti, ma ancora a livello di ricerca. Il tradizionale processo a fanghi attivi o la cosiddetta "nitro-denitro" non sono economicamente convenienti, richiedendo ossigeno, sostanza organica prontamente biodegradabile, energia per la diffusione e tempi di trattamento adeguati.

I nuovi studi si stanno focalizzando su processi biologici con ossidazione parziale, così chiamati "Anammox", o trattamenti chimici con recupero di nutrienti, come la precipitazione della "Struvite", o sull'applicazione di biomasse microbiche selezionate in grado di utilizzare il digestato come terreno di crescita; la popolazione microbica così ottenuta può poi essere utilizzata per estrazione di principi attivi, biomolecole o per la produzione di bioenergie.

- BIORAFFINERIE

Il concetto di bioraffineria propone il completo sfruttamento delle biomasse vegetali per ottenere non solo energia, ma anche materiali e sostanze chimiche con elevato valore aggiunto, compost o biocombustibili solidi.

Le moderne bioraffinerie consistono nell'integrazione di impianti di produzione di biogas, bio-etanolo, biodiesel e bio-idrogeno.

La diffusione delle bioraffinerie può contribuire ad aumentare l'occupazione nel settore agricolo, avere un impatto positivo sul bilancio economico delle imprese agricole, contrastare l'abbandono delle aree marginali e la conversione del destino d'uso dei terreni agricoli.

Il concetto di bioraffineria rappresenta la chiave per passare dall'attuale sistema di produzione di beni e servizi, basato sull'utilizzazione di fonti fossili, ad una nuova economia basata sulla valorizzazione di materia biologica rinnovabile. La realizzazione di questo sistema di vita innovativo ha bisogno di nuovi approcci nella ricerca e nello sviluppo, dove le competenze tecniche, fisiche, chimiche e biologiche si integrino sinergicamente (Kamm B. e Kamm M., 2004), in modo da far diventare obsoleto il termine "rifiuto", o meglio, "biomassa di scarto".

Il contributo offerto dalla digestione anaerobica alla realizzazione delle bioraffinerie non è rappresentato solo dall'energia e dal calore producibili dal biogas, ma anche dall'apporto in nutrienti che possono essere utilizzati per la produzione di biocombustibili. Inoltre, i residui della produzione di biocombustibili, come le alghe esauste o la glicerina, possono essere alimentati come co-substrati al digestore, massimizzando il riciclo di nutrienti, minimizzando la produzione di rifiuti ed emissioni di gas serra dal processo ed ottimizzando l'efficienza globale dell'impianto.

In questi ultimi anni sono stati avviati alcuni progetti in Europa per approfondire l'ottimizzazione, la fattibilità e la realizzazione delle bioraffinerie (Al Seadi et al., 2008), inserito come obiettivo strategico nel 7° Programma Quadro.

Un esempio di bioraffineria è presentato in figura 1.5, dove la corrente liquida separata dal digestato viene utilizzata, insieme al biogas, per la crescita delle alghe. Queste consumano anidride carbonica e nutrienti, aumentando la concentrazione di metano nel biogas e depurando in parte il digestato.

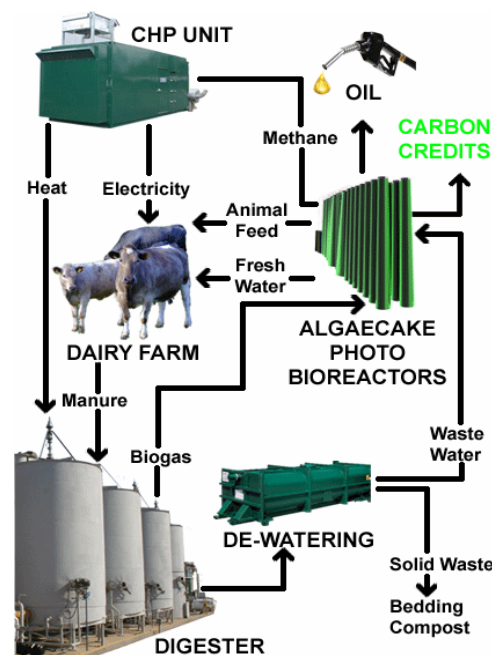


Figura 1.5 Esempio di bioraffineria (Al Seadi T. et al., 2008).

1.4 PRODUZIONE DI IDROGENO MEDIANTE DARK FERMENTATION

Durante le prime fasi della digestione anaerobica la sostanza organica viene ossidata dai microrganismi per ricavare energia e materiale utile per le proprie funzioni anaboliche e cataboliche; gli elettroni generati possono ridurre i protoni ad idrogeno molecolare o i nitrati ad

azoto elementare o i solfati ad idrogeno solforato. La capacità di ridurre accettori di elettroni diversi dall'ossigeno richiede la presenza di specifici enzimi: i batteri idrogeno produttori si servono dell'idrogenase.

All'interno di un fango anaerobico, la famiglia di batteri idrogenoproduttori più comune è quella dei *Clostridia*, solitamente selezionata mediante pretrattamento termico o applicando un controllo biocinetico adottando particolari valori di pH, temperatura, carico organico e tempo di ritenzione idraulica.

I substrati idonei alla produzione di idrogeno sono quelli ricchi di carboidrati (Levin D.B. et al., 2004), ma molti programmi di ricerca si stanno focalizzando sullo studio della produzione di idrogeno da substrati lignocellulosici, per il loro contenuto in amido, cellulosa ed emi-cellulosa.

La produzione di bio-idrogeno mediante dark fermentation è caratterizzata da elevati tassi di produzione, ma basse concentrazioni di idrogeno nel biogas, in quanto i carboidrati non vengono convertiti integralmente in idrogeno ed anidride carbonica, ma vi sono numerosi co-prodotti come gli acidi organici, idonei per la successiva metanogenesi o fotofermentazione.

Durante il convegno "Biohydrogen 2002" è emerso il crescente interesse internazionale nella produzione di idrogeno da rifiuti organici ed acque reflue; numerosi programmi di ricerca sono stati attivati in tutto il mondo (Paesi Bassi, Giappone, Cina, Ungheria, Canada, USA, Korea, Germania,...); tali studi si stanno focalizzando su tre campi principali: l'ingegnerizzazione dei bioreattori, l'ottimizzazione dei parametri operativi, ambientali e l'ingegneria metabolica. Gli obiettivi principali sono:

- approfondire gli aspetti chimici, biomolecolari e fisiologici dei metabolismi che portano alla produzione di idrogeno;
- studiare le rese in idrogeno di differenti biomasse come i residui della lavorazione delle patate, la frazione organica dei rifiuti urbani, i fanghi delle cartiere, il siero di latte, coltivazioni energetiche come il sorgo zuccherino, i reflui delle distillerie, i residui della lavorazione dei succhi di frutta,....;
- valutare la fattibilità tecnico-economica della produzione combinata di idrogeno e metano;
- ottimizzare la concentrazione ed il tempo di residenza della biomassa microbica in modo da migliorare l'utilizzazione del substrato e le rese di conversione;
- ottimizzare i pretrattamenti e le condizioni operative dei bioreattori per migliorare la degradabilità dei substrati e favorire lo sviluppo di biomassa idrogenoproduttrice;
- ridurre la competizione tra le diverse famiglie batteriche che utilizzano gli elettroni;
- identificare idonei ed economici sistemi per la separazione dell'idrogeno come quelli a membrana;

- ottimizzare la gestione del biogas per mantenere le pressioni parziali di idrogeno ed il potenziale di ossidoriduzione all'interno di adeguati range di valori, in particolare tra 0,3 e 6×10^{-4} atm (Angenent L.T., 2004) il primo ed intorno ai -400V -500V il secondo;
- sviluppare nuove tecnologie per sfruttare la frazione di biomassa non fermentescibile;
- sviluppare progetti su scala pilota per valutare le opportunità e le potenzialità di eventuali applicazioni industriali.

Un esempio di tali programmi è rappresentato da HYVOLUTION, che vuole sviluppare lo studio della produzione di idrogeno da biomasse mediante trattamenti non termici; in particolare, si basa sulla combinazione della fermentazione termofila e fotoeterotrofica. E' stata preferita la fermentazione termofila ($>70^{\circ}\text{C}$) a quella mesofila perché la prima raggiunge rese di conversione in idrogeno più elevate (3 moli di H_2 contro 1-2 moli di H_2 per mole di glucosio).

Come substrati di partenza sono stati selezionati la molassa, le bucce di patata, la crusca e la paglia d'orzo (Claassen et al., 2010).

1.5 DIFFUSIONE DEGLI IMPIANTI DI DIGESTIONE ANAEROBICA IN EUROPA

Potremmo classificare gli impianti di digestione anaerobica in base alla taglia ed alla complessità dell'impianto e sulla biomassa alimentata; ne risulterebbero così tre tipologie:

- *impianti semplificati o su scala ridotta*, usati per trattare piccole quantità di substrati (5-100 m^3), spesso privi di riscaldamento; questi impianti vengono utilizzati nei paesi in via di sviluppo come l'Asia, l'India, il Vietnam, alcune Regioni della Cina per smaltire i rifiuti domestici ricavando il gas necessario per l'illuminazione, il riscaldamento ed il gas per cucina
- *impianti di digestione o codigestione agricoli*, i più diffusi sia in Europa che in Nord America, trattano principalmente gli effluenti delle fattorie, a volte consorziate per ridurre le spese di investimento e migliorare i guadagni derivanti dalla vendita dell'energia elettrica; solitamente, il calore prodotto da tali impianti viene sfruttato per i digestori e per le attività ed i fabbricati agricoli;
- *impianti industriali*, normalmente di grandi dimensioni ($>5000 \text{ m}^3$), idonei a trattare rifiuti provenienti da particolari attività industriali (Tipperary Institute, 2007).

Sono oltre 3000 i digestori anaerobici operanti su liquami zootecnici nei Paesi dell'UE, in particolare in Germania, seguita da Danimarca, Austria, Svizzera, Italia e Svezia. È doveroso ricordare anche che il recupero di biogas dalle discariche per rifiuti urbani rappresenta in Europa, ed

in particolare in Gran Bretagna, la più importante fonte di energia alternativa da biomasse, con oltre 450 impianti operativi

La Germania è certamente il Paese europeo nel quale negli ultimi dieci anni la digestione anaerobica ha avuto il maggior impulso (Figura 1.6), in particolare nel comparto zootecnico. Gli ultimi dati relativi al 2005, parlano di circa 2.700 impianti esistenti con una potenza elettrica installata di circa 665 MW, 400 piccole e medie imprese che offrono servizi di settore e più di 8000 persone che lavorano nel campo del biogas. Circa il 94% degli impianti di biogas operano in codigestione, trattando assieme ai liquami zootecnici altri substrati organici, scarti dell'agro-industria, scarti domestici e della ristorazione, soprattutto colture energetiche (mais, sorgo zuccherino, barbabietola da foraggio, patate ecc.) e residui colturali. Importante per lo sviluppo del settore è stata la politica di incentivazione del Governo tedesco; questi ha fissato un prezzo per l'energia elettrica da biogas che, con l'aggiornamento dell'Agosto 2004, può arrivare fino a 21,5 centesimi di Euro/ kWh per un periodo di 20 anni ed eroga, in genere, anche un contributo sull'investimento.

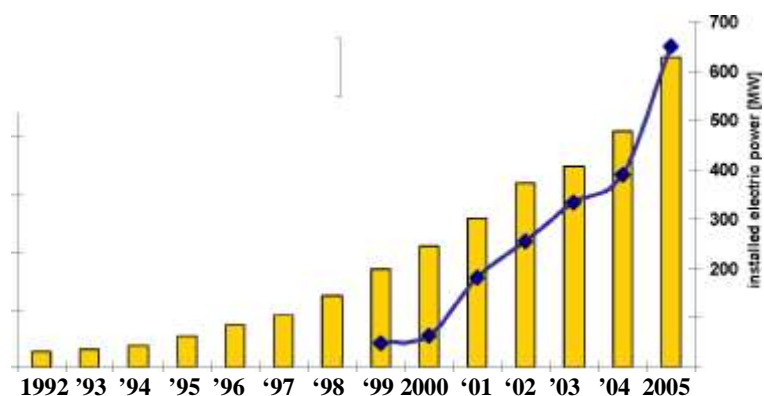


Figura 1.6 Impianti di biogas e potenza installata in Germania (German Biogas Association, 2004).

In Svezia ci sono sette impianti in aziende agricole e 10 impianti centralizzati che codigeriscono prevalentemente la frazione organica dei rifiuti solidi urbani da raccolta differenziata e rifiuti organici provenienti dalle attività industriali. In questo Paese puntano all'utilizzo del biogas come combustibile per i veicoli: il biogas è disponibile nelle stazioni di rifornimento di ben 24 località nel Sud della Svezia, inoltre circolano almeno 4000 veicoli a biogas inclusi gli autobus delle autorità locali. La promozione del biogas come combustibile per veicoli deve sottostare a specifiche indicazioni di qualità (C. Gomez Da Costa, 2006).

Come precedentemente detto, negli ultimi anni sta crescendo di importanza anche l'utilizzo della digestione anaerobica nel trattamento della frazione organica raccolta in modo differenziato dei

rifiuti urbani (FORSU), in miscela con altri scarti organici industriali e con liquami zootecnici (codigestione).

In Danimarca, in particolare, sono attualmente funzionanti 22 impianti centralizzati (DAC) di codigestione che trattano annualmente circa 1.100.000 t di liquami zootecnici e 375.000 t di residui organici industriali e FORSU e circa 50 impianti di tipo “on farm”. Il biogas è principalmente utilizzato per la cogenerazione ed il calore prodotto viene sfruttato localmente. La Danimarca è diventata leader a livello internazionale ed ha raggiunto una considerevole esperienza attraverso programmi mirati di supporto, condivisione di informazioni, formazione tecnica ed impegno nella ricerca e nello sviluppo.

Sono stati censiti in Europa circa 130 impianti di digestione anaerobica che trattano frazione organica di rifiuti urbani (sia da raccolta differenziata, sia da selezione meccanica) e/o residui organici industriali, con una capacità di trattamento di circa 3,9 milioni di tonnellate per anno.

Per il 2010 EurObserv'ER ha stimato una produzione di biogas in Europa di 8700 ktep, di cui gran parte viene dalla captazione del gas da discarica.

1.6 DIFFUSIONE DEGLI IMPIANTI DI DIGESTIONE ANAEROBICA IN ITALIA

EurObserv'ER ha stimato stima per l'Italia una produzione di biogas nel 2006 di 353,8 ktep (circa 4,3 milioni di MWh). Circa l'80% di questa produzione è attribuibile al recupero di biogas dalle discariche per rifiuti urbani.

In Italia non è ancora previsto alcun incentivo per la produzione di biometano.

Nel 2007 è stato fatto, ad opera del C.R.P.A. (“Energia da biogas”, 2008) un censimento degli impianti di biogas presenti in Italia (di cui si riportano in figura 1.7 i principali risultati), dal quale si evince il forte sviluppo di questa tecnologia nel settore agricolo e la nuova tendenza ad alimentare il digestore con più substrati insieme.

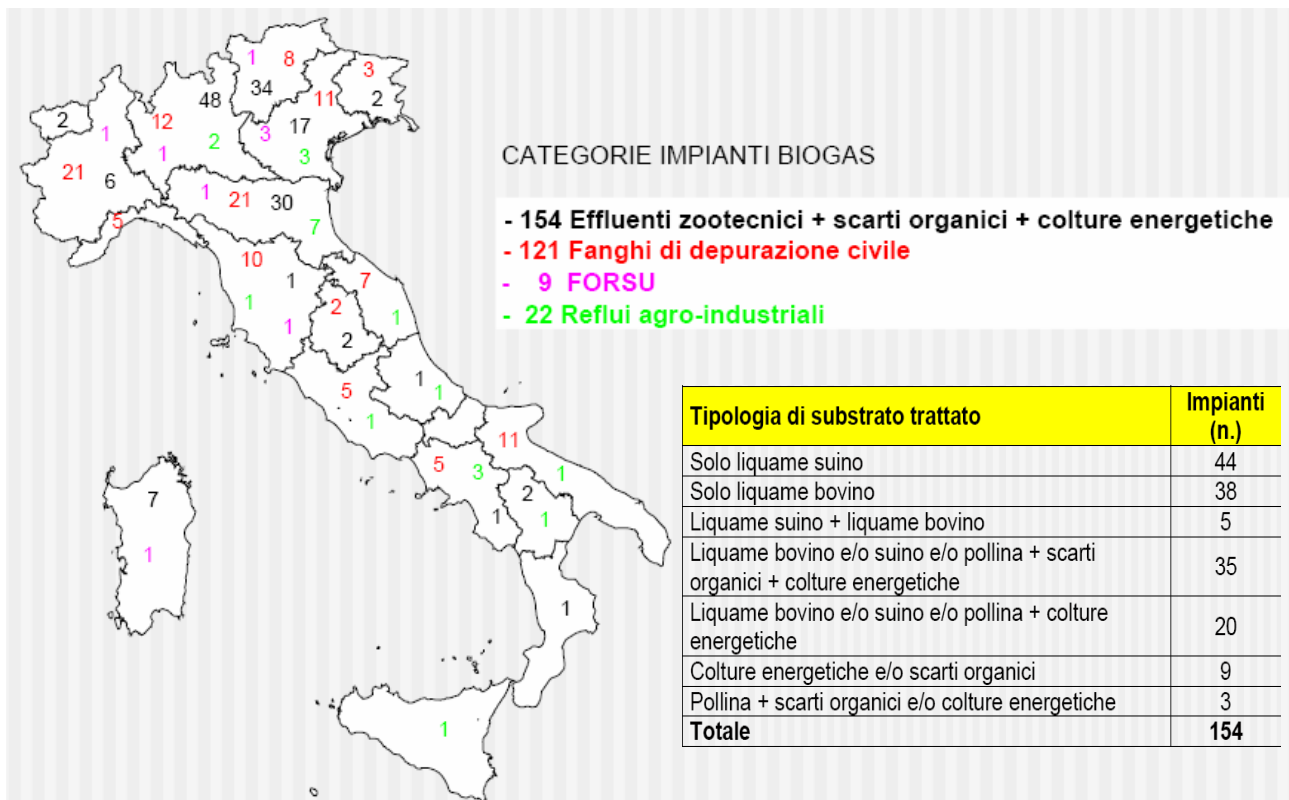


Figura 1.7 Diffusione degli impianti di digestione anaerobica in Italia (CRPA, 2007).

All' ottobre 2007 sono stati rilevati 185 impianti di biogas che operano con effluenti zootecnici, colture energetiche, residui organici, reflui dell' agro-industria e la frazione organica dei rifiuti urbani. In questo numero sono compresi anche gli impianti in attesa di autorizzazione e in costruzione. La maggior parte degli impianti censiti, ovvero 154 (Figura 1.7), opera con effluenti zootecnici, scarti agricoli, residui agroindustriali e colture energetiche.

Relativamente agli impianti di digestione anaerobica per la stabilizzazione dei fanghi di depurazione civile e industriale (realizzati per lo più all'interno di grossi impianti urbani di depurazione delle acque reflue civili e industriali), sulla base di un precedente censimento (Gerli A., Merzagora W., 2000) si stimano più di 120 impianti di grandi dimensioni.

Notevole pure il recupero delle discariche per rifiuti urbani, che grazie a circa 100 impianti operativi e circa 130 MWe installati rappresenta un'altra importante fonte di biogas da biomasse.

Rispetto al censimento del 1999, gli impianti che utilizzano effluenti zootecnici sono aumentati di circa 43 unità (+60%) e di 78 unità (+108%) se si considerano anche quelli attualmente in fase di realizzazione; questo conferma il forte impulso che la digestione anaerobica sta avendo nel nostro paese.

Età impianti operativi	Impianti (n.)
> di 16 anni	10
Tra i 5 e 15 anni	59
Meno di 5 anni	31
Dato non disponibile	15
Totale operativi	115
In costruzione	22
In fase di autorizzazione	17
Totale	154

Tabella 1.9 *Età degli impianti di biogas che operano con liquami zootecnici, scarti agro-industriali e colture Energetiche (CRPA, 2007).*

Dall'indagine è risultato che gli impianti sono realizzati per la quasi totalità nelle regioni del Nord. Le aree più interessate risultano essere quelle in cui è presente una maggiore concentrazione di allevamenti zootecnici come la Lombardia, l'Emilia Romagna e il Veneto; alcuni impianti si stanno pure sviluppando in zone in cui sono prodotte quantità significative di scarti e sottoprodotti organici del comparto agro-industriale in co-digestione, anche come soluzione gestionale al recupero di questi scarti.

Il numero di impianti risulta invece decisamente più contenuto nel Centro e nel Sud dell'Italia. La quantità di impianti presenti in Provincia di Bolzano è invece influenzata dalla vicinanza con l'Austria e la Germania, oltre che dalla forte politica di incentivazione dell'amministrazione provinciale.

Dal censimento risulta consistente la presenza di impianti che utilizzano solo liquame suino; alcuni di questi rappresentano la generazione di impianti di biogas semplificati realizzati principalmente ad inizio degli anni Novanta sovrapponendo una copertura di materiale plastico e una vasca e/o laguna di stoccaggio dei liquami. Successivamente, anche in Italia si è mostrato interesse alla co-digestione dei liquami zootecnici in miscela a biomasse come colture energetiche e scarti organici.

Relativamente alla tipologia di reattori prevale decisamente quella della vasca a pareti verticali miscelata e coibentata (CSTR = Completely Stirred Tank Reactor), nella maggior parte dei casi realizzata in cemento armato. Il reattore a flusso orizzontale a pistone (PFR = Plug Flow Reactor) risulta prevalente soprattutto dove vengono trattati i liquami suini da soli.

Il volume dei digestori è nella maggior parte dei casi compreso tra 1000 e 5000 m³ e il tempo di ritenzione idraulica prevalente è tra 16 e 25 giorni. Riguardo la temperatura maggiormente utilizzata negli impianti nei quali è stato rilevato tale dato è compresa tra i 30 e 40° C (mesofilia). Inoltre sono stati rilevati 8 impianti che lavorano con temperature superiori a 50° C (termofilia).

Solo 10 degli impianti censiti risultano operativi da più di 16 anni (Tabella 1.9), a dimostrazione del recente interesse sviluppatosi in Italia in questo settore, in forte ritardo rispetto a quanto avvenuto in Germania.

Per quanto riguarda l' utilizzo del biogas, negli impianti per effluenti zootecnici prevale la cogenerazione; solo in 8 impianti (tra quelli per i quali si è ricevuta l' informazione, ma il numero probabilmente è superiore), in genere annessi a caseifici per la produzione di Grana Padano o Parmigiano-Reggiano, il biogas viene bruciato direttamente in caldaia per la sola produzione di calore. Dei 154 impianti che trattano effluenti zootecnici, scarti agricoli e agro-industriali e colture energetiche, la maggior parte hanno una potenza elettrica installata inferiore a 100 KWe e 14 maggiore di 1 MWe, per un totale di circa 49 MWe installati, negli impianti per cui il dato è disponibile.

Inoltre, sono stati rilevati 7 impianti di trattamento della frazione organica pre-selezionata da raccolta differenziata (Forsu), da sola o in miscela con fanghi di depurazione, e 2 impianti che effettuano il trattamento della frazione organica da selezione meccanica in miscela con fanghi di depurazione.

Tra gli impianti che utilizzano effluenti zootecnici ci sono anche altri 4 impianti (di cui 1 in costruzione e 1 in fase autorizzativa) che trattano Forsu insieme a liquami, pollina, fanghi agro-industriali e colture energetiche.

In tabella 1.10 vengono riportati i principali risultati del censimento appena discussi.

TEMPERATURA DI PROCESSO	n° impianti
Psicrofilia	8
Mesofilia	81
Termofilia	8
Dato non disponibile	57
Totale	154

VOLUME TOTALE DIGESTORI	n° impianti
< 500 m ³	24
Tra 500 e 950 m ³	17
Tra 1000 e 5000 m ³	47
> 5000 m ³	20
Dato non disponibile	46
Totale	154

Potenza elettrica	Impianti (n.)
< 100 kWe	44
110 - 500 kWe	28
500 - 1.000 kWe	19
>1 MWe	14
Biogas in caldaia	8
Dato non disponibile	41
Totale	154

TEMPO DI RITENZIONE IDRAULICA	n° impianti
< 15 giorni	3
Tra 16 e 25 giorni	45
Tra 26 e 35 giorni	9
> 36 giorni	37
Dato non disponibile	60
Totale	154

TIPO DI REATTORE	n° impianti
Vasca a pareti verticali (CSTR)	77
Lagone	3
PFR	40
Altro	1
Dato non disponibile	33
Totale	154

Tabella 1.10 Risultati del censimento fatto dal CRPA nel 2007.

1.7 DIFFUSIONE DEGLI IMPIANTI DI DIGESTIONE ANAEROBICA INTEGRATI CON LE CELLE A COMBUSTIBILE

Rispetto alle celle che operano a bassa temperatura le MCFC presentano alcuni vantaggi:

- cinetiche di reazioni più veloci che permettono di utilizzare metalli non preziosi come catalizzatori (Ni);
- maggiore flessibilità nell'uso di combustibili (in particolare il CO considerato un veleno per le celle a bassa temperatura non lo è per le MCFC, al contrario è un combustibile insieme all'idrogeno)

La conseguenza è che tali celle possono operare con una grande varietà di combustibili alternativi derivanti da residui, frazione organica di rifiuti urbani, biomasse di origine organica provenienti dai settori agricolo ed agro-industriale, reflui di origine zootecnica e civile (impianti di depurazione delle acque reflue urbane). In questi combustibili sono però presenti tracce di sostanze che possono avere effetti dannosi causando la degenerazione delle proprietà catalitiche degli elettrodi della cella.

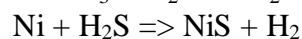
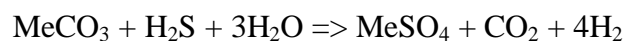
Per cui per poter utilizzare combustibili non convenzionali nelle MCFC è fondamentale purificare il gas, eliminando tutti gli elementi, seppur in tracce, che hanno effetti dannosi sulla performance e sulla durabilità della cella, fino al limite di tolleranza definito per le celle stesse.

I livelli di tolleranza di una MCFC riguardanti alcune impurità ritenute più rilevanti sono menzionati in tabella 1.11.

<i>Contaminante</i>	<i>Tolleranza</i>	<i>Effetti</i>
Solfuri: H ₂ S, COS, CS ₂	0.5-1 ppm	Deattivazione dell'elettrodo Reazione con l'elettrolita con la formazione di SO ₂ .
Halides: HCl, HF	0.1-1 ppm	Corrosione Reazione con l'elettrolita
Siloxanes: HDMS, D5	10-100 ppm	Deposito dei silicati
NH ₃	1-3%	NB: Combustibile a basse concentrazioni. Reazione con l'elettrolita con la formazione di NO _x .
Particulates	10-100 ppm	Deposizione, plugging
Tars	2000 ppm	Deposizione di Carbone
Heavy metals: As, Pb, Zn, Cd, Hg	1-20 ppm	Deposizione Reazione con l'elettrolita

Tabella 1.11 Contaminanti e loro limiti di tolleranza per le MCFC

Gli effetti nocivi di H₂S sono riconducibili a reazioni chimiche ed elettrochimiche sia con l'elettrolita sia con l'anodo.



Tali effetti sono reversibili solo a bassa concentrazione di H₂S perché a concentrazioni elevate si formano composti a base di zolfo, come Ni₂S₃, termodinamicamente stabili.

Esistono molti metodi per la rimozione delle impurità dannose, che possono essere classificati in due gruppi: metodi fisico-chimici (purificazione catalitica, adsorbimento, scrubbing, separazione mediante membrane, condensazione) e metodi biotecnologici (biofiltri, bioscrubber, biotrickling filters).

Non tutti i processi sopra descritti sono però in grado di raggiungere i bassi livelli di inquinanti richiesti per le celle a combustibile a carbonati fusi (in particolare H₂S < 1 ppm).

La tecnologia più utilizzata è quella dell'adsorbimento per il quale vengono utilizzati diverse tipologie di materiali (carboni attivi, zeolite, silice, ossidi metallici) tipicamente usati anche per la purificazione di combustibili gassosi convenzionali, a monte delle reazioni di reforming.

Dopo il clean up è necessaria una sezione di reforming per convertire il metano in idrogeno ed anidride carbonica mediante un processo termo-chimico .

Esistono diverse tipologie di REFORMING, a seconda che la carica di idrocarburi reagisca con vapore o con ossigeno, con entrambi, o in assenza di essi:

- Reforming con Vapore
- Ossidazione Parziale

- Reforming Autotermico
- Cracking

Il gas prodotto noto come “Syngas” può essere ulteriormente processato per incrementare il contenuto di H₂, mediante conversione del CO a CO₂ (SHIFT).

Nel caso in cui siano richieste purezze particolari per il gas prodotto (CO<10 ppm, H₂>99,99%) sono necessari ulteriori trattamenti, in particolare Ossidazione Selettiva per ossidare appunto il CO a CO₂ (PROX o SOX), ed un sistema di adsorbimento a setacci molecolari che separa l’H₂ da tutti gli altri composti presenti (PSA).

Il reforming con vapore o STEAM REFORMING è il più noto e commercialmente diffuso processo per la produzione di idrogeno. Negli Stati Uniti, oggi, più del 90% dell’idrogeno è prodotto attraverso lo Steam Reforming del CH₄.

Attività di sviluppo di sistemi basati su MCFC sono in corso in Italia, Giappone, Corea, Germania, USA. Sin dagli anni ’90, i sistemi MCFC sono stati testati in applicazioni nel range di 40 kW_e e 1.8 MW_e. L’aumento del numero di installazioni di impianti MCFC nel mondo e’ dovuto principalmente al ruolo forte che hanno nel mercato due importanti industrie di settore: quella americana la Fuel Cell Energy (FCE) e la tedesca MTU On-Site Energy.

Molte industrie e centri di ricerca hanno dimostrato buone performance e flessibilità dei sistemi MCFC, e molti impianti di piccola e media scala (250kW-2MW) sono stati installati e messi in esercizio in molti paesi, soprattutto dove sono presenti limiti ambientali molto restrittivi (California), o dove e’ il governo del paese stesso a spingere verso lo sviluppo della tecnologia (Corea).

Nelle tabelle 1.12, 1.13 ed 1.14 viene presentata una panoramica dei principali progetti dimostrativi che operano con diverse tipologie di combustibili, principalmente con biogas, e che sono stati sviluppati dai gruppi: FuelCell Energy (FCE), MTU On-Site Energy (MTU) and Ansaldo Fuel Cells.

FCE (USA)

La FCE ha accumulato un’esperienza significativa sul sistema 250 kW utilizzando diversi combustibili ed in diverse applicazioni.

Questi sistemi sono stati sviluppati inizialmente per utilizzare gas naturale, ma anche altri combustibili come biogas (Figura 1.8), gas da discarica, gas da carbonio, sono considerati una valida alternativa.

Impianto	Applicazione	Messa in esercizio	Potenza nominale
King County, CA (USA)	Waste Water Biogas	06/2004	1 MW
Kirin (Japan)	Digester Gas from Brewery Process	09/2003	250 kW
Fukuoka (Japan)	Waste Water Biogas	01/2004	250 kW
Palmdale, CA (USA)	Waste Water Biogas	08/2003	250 kW
Santa Barbara, CA (USA)	Waste Water Biogas	09/2003	500 kW
Tancheon, Seul (Korea)	Sewage Digester Gas	04/2006	250 kW
Super Eco Town, Tokyo (Japan)	Anaerobic Digester Gas from Food Recycling Facility	06/2006	250 kW
Sierra Nevada , CA (USA)	Biogas (waste by-product of the brewing process)	05/2005	1 MW
Terminal Island, San Pedro, CA (USA)	Sewage Digester Gas		250 kW
KEEP (Japan)	Waste Water Biogas	01/2006	250 kW
Tulare, CA (USA)	Waste Water Biogas	10/2007	900 kW
Dublin-San Ramon, CA (USA)	Waste Water Biogas	03/2008	600 kW
Chevron Energy Solutions, Rialto CA (USA)	Operated on biogas from waste water and kitchen grease	10/2007	900 kW
Southern California Gas Company, Riverside CA (USA)	Operated on biogas from waste water treatment	08/2008	1 MW
Turlock, CA (USA)	Waste Water Biogas	10/2008	1.2 MW
Moreno Valley, CA (USA)	Waste Water Biogas	10/2008	750 kW
Gills Onions, CA (USA)	Biogas from onion peel waste	10/2008	600 kW
Livermore, CA (USA)	Waste Water Biogas	In costruzione	600 kW
Point Loma, CA (USA)	Waste Water Biogas	In costruzione	300 kW
San Diego	Waste Water Biogas	In costruzione	1.2 MW
UC San Diego	Waste Water Biogas	In costruzione	2.4 MW

Tabella 1.12 Impianti FCE alimentati a biogas



Figura 1.8 Impianto di trattamento delle acque reflue di King County Renton, Washington, USA

MTU (Germania)

MTU On-Site Energy ha sviluppato il suo sistema cogenerativo utilizzando lo stack della FCE.

Tra i vari impianti in esercizio (Figura 1.9), molti hanno raggiunto le 30.000 ore di vita e molte nuove applicazioni stanno per essere messe in opera.

Impianto	Applicazione	Potenza nominale
Ahlen	Waste Water Biogas	250 kW
Leonberg	Anaerobic Digester Gas from “green bin“ waste treatment	250 kW

Tabella 1.13 Impianti MTU alimentati a biogas



Figura 1.9 Impianto di digestione anaerobica di rifiuti organici di Leonberg, Germania

ANSALDO FUEL CELLS (AFCo) (Italia)

Taglia dell'impianto	Tipologia impianto	Localita'	Obiettivi	Supporto
125 kW	Gasificazione di biomassa	ENEA Trisaia	Dimostrazione dell'impianto integrato gasificatore e cella a combustibile	Commissione Europea/Ministero della Ricerca
MW class	Impianto di trattamento delle acque, digestione anaerobica e discarica	Terni	Scaling-up with ADG and landfill	Commissione Europea

Tabella 1.14 Progetti dimostrativi di Ansaldo Fuel Cells alimentati a biogas

Al momento è in fase di realizzazione un progetto dimostrativo che utilizza syngas prodotto da un gassificatore di 500 kWth per alimentare uno stack AFCo da 125 kW; l'impianto si trova nel centro di ricerca ENEA Trisaia.

2. IDROGENO E CELLE A COMBUSTIBILE: STATO ATTUALE DELLE CONOSCENZE

2.1 GENERALITA' SULL'IDROGENO

L'idrogeno, l'elemento più leggero ed abbondante dell'universo, è assai raro sulla terra allo stato elementare a causa della sua estrema volatilità, si trova ad esempio nelle emanazioni vulcaniche, nelle sorgenti petrolifere, ma è molto diffuso sotto forma di composti (acqua, idrocarburi, sostanze minerali, organismi animali e vegetali) e può quindi essere prodotto da diverse fonti. L'interesse per il suo impiego come combustibile, sia per applicazioni stazionarie che per la trazione, deriva dal fatto che l'inquinamento prodotto è quasi nullo: infatti, se usato in sistemi a combustione produce vapor d'acqua e tracce di ossidi di azoto, oppure solo vapor d'acqua se utilizzato con sistemi elettrochimici con celle a combustibile.

Rispetto agli altri combustibili, l'idrogeno è un gas inodore, incolore non velenoso, estremamente volatile e leggero: presenta quindi un ridotto contenuto energetico per unità di volume, mentre ha il più alto contenuto di energia per unità di massa. Per fare un confronto con un altro combustibile, ad esempio il gasolio, possiamo dire che un litro di gasolio come contenuto energetico equivale a 3,12 m³ di idrogeno gassoso in condizioni normali e a 4,13 l di idrogeno liquido, dove però la combustione di idrogeno può essere realizzata con un'efficienza più alta.

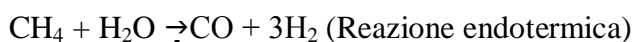
A fronte di queste qualità energetiche e soprattutto ambientali, tuttavia l'introduzione dell'idrogeno come combustibile e più in generale come vettore energetico, richiede che siano messi a punto le tecnologie necessarie per agevolare la produzione, il trasporto, l'accumulo e l'utilizzo. A titolo di esempio, solo per la liquefazione a - 253 °C occorrono particolari tecnologie oltre che la predisposizione di speciali container per i trasporti.

Per quanto riguarda la produzione, ricordiamo che le fonti primarie di partenza possono essere sia fossili che rinnovabili in modo da contribuire alla diversificazione ed all'integrazione tra i diversi tipi di energia.

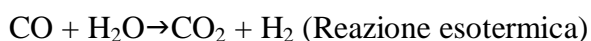
2.2 PROCESSI PER LA PRODUZIONE DELL'IDROGENO

- STEAM METHANE REFORMING

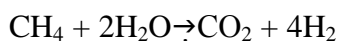
Lo steam reforming del metano è un processo ben sviluppato ed altamente commercializzato e attraverso il quale si produce circa il 48% dell'idrogeno mondiale. Tale metodo può essere applicato anche ad altri idrocarburi come l'etano e la nafta. Non possono essere utilizzati idrocarburi più pesanti perché essi potrebbero contenere impurità. Altri processi, invece, come l'ossidazione parziale, sono più efficienti con idrocarburi più pesanti. Lo SMR implica la reazione di metano e vapore in presenza di catalizzatori. Tale processo, su scala industriale, richiede una temperatura operativa di circa 800 °C ed una pressione di 2,5 MPa. La prima fase consiste nella decomposizione del metano in idrogeno e monossido di carbonio. Nella seconda fase, chiamata "shift reaction", il monossido di carbonio e l'acqua si trasformano in biossido di carbonio ed idrogeno. Le reazioni chimiche che si svolgono nel processo sono:



All'uscita dal "reformer" il monossido di carbonio, reagendo con il vapore, si trasforma in biossido di carbonio che è allontanato purificando così l'idrogeno prodotto:



La reazione netta è perciò:

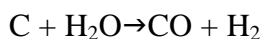


Il rendimento del processo si aggira sul 50%-70%. Nello steam reforming tradizionale, gli idrocarburi sono la fonte sia dell'energia chimica, sia dell'energia termica,: circa il 45% del consumo degli idrocarburi è destinato alla produzione di calore. Poiché l'idrogeno in tal modo prodotto è più costoso della sostanza di partenza, il metano, la sostituzione di questo con l'idrogeno come combustibile non è conveniente. I costi dello SMR sono notevolmente inferiori a quelli dell'elettrolisi e competitivi con quelli delle altre tecnologie, esso comporta inoltre un ridottissimo impatto ambientale. Alcuni autori, sostengono che la tecnologia SMR può essere conveniente, se combinata con l'alimentazione di veicoli, per l'applicazione su celle a combustibile prodotte su scala ridotta. Altre innovazioni invece, riguardano più in particolare lo SMR stesso. Uno degli obiettivi della ricerca è, infatti, quello di migliorare il tradizionale processo SMR con il perfezionamento di un nuovo processo denominato Sorbtion Enhanced Reforming (SER). Rispetto al tradizionale SMR tale processo implica la produzione di idrogeno a temperatura particolarmente bassa e l'abbinamento di un processo di rimozione selettiva dell'anidride carbonica rilasciata durante la fase

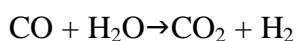
di reforming. Il vantaggio principale del SER quindi, consiste nell'ottenere direttamente dei flussi separati, estremamente puri, sia di idrogeno che di CO₂ senza ricorrere a costosi sistemi di purificazione. Questo nuovo processo ha dunque la possibilità di prevalere rispetto ai processi convenzionali, e di favorire l'introduzione a breve termine dell'idrogeno, non solo per i ridotti costi operativi che esso comporta ma anche per il contributo alla riduzione della concentrazione dei gas serra nell'atmosfera. Le attività di ricerca sono ovviamente volte all'individuazione dei materiali più idonei all'assorbimento di CO₂, alla dimostrazione della validità tecnica dei sistemi sperimentali e all'analisi dei relativi vantaggi economici.

- *GASSIFICAZIONE DEL CARBONE E DEI COMBUSTIBILI FOSSILI*

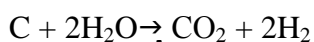
In generale, il processo di gassificazione consiste nella parziale ossidazione, non catalitica, di una sostanza solida, liquida o gassosa che ha l'obiettivo finale di produrre un combustibile gassoso, formato principalmente da idrogeno, ossido di carbonio e da idrocarburi leggeri come il metano. Tramite la gassificazione il carbone viene convertito, parzialmente o completamente, in combustibili gassosi i quali, dopo essere stati purificati vengono utilizzati come combustibili, materiali grezzi per processi chimici o per la produzione dei fertilizzanti. La produzione di idrogeno mediante gassificazione del carbone è una tecnologia che trova numerose applicazioni commerciali, ma è competitiva con la tecnologia SMR solo dove il costo del gas naturale è molto elevato (per esempio la Repubblica Popolare di Cina e il Sud Africa). Le reazioni chimiche che avvengono sono:



Con altro vapore a 500°C e un catalizzatore a base di ossidi di ferro si può ottenere idrogeno anche dall'ossido di carbonio.



Complessivamente il processo di gassificazione del carbone si basa sulla reazione



La gassificazione di combustibili fossili si presenta economicamente interessante nelle regioni in cui il carbone abbonda ed è poco costoso.

La produzione da fonti fossili, però, ha l'inconveniente di dar luogo – come prodotto di scarto – alla emissione di grandi quantità di CO₂, cosicché l'idrogeno – pur utilizzabile in modo pulito – non è comunque incolpevole a causa dell'inquinamento prodotto nel ciclo di lavorazione.

Per ovviare a ciò occorrerebbe raccogliere e confinare (immagazzinare in giacimenti geologici per impedire la reimmissioni in atmosfera) la CO₂ prodotta nei grossi impianti, sfruttando l'esperienza

in materia delle compagnie petrolifere. Per queste si può anche ipotizzare una parziale riconversione che consenta di produrre idrogeno dagli idrocarburi, idrogeno che verrebbe poi utilizzato negli autoveicoli (conservando ovviamente il profitto per le compagnie).

Dal punto di vista ambientale, questa soluzione ha il vantaggio di evitare le emissioni di CO₂ di una miriade di veicoli sparsi sul territorio, concentrandole negli impianti petrolchimici da dove però potrebbero essere catturate con opportuni filtri, trasformate in forma liquida o solida e poi immagazzinate in giacimenti geologici profondi e di caratteristiche adeguate che ne dovrebbero impedire la reimmissione in atmosfera. Nel nostro Paese, come in altri, le opzioni principali sono due:

- ✓ pompaggio nei giacimenti esauriti di gas e petroli;
- ✓ immissione nei cosiddetti acquiferi salini (ammassi di rocce sedimentarie porose permeabili e saturate di acqua), formazioni stabili sotterranee non altrimenti utilizzabili, e in fondali oceanici situati a grande profondità (oltre 1.000 m sotto il livello del mare) dove la CO₂ si manterrebbe allo stato liquido indefinitamente a causa dell'enorme pressione ivi esistente.

Dal punto di vista tecnico, queste proposte – il cui sviluppo già costituisce di per sé un programma di ampie dimensioni, sono già oggi realizzabili con qualche aggiustamento e modifica di tecnologie esistenti in modo da consentire uno sviluppo graduale delle infrastrutture del settore energetico e quindi una riduzione degli inquinanti nel breve-medio termine. E' tuttavia da tener presente che la produzione di idrogeno da combustibili fossili deve essere considerata come una sorta di “ponte tecnologico” verso la produzione da fonti rinnovabili, soluzione più promettente nel lungo termine, in quanto lascerebbe irrisolti in particolare i problemi economici a causa dell'inevitabile progressivo esaurimento delle riserve di combustibili fossili e del costo aggiuntivo del confinamento della CO₂

- *PRODUZIONE DALL'ACQUA*

Esistono vari processi per ottenere idrogeno dall'acqua:

- *ELETTROLISI*

Questo è sicuramente il processo più maturo per la produzione industriale, e sono stati costruiti alcuni grandi impianti nelle vicinanze di centrali idroelettriche che producono elettricità a basso costo. E' importante però ricordare che, seppur svantaggioso, dalla produzione di idrogeno

mediante il processo elettrolitico si ottiene anche ossigeno puro, da utilizzare in diversi modi. L'elettrolisi è il metodo più comune per la produzione di idrogeno anche se incontra notevoli ostacoli per la quantità limitata di idrogeno prodotta e per i costi, ancora troppo elevati, dovuti all'impiego di energia elettrica. Attualmente, solo il 4% della produzione mondiale di idrogeno avviene per elettrolisi dell'acqua e solo per soddisfare richieste limitate di idrogeno estremamente puro. Per risolvere questo problema, si prevede l'applicazione dell'elettrolisi con vapore ad alta temperatura (900-1000 °C). L'alta temperatura del sistema accelera le reazioni, riduce le perdite d'energia dovute alla polarizzazione degli elettrodi ed accresce l'efficienza complessiva del sistema. Questa tecnologia offre l'opportunità di ridurre il consumo di elettricità al 35% di quella utilizzata dagli attuali elettrolizzatori in commercio. Questa notevole riduzione dei costi, e l'elevata efficienza di conversione stimata (circa il 90%), consentirebbe all'elettrolisi di essere competitiva anche con lo steam reforming, che richiede notevoli investimenti strutturali.

- *TERMOLISI*

La termolisi è la dissociazione delle molecole di acqua tramite solo apporto di calore che richiede temperature molto elevate, dell'ordine dei 3000°C. Con temperature così elevate, è complicato però separare l'idrogeno dall'ossigeno dati i notevoli problemi che pone la resistenza dei materiali.

- *DECOMPOSIZIONE MEDIANTE CICLI TERMOCHIMICI*

Con temperature più basse, tecnologicamente compatibili con i materiali conosciuti, è possibile ottenere la dissociazione dell'acqua per mezzo di cicli chiusi di reazioni chimiche di tipo endotermico. Tali tecnologie di produzione sono motivate dalla speranza di individuare un processo che possa utilizzare direttamente una fonte di calore ad alta temperatura, solare o nucleare (in particolare nei reattori HTGR, caratterizzati da una alta temperatura di uscita dei vapori) con un rendimento globale maggiore di quello ottenibile da un impianto di elettrolisi.

- *FOTOLISI*

Essa si propone di ottenere la dissociazione della molecola dell'acqua fornendo l'energia necessaria sotto forma di radiazioni luminose solari.

Decomposizione mediante fotoelettrolisi: L'ultima possibilità di produrre idrogeno impiega il biossido di titanio o rutilio – TiO_2 – come fotoelettrodo. Questo sistema, scoperto nel 1972, ha dato vita a numerosi ed interessanti studi e ricerche.

- *ALTRI PROCESSI*

Oltre ai metodi analizzati nei precedenti paragrafi, la ricerca è attiva in diversi settori riguardanti la produzione dell'idrogeno. Essa si muove fondamentalmente in due direzioni: migliorare le tecnologie esistenti e sperimentare nuovi metodi. L'obiettivo principale è quello di abbattere i costi delle tecnologie ormai in uso riducendo la quantità dei materiali impiegati e aumentando quindi i rendimenti di conversione degli impianti esistenti. In secondo luogo, si cercano di perfezionare nuovi sistemi che consentano di risolvere la questione dell'impatto ambientale delle tecnologie basate sull'impiego degli idrocarburi. In particolare, si sta puntando molto su sistemi che consentano la produzione di idrogeno tramite l'impiego diretto dell'energia solare, in sostituzione dell'energia elettrica necessaria per l'elettrolisi dell'acqua. Uno di questi, la produzione dell'idrogeno per fotoconversione, associa un sistema di assorbimento della luce solare ed un catalizzatore per la scissione dell'acqua. Questo processo usa l'energia della luce senza passare attraverso la produzione separata di elettricità richiesta dall'elettrolisi. Ci sono due classificazioni principali di tali sistemi: fotobiologico e fotoelettrochimico. Si tratta, tuttavia, prevalentemente di tecnologie in fase sperimentale, le cui attività di laboratorio richiedono ancora notevoli perfezionamenti.

- *TECNOLOGIE FOTOBIOLOGICHE*

I processi di produzione fotobiologici riguardano la generazione dell'idrogeno da sistemi biologici, che usano generalmente la luce solare.

Alcune alghe e batteri sono in grado di produrre idrogeno sotto specifiche condizioni. I pigmenti delle alghe assorbono l'energia solare e gli enzimi nella cellula agiscono da catalizzatori per scindere l'acqua nei suoi componenti idrogeno e ossigeno. La ricerca sta analizzando i meccanismi dettagliati di questi sistemi biologici. In ogni caso si è ai primi stadi ed il livello di efficienza di conversione in energia (rapporto tra l'ammontare di energia prodotta dall'idrogeno e l'entità della luce solare impiegata) è basso, circa il 5%. Per la produzione di idrogeno su larga scala, questi processi richiedono efficienza più elevata e riduzione dei costi. Esistono numerose attività di ricerca che hanno lo scopo di adeguare i sistemi di produzione fotobiologica a tali difficoltà. A breve

termine si prevede l'identificazione di batteri e sviluppo di un sistema che possa produrre idrogeno puro a temperatura e pressione ambiente, nell'oscurità. Attualmente, sono state isolate circa 400 specie di questo tipo di batteri, capaci di combinare, nell'oscurità, monossido di carbonio ed acqua per produrre quantità piuttosto elevate di idrogeno e biossido di carbonio. L'analisi dettagliata di 25 tra queste specie, ha dimostrato che esse sono in grado di produrre idrogeno da circa il 100% del monossido di carbonio impiegato ma un solo tipo di sistema, basato sull'azione di alcune specie di cianobatteri, ha dato risultati soddisfacenti.

- *TECNOLOGIE FOTOELETTROCHIMICHE*

I sistemi fotoelettrochimici usano degli elettrodi semiconduttori in una cella fotoelettrochimica per convertire energia ottica in energia chimica. Esistono essenzialmente due tipologie di tali sistemi: una utilizza semiconduttori, l'altro metalli complessi dissolti. Nel primo tipo, un materiale semiconduttore è utilizzato sia per assorbire l'energia solare sia per agire da elettrodo per la scissione dell'acqua. Il secondo tipo di sistemi fotoelettrochimici usa materiali complessi dissolti come catalizzatori. Il materiale complesso solubile assorbe energia e crea una separazione tramite carica elettrica che conduce alla reazione di scissione dell'acqua. La ricerca si sta occupando di individuare dei catalizzatori che possano dissociare più efficientemente l'acqua e produrre idrogeno. Per concludere, riportiamo di seguito in tabella 2.1 uno schema riassuntivo dei costi di produzione dell' idrogeno mediante le principali tecnologie sopra descritte:

TECNOLOGIA DI PRODUZIONE	COSTO (€/GJ)
Steam Reforming	4,5 – 9,3
Gassificazione Lignocellulosici	6,6 – 10,8
Elettrolisi	16,75

Tabella 2.1: Costi di produzione dell' idrogeno (Watkiss, 2002).

2.3 STOCCAGGIO DELL'IDROGENO

I metodi di stoccaggio dipendono dalle applicazioni considerate e sono critici soprattutto per l'impiego a bordo di veicoli, richiedendo una elevata densità di energia. Esistono diverse tecnologie di accumulo dell'idrogeno, le quali comunque devono rispondere a requisiti di efficienza, praticità

ed economicità. Nessuna di queste è ad oggi pienamente soddisfacente; tuttavia nel seguito vengono descritte brevemente quelle più promettenti, facendo riferimento – per semplicità – all’uso come combustibile per automobili, certamente una delle applicazioni più appetibili. Qui le soluzioni possibili prevedono la compressione del gas, la sua liquefazione e infine l’accumulazione su idruri metallici.

- *COMPRESSIONE*

Il modo più semplice ed economico per accumulare idrogeno è l’utilizzo sotto forma di gas compresso a pressione di 200-250 bar (ed oltre). La tecnologia risulta tuttavia non facilmente proponibile per l’uso a bordo di auto tradizionali, a causa del peso ed ingombro dei serbatoi attualmente utilizzati, che rappresentano un limite all’autonomia e capacità di carico del veicolo.

Di recente, notevoli progressi sono stati fatti con l’introduzione di serbatoi con struttura metallica o termoplastica rinforzata con fibre di carbonio, di vetro e da aramidiche che presentano un peso 3-4 volte inferiore a quello dei comuni serbatoi e che consentono di superare in parte gli inconvenienti dell’uso delle bombole tradizionali. Questi serbatoi sono in grado di operare a pressioni fino a 350 bar (potenzialmente fino a 700 bar) e consentono quindi di ottenere densità di accumulo di idrogeno adeguate all’uso a bordo di veicoli. Le caratteristiche di sicurezza sono solitamente molto elevate, grazie alla robustezza dei serbatoi ed all’introduzione di fusibili antiscoppio in caso di incendio, e di valvole di interruzione del circuito in caso di urto.

Per quanto riguarda normative di sicurezza e licenze per usi a bordo di veicoli, le bombole di idrogeno sono soggette a restrizioni analoghe a quelle adottate nel caso del gas naturale.

- *LIQUEFAZIONE*

L’idrogeno può essere immagazzinato anche in forma liquida ad una temperatura di -253 °C. Per mantenere queste temperature sono stati messi a punto serbatoi criogenici a doppia parete, con un’intercapedine, dove viene fatto il vuoto (serbatoi tipo “dewar”). Questa tecnologia è ormai consolidata in Germania, dove la BMW la utilizza da oltre 15 anni su auto ad idrogeno alimentate con motori a combustione interna.

L’accumulo in forma liquida è forse la tecnologia che oggi meglio soddisfa, da un punto di vista teorico, le esigenze specifiche dell’autotrazione; tuttavia anch’essa presenta dei limiti. A sfavore dell’idrogeno liquido giocano la maggiore complessità del sistema, non solo a bordo del veicolo ma anche a terra, per la distribuzione ed il rifornimento, ed i maggiori costi ad esso associati. Anche il

costo energetico della liquefazione è considerevole, corrispondendo a circa il 30% del contenuto energetico del combustibile, contro un valore compreso tra il 4% ed il 7% per l'idrogeno compresso.

- *ACCUMULO CHIMICO*

L'idrogeno può legarsi chimicamente con diversi metalli e leghe metalliche formando idruri, composti in grado di intrappolare idrogeno a pressioni relativamente basse. Il gas penetra all'interno del reticolo cristallino del metallo, andando ad occupare i siti interstiziali. Tale tecnologia permette di raggiungere densità energetiche potenzialmente maggiori dell'idrogeno compresso e paragonabili con quelle dell'idrogeno liquido. Il volume di stoccaggio si potrebbe ridurre di 3-4 volte, rendendo possibile l'uso nelle autovetture, mentre l'energia specifica dipende dal peso specifico del metallo di base. Le percentuali in peso dell'idrogeno sul peso del metallo variano dall'1 al 12,7% (idruro di litio) mentre per le comuni bombole tale percentuale è di poco superiore all'1%.

A fronte di tali caratteristiche positive, esistono ancora numerosi problemi da superare per la realizzazione di sistemi di accumulo veramente competitivi. Ad esempio, occorre lavorare ancora per migliorare la stabilità strutturale e termica del materiale, per depurarlo dalle impurità presenti nell'idrogeno, per rendere compatibili temperatura e pressione con le applicazioni previste, ecc

- *DISTRIBUZIONE*

A seconda delle quantità interessate, l'idrogeno può essere trasportato per mezzo di autocisterne o con idrogenodotti. Fra le due opzioni, entrambe praticabili con le tecnologie attuali, esistono grosse differenze di costo e quindi solo specifiche analisi tecnico-economiche per le singole applicazioni possono determinare quale sia di volta in volta la soluzione migliore.

Tubazioni di grosse dimensioni in acciaio standard (e quindi senza requisiti specifici) hanno trasportato idrogeno in Germania, nel distretto della Ruhr, dai produttori ai consumatori sin dal 1938, senza particolari problemi di sicurezza (le tubazioni erano provviste di sensori per possibili fughe ed erano previste periodiche ispezioni di controllo).

D'altra parte è utile ricordare come anche in Italia, per più di 70 anni, si è distribuito nelle città senza problemi particolari il cosiddetto "gas di città", costituito da miscele di idrogeno (50%) e monossido di carbonio (50%), dove l'elemento di maggiore pericolosità era il monossido di carbonio, in quanto altamente tossico. Attualmente anche città a densità di popolazione estremamente elevate, come Pechino, sono servite da reti di distribuzione di questo tipo di gas.

Idrogenodotti di dimensioni significative sono attualmente presenti in diverse nazioni: esiste una rete di circa 170 km nella Francia del Nord, per un totale nell'intera Europa di più di 1.500 km. Il Nord America, poi, possiede più di 700 km di condutture per il trasporto dell'idrogeno.

L'esperienza accumulata nel settore della distribuzione gas può quindi essere utilizzata in maniera molto diretta anche per la realizzazione e l'esercizio di reti di distribuzione dell'idrogeno, grosso modo simili alle attuali reti per il gas naturale; le maggiori differenze potrebbero risiedere nei materiali utilizzati (alcuni acciai, tipo quelli a cromo e al molibdeno, hanno migliore compatibilità con l'idrogeno) e nei criteri di progetto delle stazioni di pompaggio. In particolare, sebbene abbia una densità energetica volumetrica minore di quella del gas naturale, l'idrogeno è meno viscoso, per cui, con un'adatta progettazione, l'energia necessaria per il suo pompaggio diventa paragonabile a quella richiesta per la stessa quantità di energia trasportata con il gas naturale.

Reti di distribuzione per idrogeno liquido, risultando particolarmente costose e di difficile gestione, sono state realizzate solo per applicazioni particolarmente specializzate, come il rifornimento di veicoli spaziali.

2.4 PROGETTI SULL'IDROGENO ALL'ESTERO

I principali Paesi industrializzati nel mondo, in particolare Stati Uniti, Giappone, Unione Europea hanno tutti programmi di ricerca e sviluppo in corso, sia a breve che a medio termine, finalizzati a perfezionare la tecnologia delle celle e ad introdurre lo sfruttamento dell'idrogeno nella produzione di energia nel giro di alcuni anni. In California, ad esempio, si sono realizzate significative partnership pubblico-private ed è stato lanciato il programma "hydrogen highways", che prevede la realizzazione di oltre 200 distributori di idrogeno sulle autostrade dello Stato entro il 2010.

- *IN EUROPA*

La Commissione Europea ha individuato l'idrogeno come una delle priorità strategiche della propria azione. La sfida dello sviluppo sostenibile attraversa una fase decisiva, nella quale, se da un lato occorre accelerare l'applicazione di tecnologie che consentano benefici nel breve periodo, appare altrettanto indispensabile promuovere lo sviluppo di tecnologie di medio e lungo termine capaci di garantire soluzioni strutturali al problema delle "emissioni zero. E' ormai universalmente

riconosciuto che l'idrogeno rappresenta una delle principali strade da percorrere, se non la più importante.

I problemi legati alla disponibilità commerciale di tecnologie basate sull'idrogeno e sulle celle a combustibile sono assai noti e riguardano la produzione pulita dell'idrogeno stesso, il suo stoccaggio, la sua distribuzione e la messa a punto di celle a combustibile affidabili ed economicamente competitive. L'entità di queste problematiche, unita alla consapevolezza che comunque l'idrogeno costituisce la soluzione verso la quale muoversi, ha convinto i governi dei più importanti Paesi del mondo ad accelerare la ricerca e lo sviluppo in questo settore.

La Commissione Europea, nell'ottobre 2002, ha dato vita ad un "High Level Group" che ha delineato le linee strategiche per lo sviluppo di idrogeno e celle a combustibile in Europa nei prossimi 20 anni. La visione complessiva elaborata da tale organismo è riassunta nella figura 2.1.

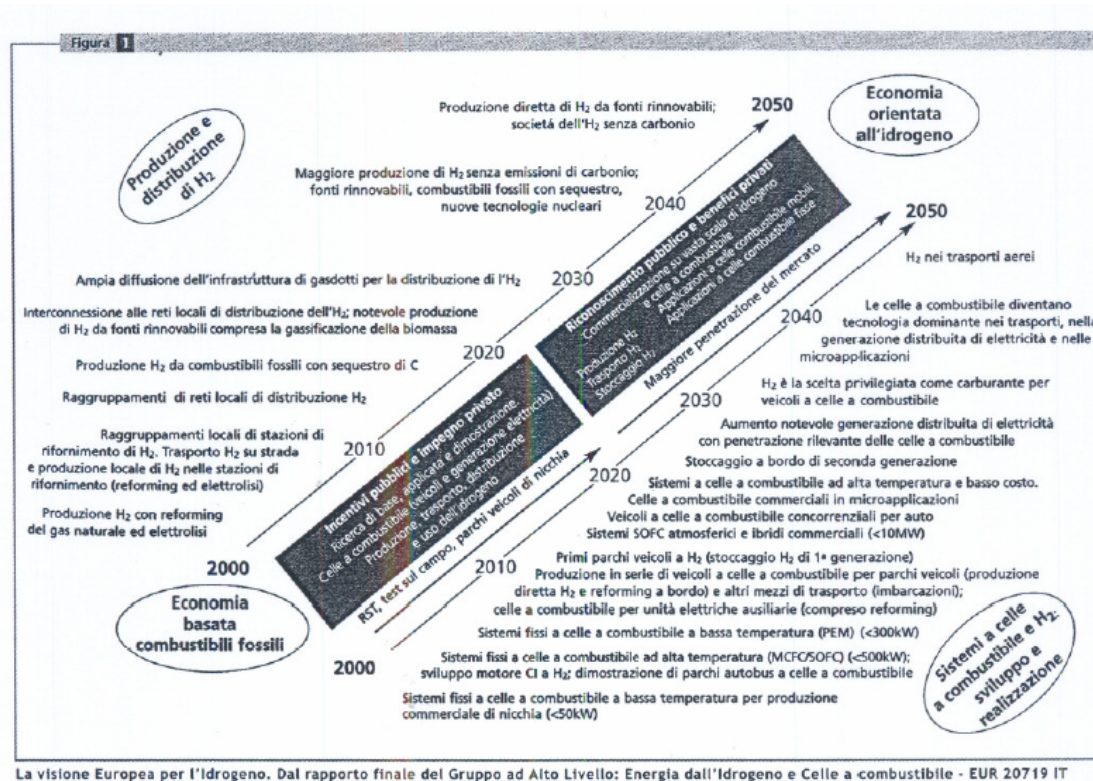


Figura. 2.1 Visione Europea per l'idrogeno

Dove l'orizzonte temporale si estende fino al 2050, ma già tra il 2010 e il 2020 si possono notare previsioni significative di diffusione dell'idrogeno. Dalla complessità del quadro che si delinea emerge la necessità di coordinare adeguatamente gli sforzi dei singoli stati membri e delle Regioni europee, al fine di creare sinergie tra i progetti di ricerca in atto, gli sforzi dell'industria nello sviluppare la fase pre-commerciale e commerciale dei prodotti della filiera, le politiche sulle infrastrutture, il rapporto con le altre grandi realtà mondiali.

Da queste esigenze nasce la “European Hydrogen and Fuel Cell Technology Platform” (piattaforma europea per le tecnologie dell’idrogeno e delle celle a combustibile) che ha l’obiettivo di concretizzare le linee guida sopra riportate, raggruppando tutti i progetti europei significativi e creando un forte partenariato tecnologico a livello dell’Unione.

La struttura della Piattaforma è riportata di seguito in figura 2.2:

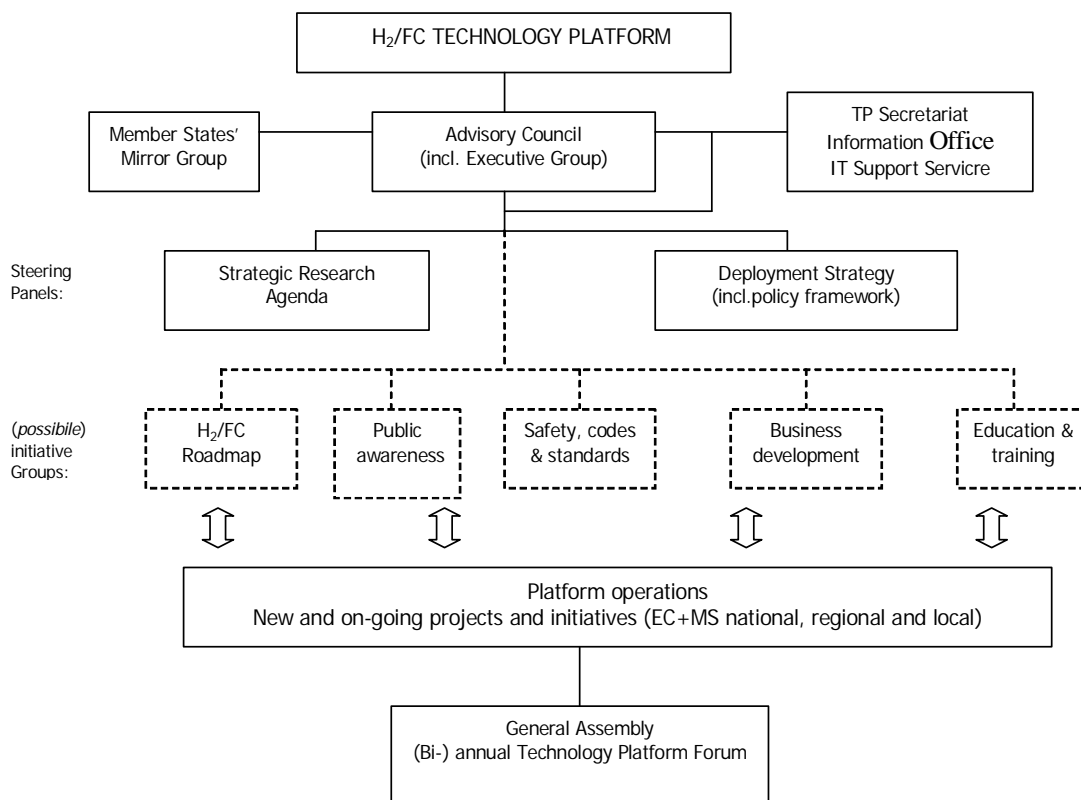


Figura. 2.2 Struttura della Piattaforma Europea sull’idrogeno

La prima assemblea generale della Piattaforma si è tenuta nel gennaio 2004 a Bruxelles.

La Piattaforma è coordinata da un Advisory Council, che riunisce rappresentanti dei maggiori centri di ricerca e delle principali realtà imprenditoriali europee operanti nei settori energetico e automobilistico. Il Council, che ha iniziato le proprie attività nel dicembre 2003, ha il compito di suggerire alla Commissione Europea priorità strategiche e modalità di intervento a partire dalle analisi compiute attraverso i diversi organismi previsti all’interno della Piattaforma. L’attività dell’Advisory Council è coordinata da un Executive Group e affiancata dal cosiddetto “Member States’ Mirror Group”, che vede la presenza di rappresentanti istituzionali dei Paesi Membri, il cui compito è di coinvolgere la componente politica tenendola informata dei passi che si vanno

compiendo. L'Advisory Council articola le proprie attività attraverso due Steering Panels, dedicati rispettivamente alla definizione delle priorità della ricerca (Strategic Research agenda) e alle strategie di sviluppo industriale dei prodotti (Deployment Strategies). Opera inoltre cinque Initiative Groups dedicati a coprire diversi aspetti settoriali:

- ✓ regolamentazione e normative;
- ✓ sviluppo delle roadmap europea per l'idrogeno;
- ✓ sviluppo economico e finanziamenti;
- ✓ educazione;
- ✓ accettabilità sociale.

Le attività del Council e dei gruppi collegati si svolgono in modo regolare ed intenso, dando vita a documenti destinati ad indirizzare le scelte strategiche e i percorsi operativi a livello europeo.

La Commissione Europea, nella recente comunicazione “Un’iniziativa Europea per la Crescita” (Novembre 2003), individuata come “Iniziativa Growth”, ha indicato nell'idrogeno una delle tre grandi priorità nell'ottica del raggiungimento dell'obiettivo di Lisbona: fare in modo che l'Europa divenga entro il 2010 il Sistema economico più avanzato del Pianeta. L'iniziativa Growth contiene il programma operativo “Quick start”, che stabilisce per l'idrogeno due grandi programmi di intervento:

- ✓ “Hypogen”, che prevede la realizzazione di un grande impianto di produzione di idrogeno e suo utilizzo per la generazione di energia elettrica, del valore stimato in 1,3 miliardi di euro.
- ✓ “Hycom”, che mira invece a creare nell'Unione un numero limitato di Hydrogen communities che utilizzeranno l'idrogeno stesso come fonte di energia elettrica e termica e come carburante per il trasporto. Il valore complessivo di questi interventi è stimato in 1,5 miliardi di euro.

2.5 PROGETTI SULL'IDROGENO IN ITALIA

Purtroppo, ancora manca un quadro normativo specifico ed univoco sull'idrogeno, sia a livello europeo, sia all'interno dei singoli stati membri.

In Italia, da un punto di vista energetico, la disponibilità di un vettore flessibile e pulito prodotto a partire da fonti diversificate, sia fossili che rinnovabili, è di estremo interesse per il nostro Paese, vista la sua dipendenza dalle importazioni di gas e di petrolio e l'estrema vulnerabilità del sistema elettrico in caso di aumento dei consumi o di difficoltà di importazione dell'energia.

Analogo interesse rivestono i risvolti ambientali connessi con tale scelta che potranno favorire il conseguimento degli obiettivi previsti dal Protocollo di Kyoto (il protocollo di Kyoto del 1998 prevede che tutti i Paesi industrializzati si impegnino a ridurre, per il periodo 2008-2012, il totale delle emissioni di gas ad effetto serra almeno del 5% rispetto ai livelli del 1990. L'Italia si è impegnata per il 6,5%) e dare un contributo significativo alla riduzione dell'inquinamento locale.

Da studi effettuati dal Gruppo Energia e Ambiente del CIRPS-Università di Roma "La Sapienza" (Tabella 2.2), il potenziale di produzione di idrogeno da fonti rinnovabili è tra i 3.500.000 e 7.000.000 t/anno (a seconda dello sviluppo tecnologico ipotizzato).

FONTE/TECNOLOGIA	POTENZIALE TECNICO (t/anno)	POTENZIALE OBIETTIVO (t/anno)	POSSIBILE INCREMENTO
Biomassa	2813000	3100000	10%
Solare FV	157500	360000	129%
Solare a concentrazione	0	2920860	-
Eolica	252340	422400	67%
Geotermica	0	0	0%
Idroelettrico>10MW	28840	38400	33%
Idroelettrico<10MW	155610	228200	47%
Totale	3407290	7069860	107%

Tabella 2.2 *Potenziali di produzione di idrogeno da rinnovabili per fonte o tecnologia*
Fonte : CIRPS (Centro Interuniversitario di ricerca per lo Sviluppo Sostenibile)

Lo studio effettuato apre una prospettiva di assoluto interesse:dalla de-industrializzazione alla re-industrializzazione ambientale. E' questa l'opportunità offerta dal futuro mercato dell'idrogeno.

La possibilità non è soltanto quella di creare nuovi posti di lavoro a breve termine, (dallo studio condotto dal Gruppo Energia e Ambiente del CIRPS-Università di Roma "La Sapienza", si parla di circa 100.000 nuove unità lavorative) ma di creare posti di lavoro da attività industriale, che pongono le basi per solide premesse di sviluppo. Per giunta, si tratta di attività industriale ambientale, perfettamente in linea con la nuova richiesta sociale di Sviluppo Sostenibile.

Gli impianti che producono energia utilizzando idrogeno possono usufruire del sistema dei Certificati Verdi. Alcune regioni come la Lombardia, hanno lanciato un rilevante pacchetto di interventi: l'importante progetto "zero regio" in collaborazione con la regione tedesca Rhein-Main,

cofinanziato dalla Commissione Europea sul VI Programma Quadro; installazioni dimostrative di sistemi di cogenerazione basati su celle a combustibile per l'alimentazione di edifici, ed in particolare del palazzo della Regione; l'evoluzione del progetto Bicocca e la sperimentazione di autobus a idrogeno a Milano; il lancio di un grande progetto integrato comprendente produzione, stoccaggio, distribuzione e utilizzo di idrogeno nel polo ex-Alfa Romeo di Arese e nel complesso della nuova Fiera.

2.6 VALUTAZIONI DELL'APPLICAZIONE DI CELLE A COMBUSTIBILE E IDROGENO NEL SETTORE TRASPORTI

Molte esperienze sono state fatte sull'utilizzo delle celle a combustibile, alimentate con idrogeno prodotto da diverse fonti, nel settore dei trasporti.

Di particolare interesse è lo studio condotto da W.G. Coltella, M.Z. Jacobson e D.M. Golden presso il dipartimento di ingegneria civile ed ambientale dell'Università di Stanford (presentato alla European FC Conference tenuta al CNR di Roma a Dicembre 2004), in cui è stato valutato l'LCA dell'idrogeno e dei combustibili fossili, utilizzati in veicoli con motore a combustione interna, ibridi e con cella a combustibile. Come valori di emissioni di riferimento sono stati presi i dati dell'inventario nazionale dell'inquinamento (NEI) dell'EPA relativi ai veicoli tradizionali circolanti negli Stati Uniti nel 1999.

Lo studio analizza le emissioni prodotte e le energie utilizzate nei tre diversi scenari di seguito descritti durante tutto il ciclo di vita del combustibile: estrazione, produzione, trasporto, immagazzinamento, rifornimento ed uso nel veicolo.

I tre diversi scenari sono:

- ✓ produzione decentralizzata di idrogeno da steam reforming del gas naturale;
- ✓ produzione decentralizzata di idrogeno dall'elettrolisi dell'acqua utilizzando energia eolica;
- ✓ produzione centralizzata di idrogeno da impianti di gassificazione del carbone.

Per una gamma ragionevole di efficienze considerate per i veicoli a FC e per i metodi di produzione dell'idrogeno, è stato riscontrato che rimpiazzare i veicoli a carburante fossile con i veicoli con FC riduce significativamente le emissioni associate all'inquinamento atmosferico, anche se comparate con il cambio con veicoli ibridi.

Tutte le opzioni riducono le emissioni di gas inquinanti inclusi VOC, NO_x, particolato, NH₃, CO.

Rimpiazzando i veicoli tradizionali con quelli ibridi e con celle a combustibile con idrogeno derivato da gas naturale, vento, e gassificazione del carbone si può ridurre l'impatto del riscaldamento globale dovuto ai gas serra e al particolato (misurato in emissioni di anidride carbonica equivalenti) del 6%, 14%, 23%, ed 1% rispettivamente.

I risultati delle emissioni di questo studio sono serviti come input per una seconda fase che esamina gli effetti di questi cambiamenti dell'inquinamento atmosferico ed i loro costi in termini ambientali e salutari.

I principali miglioramenti conseguiti utilizzando un carburante fossile come il gas naturale in un veicolo con FC derivano da:

- ✓ minore quantità di carbone utilizzata per unità di energia prodotta dal combustibile paragonato con benzina e diesel;
- ✓ maggiore efficienza di conversione energetica nella fase di reforming da gas naturale;
- ✓ maggiore efficienza dei sistemi elettrici rispetto a quelli meccanici;
- ✓ maggiore efficienza e minori emissioni dei sistemi a FC rispetto a quelli con motore a combustione interna.

Uno studio DOE ha stabilito che la fonte di energia rinnovabile più idonea per la produzione di idrogeno per alimentare veicoli circolanti negli Stati Uniti nel 2004 è il vento, che soddisferebbe il 70% dell'energia necessaria per sviluppare idrogeno e con un costo inferiore del 40% rispetto al fotovoltaico.

Alcuni studi hanno dimostrato che usare idrogeno prodotto dal reforming della benzina all'interno del veicolo con motore a combustione interna non è efficiente; infatti, molte case automobilistiche hanno abbandonato questa tecnologia.

Un'altra metodologia inefficiente è risultata essere la produzione di idrogeno per elettrolisi di acqua utilizzando energia elettrica dai vari impianti stazionari.

Uno studio dell'UE ha determinato che i veicoli con cella a combustibile produrrebbero meno emissioni di gas serra e sarebbero più efficienti dal punto di vista energetico (con valutazioni di tipo LCA) rispetto ai motori a combustione interna.

Anche la produzione di idrogeno liquido (che consuma il 30% del PCI del combustibile), con il relativo trasporto ai punti di distribuzione e uso come combustibile per veicoli a c.i. , che hanno efficienze minori di quelli con f.c. e producono NO_x, si è dimostrato poco efficiente dai punti di vista energetico ed ambientale.

2.7 CELLE A COMBUSTIBILE: PRINCIPI DI FUNZIONAMENTO

Le celle a combustibile¹ sono sistemi elettrochimici capaci di convertire l'energia chimica di un combustibile (generalmente idrogeno o un idrocarburo gassoso) direttamente in energia elettrica. Questo processo avviene senza l'intervento di un ciclo termico intermedio, eliminando così le perdite di rendimento dovute alla trasformazione in energia termica e ottenendo pertanto rendimenti di conversione più elevati rispetto a quelli delle macchine termiche convenzionali (di seguito in figura 2.3 il confronto dei sistemi). L'assenza di un processo di combustione comporta inoltre un miglior controllo delle emissioni inquinanti.

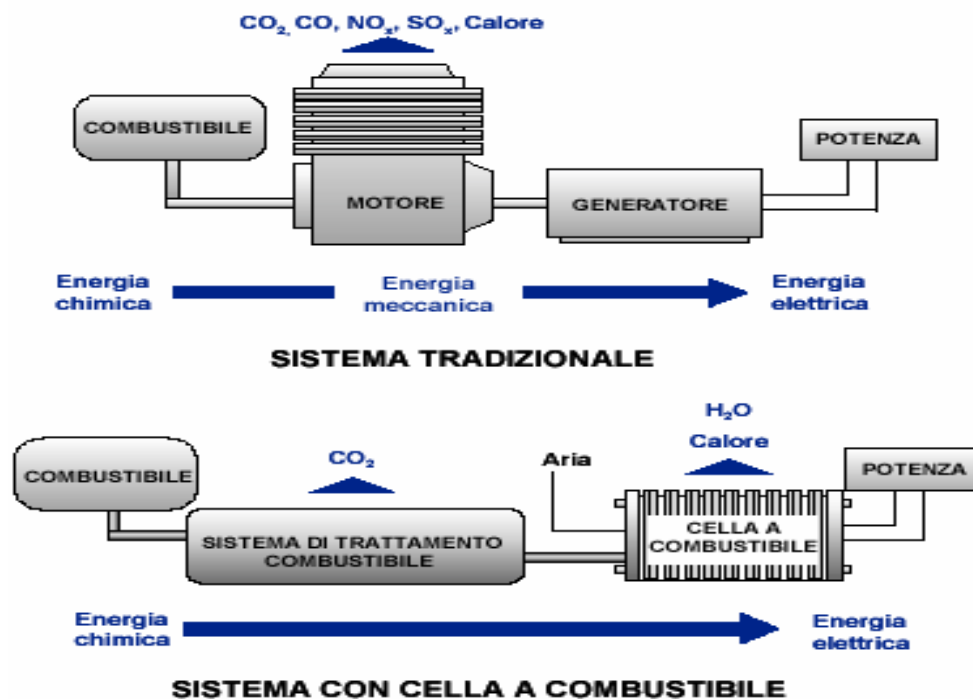


Figura 2.3 Conversione di energia: confronto sistemi tradizionali-celle a combustibile (Micheli, 03)

Una cella a combustibile funziona in modo analogo alle batterie e agli accumulatori, in quanto produce energia elettrica attraverso un processo elettrochimico; tuttavia rispetto a queste ultime presenta delle differenze sostanziali. Le batterie sono dispositivi in cui viene inizialmente accumulata una certa quantità di energia chimica, che viene in seguito trasformata in energia elettrica, fino all'esaurimento dei reagenti immagazzinati.

¹ La nascita delle celle a combustibile risale al 1839, anno in cui il gallese Sir Robert William Grove riportò risultati di un esperimento nel corso del quale era riuscito a generare energia elettrica in una cella contenente acido solforico, dove erano stati immersi due elettrodi costituiti da sottili fogli di platino, sui quali arrivavano, rispettivamente, idrogeno ed ossigeno

Negli accumulatori quando i reagenti sono stati consumati, è possibile ripristinarli fornendo energia elettrica dall'esterno ed invertendo le reazioni elettrochimiche che vi avvengono: il funzionamento degli accumulatori è quindi discontinuo, prevedendo un'alternanza di periodi di utilizzo e periodi di ricarica. Nelle celle a combustibile invece non esiste accumulo, ma i reagenti vengono alimentati dall'esterno agli elettrodi con continuità ed i prodotti vengono espulsi, realizzando così una produzione statica e stazionaria di energia.

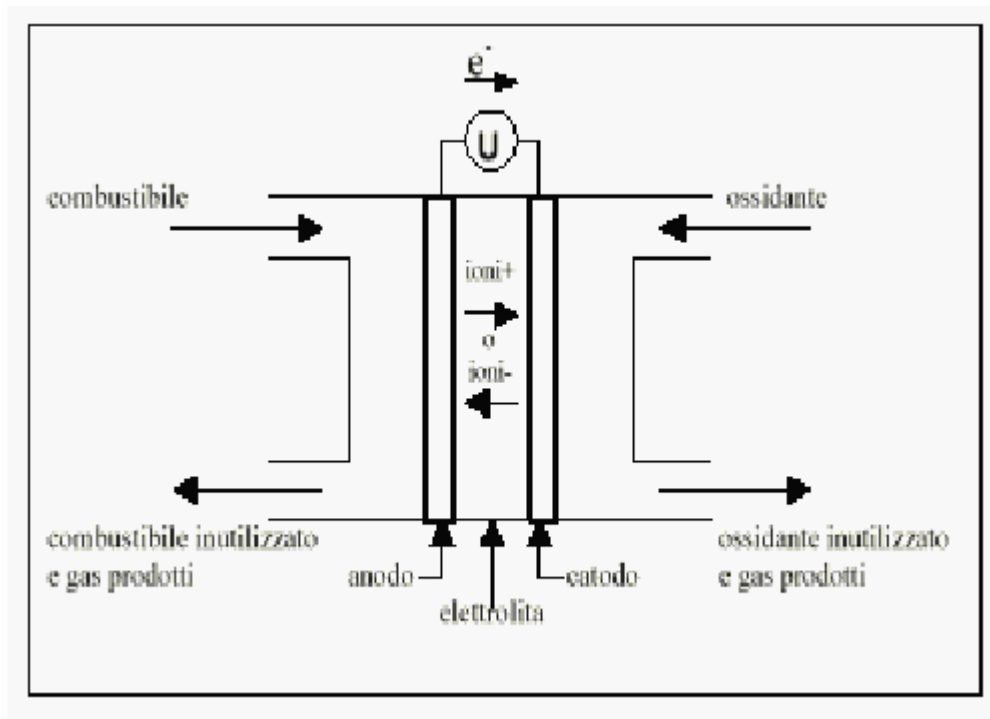


Figura 2.4 Principio di funzionamento di una cella a combustibile

La struttura di base di una cella a combustibile (Figura 2.4) è costituita da due elettrodi in materiale poroso, anodo e catodo, separati da un elettrolita. Gli elettrodi fungono da siti catalitici per le reazioni di cella che consumano fondamentalmente idrogeno ed ossigeno, con produzione di acqua e passaggio di corrente elettrica nel circuito esterno: all'anodo viene inviato il gas combustibile (idrogeno) che viene ossidato con liberazione di elettroni, al catodo arriva invece il gas ossidante (ossigeno) che viene ridotto con l'impiego degli elettroni provenienti dall'anodo. La reazione elettrochimica che si sviluppa determina una differenza di potenziale tra i due elettrodi ed un conseguente scambio di ioni tra il catodo e l'anodo attraverso l'elettrolita. Gli elettroni che vanno dall'anodo al catodo non possono attraversare l'elettrolita: essi vengono dunque fatti passare in un circuito elettrico esterno alla cella nel quale può essere immesso un utilizzatore.

In prossimità degli elettrodi si stabilisce un'interfaccia trifase tra i reagenti, l'elettrolita ed il catalizzatore. L'elettrolita assolve al compito di condurre gli ioni prodotti da una reazione e consumati dall'altra, così da poter chiudere il circuito elettrico all'interno della cella. Gli elettrodi invece, oltre a fornire la superficie dove le reazioni possano aver luogo, hanno il compito di condurre all'interno dell'interfaccia trifase gli ioni utili alle reazioni e di permettere l'allontanamento di quelli prodotti dalle reazioni stesse: è a tal fine importante che gli elettrodi abbiano buona conducibilità elettrica. Altra importante funzione degli elettrodi è quella di provvedere a creare una barriera fisica tra l'elettrolita e le fasi gassose.

In linea teorica, è stato dimostrato (Fuel Cell Handbook, 2002) che ogni sostanza ossidabile chimicamente e che possa essere alimentata in maniera continuativa e in forma fluida, potrebbe essere utilizzata come combustibile da inviare all'anodo di una cella. Allo stesso modo, l'ossidante potrebbe essere costituito da qualsiasi sostanza fluida facilmente riducibile. L'idrogeno gassoso è divenuto il combustibile di maggior interesse per le applicazioni grazie alla sua elevata reattività in presenza di idonei catalizzatori e grazie alla possibilità di essere ricavato da idrocarburi. L'ossigeno è invece l'ossidante più conveniente in quanto facilmente ed economicamente ricavabile dall'aria.

Una singola cella produce normalmente una tensione di $0,7 \div 1V$ e correnti dell'ordine dei 150 mA/cm^2 ; per ottenere la potenza ed il voltaggio desiderato più celle vengono disposte in serie a mezzo di piatti bipolari, che garantiscono il passaggio delle cariche elettriche da una cella all'altra e favoriscono la distribuzione dei gas sugli elettrodi, andando a formare il cosiddetto "stack". Gli stack a loro volta sono assemblati in moduli, per ottenere generatori della potenza richiesta (figura 2.5).

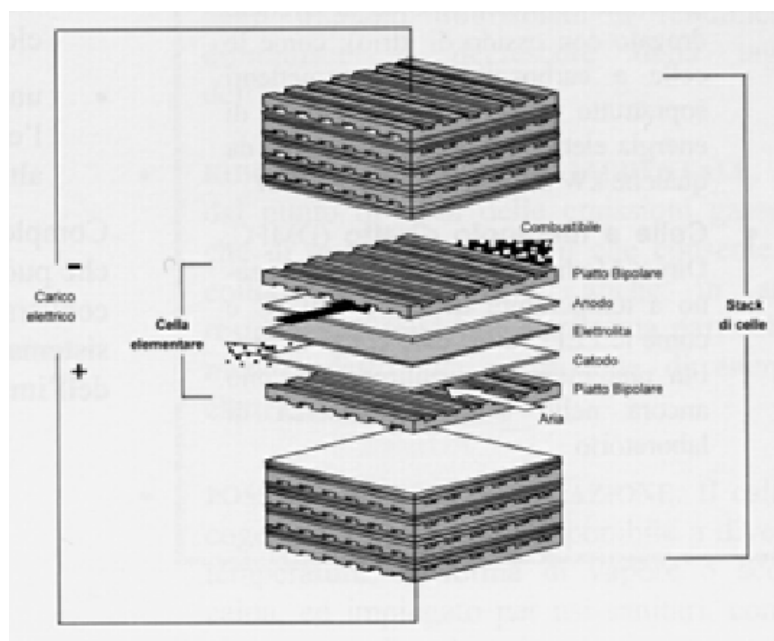
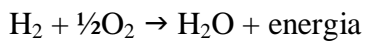
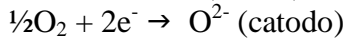
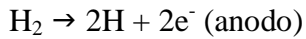


Figura 2.5 Stack di celle a combustibile

L'idea alla base del funzionamento delle celle a combustibile è quella di convertire l'entalpia di formazione dell'acqua in energia elettrica, secondo la reazione fondamentale:



che può essere scissa nelle due reazioni parziali:



E' evidente come, almeno in linea di principio, la produzione di energia con questo sistema sia innanzitutto "pulita", avendo acqua come unico prodotto allo scarico. Il problema principale è riuscire a reperire idrogeno puro, che deve essere ricavato da processi quali, ad esempio, l'elettrolisi dell'acqua, il reforming di combustibili, la gassificazione del carbone e delle biomasse o da processi termochimici. Poiché nella maggior parte dei casi si fa ricorso a idrocarburi come fonte di idrogeno, è evidente che nelle emissioni è presente anche il carbonio, sotto forma di anidride carbonica.

Le celle a combustibile, almeno in teoria, hanno la capacità di produrre energia fintanto che il combustibile e l'ossidante sono alimentati agli elettrodi; nella realtà degradazione, corrosione e malfunzionamenti dei componenti ne limitano la durata della vita operativa. I problemi che vanno affrontati in fase di progettazione delle celle a combustibile riguardano quindi, in primo luogo, la durata delle apparecchiature. Gli elettrodi oltre ad essere conduttori, devono favorire il più possibile le reazioni, pertanto devono essere catalitici: occorre quindi evitare che il catalizzatore venga "avvelenato" da specie chimiche presenti nei gas o nell'elettrolita. E' di primaria importanza inoltre limitare la corrosione dei componenti. Anche la temperatura di esercizio interviene in maniera determinante in tali processi.

La trasformazione elettrochimica è accompagnata da produzione di calore, che è necessario estrarre per mantenere costante la temperatura di funzionamento della cella e che, come si vedrà in seguito, può essere vantaggiosamente utilizzato con conseguenti benefici tecnici ed economici.

E' da notare che a seconda della tecnologia adottata dall'elettrolita, esso potrà permettere il passaggio di soli ioni positivi o di soli ioni negativi (da anodo a catodo o da catodo ad anodo, rispettivamente). L'elettrolita determina o condiziona fortemente anche il campo di temperatura operativo, la natura dei materiali costruttivi, la composizione dei gas reagenti, le modalità di smaltimento dei prodotti di reazione, le caratteristiche di resistenza meccanica e di utilizzo e la vita della cella.

2.8 CARATTERISTICHE PRINCIPALI DELLE CELLE A COMBUSTIBILE

Le celle a combustibile rivestono un notevole interesse ai fini della produzione di energia elettrica, in quanto presentano caratteristiche energetiche ed ambientali tali da renderne potenzialmente vantaggiosa l'adozione. Tra i vantaggi offerti dalle celle a combustibile, e in particolare dalle MCFC, vanno ricordati:

- *ELEVATO RENDIMENTO ELETTRICO*

L'energia chimica viene direttamente convertita in energia elettrica, senza il passaggio intermedio in energia termica, tipico dei cicli termodinamici. Le celle a combustibile non risultano quindi vincolate al rendimento limite di Carnot e permettono di raggiungere rendimenti particolarmente elevati, sensibilmente superiori a quelli dei sistemi tradizionali, anche nelle loro configurazioni più avanzate: la cella può convertire fino al 90% dell'energia chimica del combustibile in elettricità e calore, con rendimenti elettrici anche del 60÷70 % per le celle ad alta temperatura, come le SOFC e le MCFC.

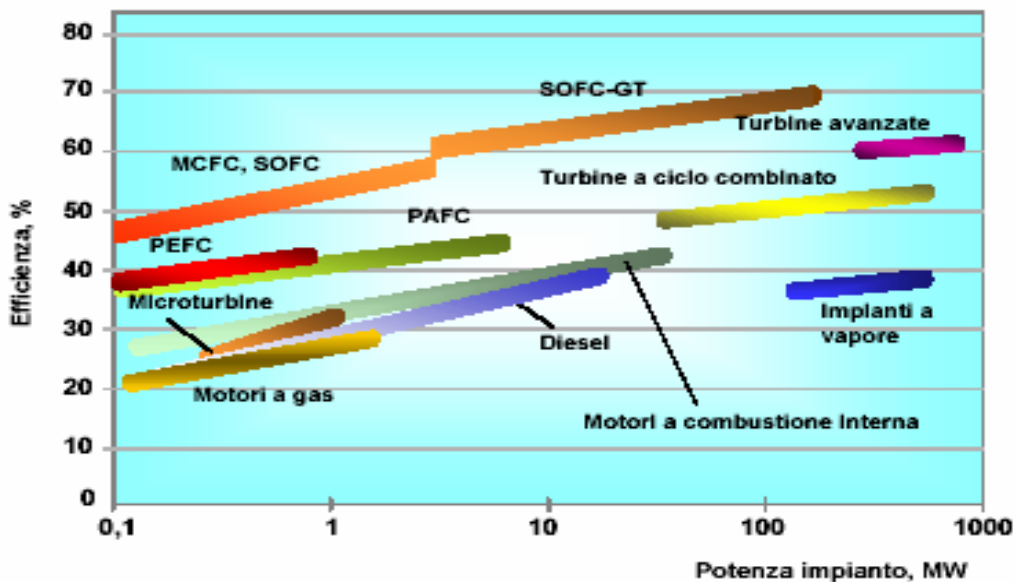


Figura 2.6 Confronto delle efficienze tra celle a combustibile e generatori convenzionali (ENEA,02).

- *EFFICIENZA INDIPENDENTE DAL CARICO E DALLE DIMENSIONI DELL'IMPIANTO*

Il rendimento delle celle è poco sensibile alle variazioni del carico elettrico, diversamente da quanto avviene con gli impianti convenzionali. In pratica una cella può operare tra il 30 e il 100% del carico, senza perdite consistenti di efficienza. Il rendimento è indipendente inoltre dalla potenza installata entro un ampio intervallo di potenza, mentre negli impianti tradizionali il rendimento diminuisce al decrescere della taglia dell'impianto.

- *AFFIDABILITÀ*

L'assenza di parti in movimento implica alta affidabilità: il sistema diminuisce il proprio rendimento nel tempo ma non si riscontrano shut-down da rotture come avviene nei sistemi tradizionali.

- *MODULARITÀ ED INDIPENDENZA DELL'EFFICIENZA DALLE DIMENSIONI DELL'IMPIANTO*

E' possibile aumentare la potenza dell'impianto al crescere della domanda: si evita così di dover realizzare impianti sovradimensionati, con conseguenti risparmi economici e ridotti tempi di costruzione.

La possibilità di coprire un elevato range di potenze consente di costruire sistemi efficienti direttamente nei luoghi di utilizzo dell'energia elettrica: le celle si adattano perfettamente, quindi, al concetto di produzione distribuita di energia.

- *POSSIBILITÀ DI UTILIZZO DI UN'AMPIA GAMMA DI COMBUSTIBILI*

Come visto in precedenza, le celle possono essere alimentate con metano, metanolo, gas naturale, gas di sintesi (prodotto da combustibili liquidi, gassificazione di carbone e biomasse), biogas da discariche e digestori anaerobici, con sezioni di fuel processing estremamente semplici che sfruttano, nel processo di steam-reforming, il calore generato dalla cella stessa, come mostrato in figura 2.7.

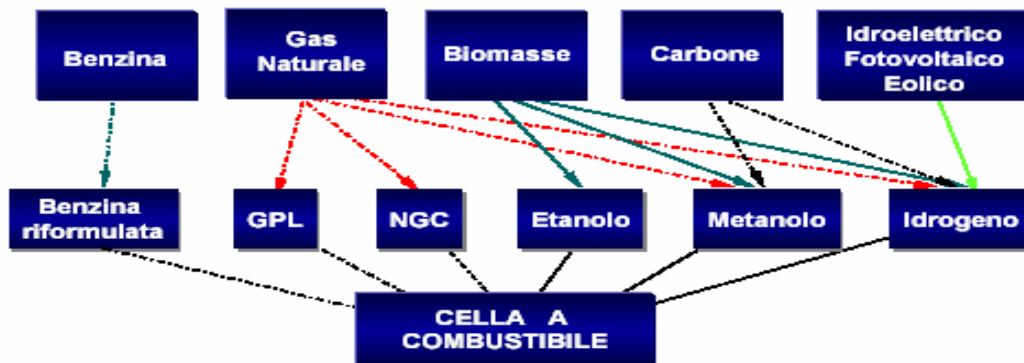


Figura 2.7 Combustibili utilizzabili in impianti con celle a combustibile (ENEA,02).

- *POSSIBILITÀ DI COGENERAZIONE*

Il calore generato dalle celle è ad alto contenuto energetico. Le MCFC possono pertanto essere integrate in impianti ibridi con turbine a gas e a vapore che sfruttano il calore recuperato dalla cella, raggiungendo così elevati rendimenti elettrici d'impianto.

Vi è anche la possibilità di prevedere sistemi di teleriscaldamento di edifici civili o per usi industriali.

- *TRASCURABILE IMPATTO AMBIENTALE*

Le celle a combustibile presentano una quasi totale assenza di emissioni inquinanti: le emissioni di impianti che si basano su questa tecnologia sono al di sotto del 10% di quelle di un equivalente impianto convenzionale (Figura 2.8).

I prodotti della reazione sono costituiti esclusivamente da acqua, energia elettrica e calore, mentre le uniche emissioni gassose derivano dagli impianti ausiliari quali reformer e bruciatore ausiliario degli esausti.

Nel caso di utilizzo, come combustibile, di gas naturale o biogas (e non di idrogeno puro), tra i prodotti va annoverata anche la CO_2 , naturale prodotto dell'ossidazione del carbonio, prodotta comunque in quantità decisamente minori rispetto ai sistemi tradizionali grazie al più elevato rendimento delle celle a combustibile.

I livelli di inquinamento acustico sono anch'essi ridotti, visto che non vengono raggiunti i 60 dBA a 10 metri.

Tutte queste caratteristiche fanno sì che gli impianti con celle a combustibile possano essere installati anche in zone abitate.

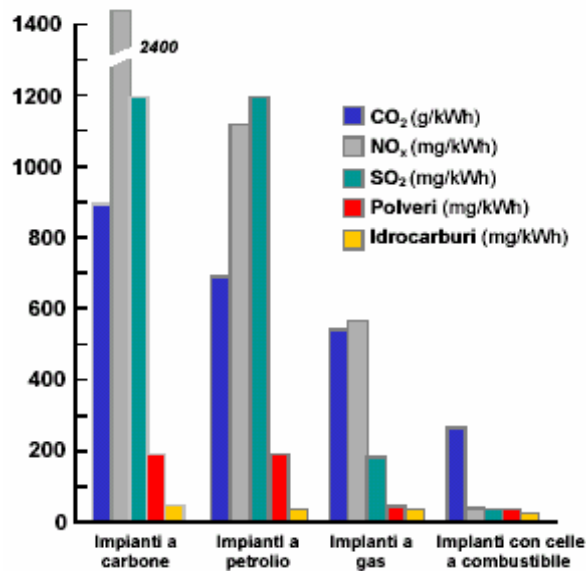


Figura 2.8 Confronto delle emissioni di impianti a celle a combustibile con impianti di generazione di potenza tradizionali (ENEA,02).

2.9 TIPOLOGIE DI CELLE A COMBUSTIBILE

Esistono varie tipologie di celle, con diverse caratteristiche e grado di sviluppo.

Le celle a combustibile vengono classificate principalmente secondo due criteri: il tipo di elettrolita utilizzato (celle alcaline, ad elettrolita polimerico, ad acido fosforico, a carbonati fusi, ad ossidi solidi) e la temperatura di esercizio (celle a bassa e ad alta temperatura).

Prima di illustrare il funzionamento di ciascuna di esse, se ne mostrano le principali caratteristiche nelle seguenti tabelle riassuntive (Figura 2.9 – 2.10).

Principali tipi di celle e loro caratteristiche					
Caratteristiche	CELLE A BASSA TEMPERATURA			CELLE AD ALTA TEMPERATURA	
	AFC	PEFC	PAFC	MCFC	SOFC
Elettrolita	Idrossido di potassio	Membrana polimerica	Acido fosforico	Carbonato di litio e potassio	Ossido di zirconio drogato
Ione che promuove la reazione di cella	OH ⁻	H ⁺	H ⁺	CO ₃ ²⁻	O ²⁻
Temperatura, °C	60-120	70-100	160-220	600-650	800-1000
Catalizzatore	Pt/Pd, Ni	Platino	Platino	Nichel	Non richiesto
Materiali costruttivi	Plastica, grafite, Inconel	Materiali grafitici, metalli	Materiali grafitici	Nichel, acciaio inossidabile	Materiali ceramici, metalli
Combustibile impianti	H ₂ puro (99,99%)	H ₂ / Gas riformati (MeOH, GN)	H ₂ / Gas riformati (GN, MeOH, idrocarburi leggeri)	H ₂ / Gas riformati	H ₂ - Gas riformati - Gas da carbone
Ossidante	Ossigeno (puro)	O ₂ / Aria	O ₂ / Aria	O ₂ / Aria	O ₂ / Aria
Efficienza elettrica (PCI), %	60	40-60	40-50	45-55	45-60
Densità di potenza, mW/cm²	300-500	300-900	150-300	150	150-270
Stato della tecnologia	Sistemi 5-80 kW	Sistemi 5-250 kW	Impianti dimostrativi fino a 11 MW	Impianti dimostrativi fino a 2 MW	Stack 25 kW Impianto 100 kW
Tempo di avviamento	Minuti	Minuti	1-4 h	5- 10 h	5- 10 h
Applicazioni	Applicaz. spaziali, gener. portatili, Trasporto	Piccoli generatori per cogenerazione e usi residenziali, trasporto	Cogenerazione, potenza distribuita	Cogenerazione industriale, potenza distribuita	Cogenerazione industriale, potenza distribuita
Vantaggi	Densità di potenza elevata	Elettrolita non volatile Minimi problemi di materiali e corrosione Alta densità di potenza Resistenza a CO ₂ Bassi tempi di avviamento	Resistenza a CO ₂ Alta efficienza globale in applicazioni cogenerative Tecnologia matura	Disponibilità di calore ad alta temperatura CO è un combustibile Rendimento elevato Possibilità di reforming interno	Disponibilità di calore ad alta temperatura Non necessario uso di catalizzatori Rendimento elevato Possibilità di reforming interno
Svantaggi	Nessuna resistenza a CO, scarsa al CO ₂ Estrema purezza gas di alimentazione	Bassa tolleranza a CO Problemi di gestione dell'H ₂ O	Bassa tolleranza a CO	Problemi di vita e stabilità dei materiali Richiesto un ricircolo di CO ₂ Alto tempo di avviamento	Sollecitazioni termiche elevate nei materiali Alto tempo di avviamento
Disponibilità commerciale	Applicaz. speciali	2002-2003 (gen.stazionaria) 2003-2005 (trasporto)	1995-2000	> 2003	> 2005
Obiettivi di costo		1500\$/kW (gen.stazionaria) 50\$/kW (trasporto)	1000-1500\$/kW	1000-1500\$/kW	1000-1500\$/kW

Figura 2.9 Principali tipi di celle e loro caratteristiche (ENEA,02).

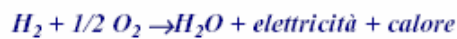
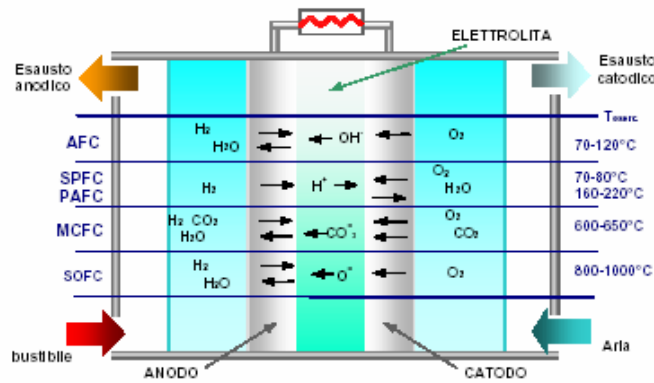


Figura 2.10 Funzionamento dei vari tipi di celle: schema riassuntivo (ENEA,02).

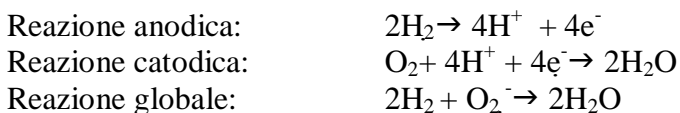
2.9.1 CELLE A BASSA TEMPERATURA

- CELLE AD ELETTROLITA POLIMERICO (PEFC)

Le celle ad elettrolita polimerico usano come elettrolita una membrana polimerica ad elevata conducibilit\`a protonica e funzionano a temperature comprese tra 70 e 100 °C. A causa della bassa temperatura di funzionamento, la cinetica di reazione richiede la presenza di catalizzatori ad elevata efficienza e quindi costosi, quali il platino, e l'utilizzo di idrogeno puro per evitarne l'avvelenamento.

Sono sviluppate soprattutto per la trazione, vista la bassa temperatura di funzionamento, l'elevata potenza specifica, la rapidit\`a di partenza a freddo e di risposta alle variazioni di carico, per la generazione/cogenerazione di piccola taglia ($\tilde{1}$ ÷250 kW) e la microgenerazione portatile.

Le reazioni che si verificano nelle PEFC (Figura 2.11) sono:



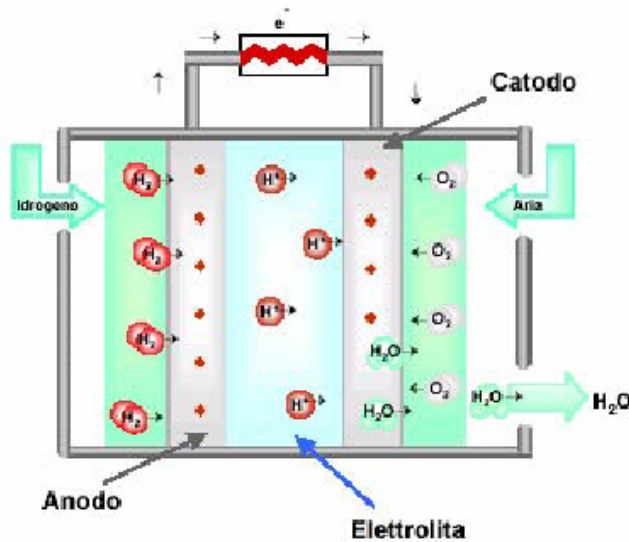


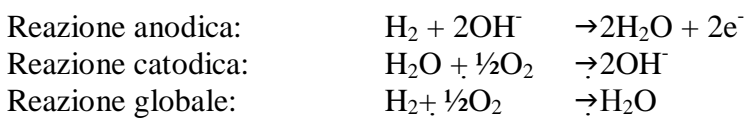
Figura 2.11 Schema di funzionamento di una PEFC (ENEA,02).

- *CELLE ALCALINE (AFC)*

Le celle alcaline sono le prime ad essere state sviluppate con finalità pratiche. Usano un elettrolita costituito da idrossido di potassio, operano a temperature intorno a 120 °C e consentono di ottenere rendimenti elettrici del 65%. Sono caratterizzate da una lunga vita operativa, grazie alla bassa aggressività chimica dell'elettrolita nei confronti dei materiali costituenti.

Hanno raggiunto un buon grado di maturità tecnologica soprattutto per usi speciali (applicazioni militari e spaziali). Le loro caratteristiche (richiedono gas di alimentazione estremamente puri) ed i costi molto elevati ne hanno limitato fortemente la diffusione.

Le reazioni che si verificano nelle AFC (Figura 2.12) sono:



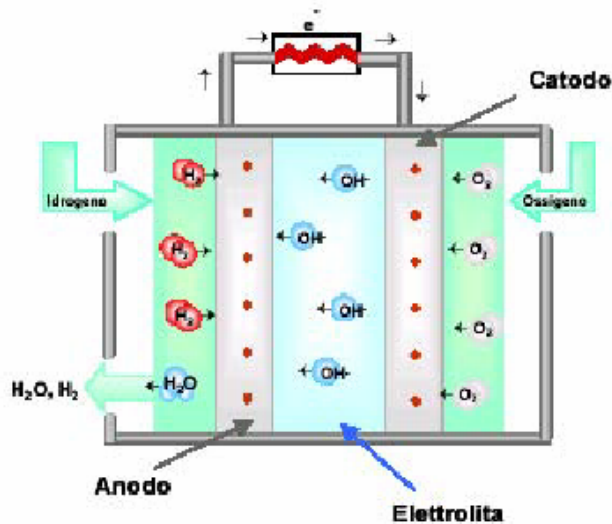


Figura 2.12 Schema di funzionamento di una AFC (ENEA,02).

- *CELLE AD ACIDO FOSFORICO (PAFC)*

Le celle ad acido fosforico operano a temperature prossime ai 200 °C con un elettrolita costituito da una soluzione concentrata di acido fosforico; hanno un rendimento elettrico del 37÷42% e consentono di disporre di calore ad una temperatura tale da poter essere sfruttato sia all'interno dell'impianto, che per utenze esterne di cogenerazione. La temperatura di funzionamento è abbastanza elevata da non richiedere gas di alimentazione estremamente puri, ma non così alta da creare problemi legati ai materiali; è quindi possibile alimentare la cella con correnti gassose provenienti da processi di reforming di idrocarburi, senza la necessità di stadi di purificazione intermedi.

I problemi ancora aperti riguardano l'ottimizzazione delle prestazioni e della durata degli impianti e la riduzione dei costi, sui quali incide anche la necessità della presenza di platino come catalizzatore.

Le PAFC rappresentano la tecnologia più matura per gli usi stazionari, con commercializzazione già avviata per le applicazioni di cogenerazione nei settori residenziale e terziario (100÷200 kW).

Le reazioni che si verificano nelle PAFC (Figura 2.13) sono:



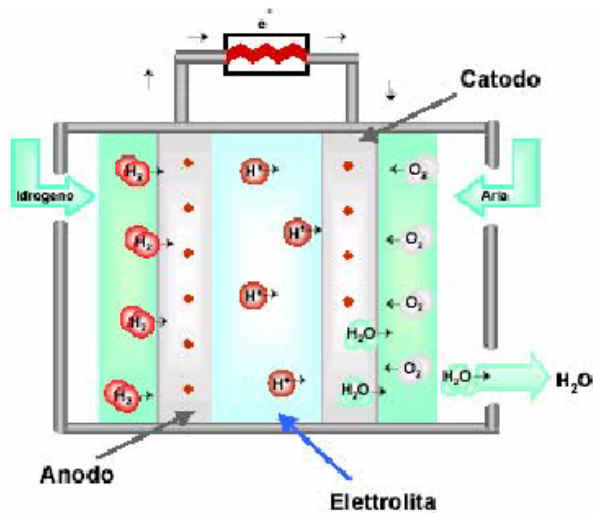


Figura 2.13 Schema di funzionamento di una PAFC (ENEA,02).

2.9.2 CELLE AD ALTA TEMPERATURA

- CELLE AD OSSIDI SOLIDI (SOFC)

Le celle ad ossidi solidi operano a temperatura elevata (circa $900\div 1000\text{ }^\circ\text{C}$) per assicurare una conducibilità sufficiente all'elettrolita, costituito da ossido di zirconio drogato con ossido di ittrio, che alle alte temperature è un eccellente conduttore di ioni negativi dell'ossigeno. Essendo tutti i componenti allo stato solido, vengono eliminati i problemi di resistenza alla corrosione e di evaporazione tipici delle celle con elettrolita liquido.

Grazie alla temperatura elevata non sono richiesti requisiti particolari per il combustibile e si possono realizzare sistemi in cui, come nel caso delle celle a carbonati fusi, il combustibile (che può essere costituito da gas naturale, ma anche da biogas o gas da carbone) è direttamente inviato in cella, consentendo notevoli semplificazioni impiantistiche.

I limiti della tecnologia sono connessi al degrado dei materiali costituenti ed ai costi di produzione ancora elevati a causa degli attuali, complessi, processi di fabbricazione. Un ulteriore problema delle SOFC sono le elevate perdite ohmiche tra i componenti della cella.

Come le celle a carbonati fusi, sono promettenti soprattutto per la generazione di energia elettrica e la cogenerazione da qualche kW ad alcune decine di MW.

Le reazioni che si verificano nelle SOFC (Figura 2.14) sono:

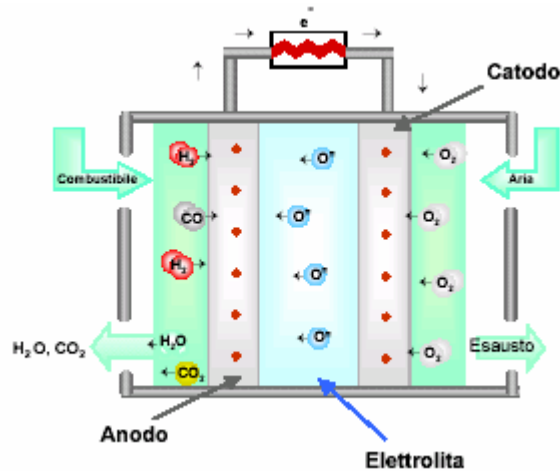
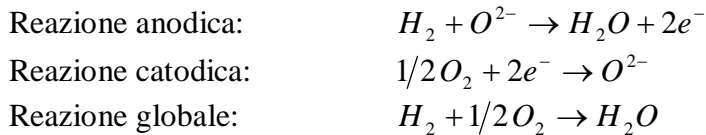


Figura 2.14 Schema di funzionamento di una SOFC (ENEA,02).

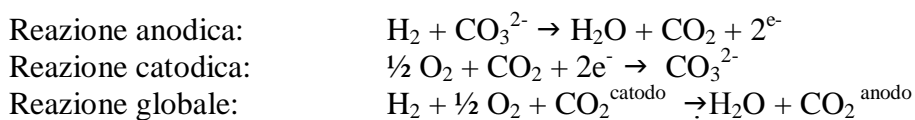
- *CELLE A CARBONATI FUSI (MCFC)*

Le celle a carbonati fusi impiegano un elettrolita costituito da una soluzione di carbonati alcalini, liquidi alla temperatura di funzionamento della cella (650 °C) e contenuti in una matrice ceramica porosa; garantiscono rendimenti elettrici elevati (ottenute efficienze superiori al 45%, possibilità di arrivare al 60 ÷ 70% in cicli combinati con turbina).

Grazie all'elevata temperatura di funzionamento non richiedono la presenza di catalizzatori a base di platino o metalli preziosi e possono essere integrate in impianti ibridi in accoppiamento con turbine a gas e a vapore che sfruttano il calore recuperato dalla cella.

Sono promettenti soprattutto per la generazione di energia elettrica e la cogenerazione da qualche centinaio di kW ad alcune decine di MW.

Le reazioni che si verificano nelle MCFC (Figura 2.15) sono:



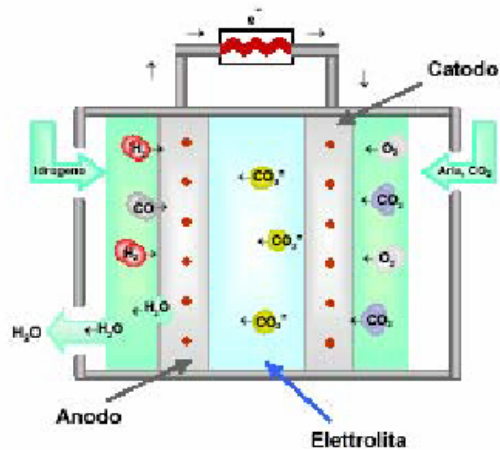


Figura 2.15 Schema di funzionamento di una MCFC (ENEA,02).

Il passaggio delle cariche negative attraverso il circuito esterno (carico elettrico) dall'anodo fino al catodo permette la riduzione dell' O_2 e, grazie alla migrazione degli ioni CO_3^{2-} verso l'anodo, la formazione di acqua mediante reazione esotermica, e quindi, con produzione di calore.

La cinetica di reazione aumenta con la temperatura.

Alla temperatura a cui opera in genere una cella MCFC ($650\text{ }^{\circ}\text{C}$), il calore generato può essere vantaggiosamente utilizzato, migliorando l'efficienza generale del sistema di produzione, ma può presentare alcuni inconvenienti: le dilatazioni termiche complicano l'assemblaggio dei componenti, gli stress termici richiedono materiali in grado di resistere a condizioni di lavoro piuttosto dure, la durata di vita della cella è influenzata dai cicli di funzionamento ed, infine, è necessario un tempo di avvio piuttosto lungo.

L'alta temperatura a cui lavora la cella, è necessaria per raggiungere la temperatura di fusione dell'eutettico di carbonati fusi e per garantire una sufficiente conduttività dell'elettrolita senza dar luogo a casi rilevanti di corrosione.

2.10 STEAM REFORMING

L'idrogeno fornito alla cella può essere ottenuto dal processo di steam-reforming, l'ossidazione parziale e la decomposizione catalitica (auto-thermal reforming), a partire da combustibili gassosi e liquidi quali metano, metanolo, benzina, diesel, idrocarburi pesanti e gas naturale oppure tramite l'elettrolisi dell'acqua.

Nelle celle a carbonati fusi il processo di maggior interesse è lo steam-reforming, processo ben sviluppato ed altamente commercializzato, attraverso il quale viene prodotto il 48% dell'idrogeno mondiale.

Questo processo è costituito da diverse fasi:

- ✓ La prima fase consiste nella decomposizione del metano in H_2 e CO .
- ✓ Nella seconda fase grazie alla reazione di water-gas shift, il CO e l' H_2O si trasformano in CO_2 ed H_2 . E' anche grazie a questa reazione che, unitamente alla reazione anodica, nelle MCFC anche il monossido di carbonio può essere considerato un combustibile.



La reazione di reforming è fortemente endotermica e si innesca per temperature operative superiori ai 600 °C con catalizzatori a base di nichel. Si adatta perfettamente, quindi, alle temperature di funzionamento delle MCFC, nelle quali è possibile effettuare un recupero termico del calore prodotto dalla reazione esotermica di cella direttamente in prossimità degli stack.

Il reforming può esser esterno oppure, per merito delle elevate temperature, interno (può essere diretto o indiretto, come vedremo di seguito, a seconda se ci sia o meno una zona della cella riservata alla riforma).

Il sistema di reforming esterno necessita di una fonte di calore esterna, che può essere costituita dai gas esausti emessi dalla cella. Questa configurazione permette una grande flessibilità ed affidabilità in fase di esercizio: vi è infatti la possibilità di bypassare il reformer ed alimentare la cella direttamente con idrogeno puro, nonché di sostituire solo il reformer, senza intervenire in alcun modo sulla cella, in caso di guasti o malfunzionamenti dello stesso.

Gli stack ed il reformer vengono così ad essere elementi indipendenti, ognuno con una propria vita operativa. In fase di esercizio vengono eliminate, inoltre, tutte le possibili interazioni negative tra i due sistemi. Negli impianti a carbonati fusi, ad esempio, non si assiste più alla deattivazione del catalizzatore del reformer ad opera dei vapori dei carbonati dell'elettrolita.

Una soluzione interessante in questo senso è quella adottata dai ricercatori italiani, giapponesi e coreani: essa prevede un Modular-Integrated-Reformer (MIR), un sistema che presenta molti dei vantaggi propri dello schema con reforming interno del combustibile, ma senza le limitazioni ad esso legate ed analizzate in precedenza.

La configurazione con reforming interno, adottata principalmente dai ricercatori statunitensi e tedeschi, comporta invece degli svantaggi. Qualora vi sia la possibilità della presenza nel gas di idrocarburi diversi dal metano, infatti, si renderebbe necessario un pre-reformer separato dal sistema cella-reformer ed operante a temperature superiori ai 650 °C, al fine di garantire la completa conversione di questi composti ed eliminare il rischio di un loro ingresso in cella.

L'integrazione del reformer comporta inoltre delle complicazioni al sistema-cella: l'ottimizzazione del punto di lavoro diviene più complessa e la vita operativa dell'impianto non dipende più solo dalla durata dei componenti della cella ma è funzione anche della durata del catalizzatore e dei componenti della sezione di reforming.

Il reforming interno obbliga, infine, ad alimentare il sistema con metano e comporta l'impossibilità di inviare direttamente alla cella idrogeno puro, a meno di non utilizzare un metanizzatore a monte del sistema. In figura 2.16 e 2.17 sono riportati esempi di reforming e del sistema cella-reformer.

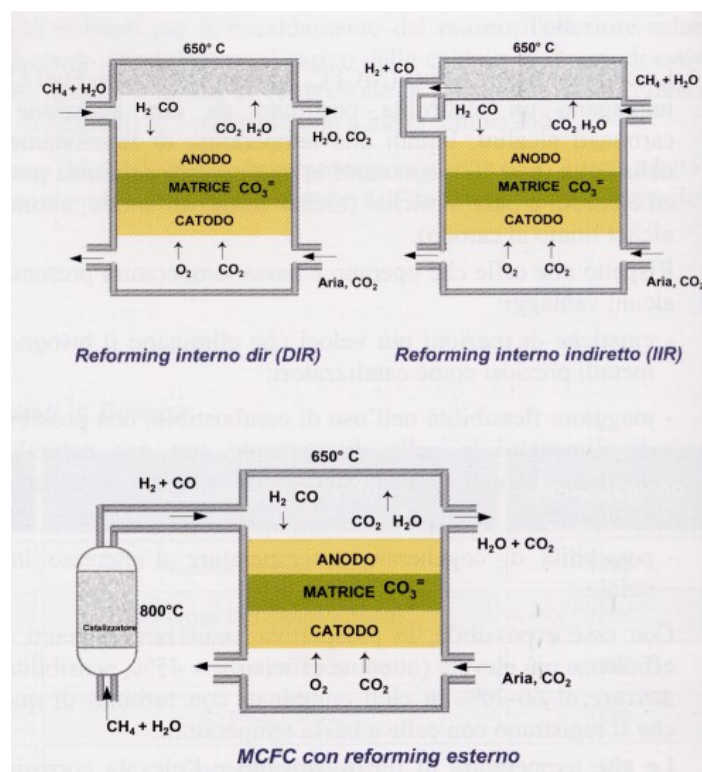


Figura 2.16 "Reforming" per MCFC (ENEA,02).

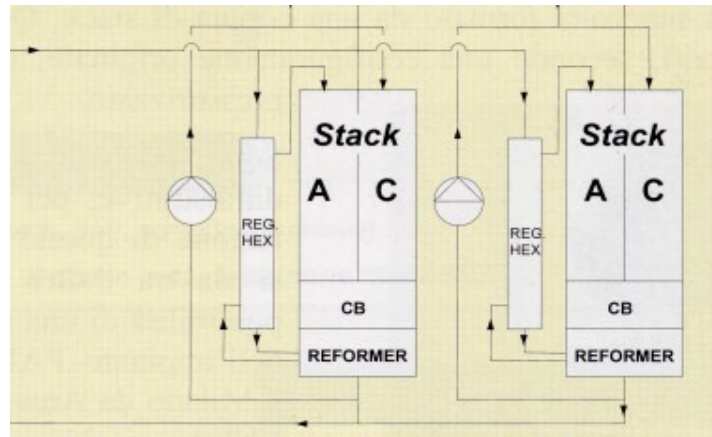


Figura 2.17 Schema del sistema cella-reformer del modulo Ansaldo Serie 500 (ENEA,02).

2.11 VANTAGGI E PROBLEMATICHE DELLE MCFC

Come ogni altra tecnologia anche le celle a combustibile presentano vantaggi e svantaggi.

Il vantaggio principale delle MCFC è costituito dalla grande flessibilità per quanto concerne la scelta del combustibile: è così possibile alimentare le celle con gas naturale o con gas ricchi di CO e CO₂ come accade, ad esempio, per i gas derivanti da processi di digestione anaerobica, da rifiuti o da gassificazione di biomasse.

Altri vantaggi sono:

- ✓ elevato rendimento elettrico (dell'ordine del 60%), perché si ha una conversione diretta dell'energia chimica in energia elettrica senza il dispendioso passaggio dell'energia termomeccanica proprio delle altre tecnologie, limitate superiormente dal rendimento del ciclo di gassificazione. L'efficienza è maggiore anche perché non vi sono attriti meccanici dovuti a parti in movimento;
- ✓ stabilità del rendimento elettrico su un ampio range di utilizzo;
- ✓ duttilità dell'esercizio, dovuta alla rapida risposta alle variazioni di carico, potendo così coprire i carichi di punta;
- ✓ facilità di cogenerazione, perché il calore prodotto dalla reazione redox può essere utilizzato per il teleriscaldamento di edifici o per usi industriali, permettendo la realizzazione di impianti ibridi ad elevate efficienze;
- ✓ buona affidabilità, non essendovi parti meccaniche in movimento;

- ✓ eliminazione delle linee di distribuzione elettriche, causa di significative perdite, a favore della produzione distribuita: impianti più piccoli ma vicini alle utenze;
- ✓ semplicità di programmazione e costruzione, grazie alla modularità degli impianti basati sulle celle a combustibile;
- ✓ eliminazione delle linee di distribuzione elettriche, causa di significative perdite, a favore della produzione distribuita: impianti più piccoli ma vicini alle utenze;
- ✓ possibilità di utilizzo di numerosi combustibili diversi, purché trattati in maniera adeguata;
- ✓ basso impatto ambientale (in alcuni casi nullo), perché nelle celle a combustibile non vengono prodotti né gli ossidi d'azoto NO_x derivati dalla fase di combustione, né gli ossidi di zolfo SO_x , né il gassificazione tipico dei motori Diesel. Le emissioni dipendono dal tipo di combustibile utilizzato e dalle fasi di trattamento dello stesso;
- ✓ basso inquinamento acustico, con livelli di pressione inferiori ai 45 dB, a causa dell'assenza di organi in movimento.

Tra gli svantaggi avremo:

- ✓ gli elevati costi iniziali e di gestione. La produzione in serie sicuramente porterà ad un abbassamento dei costi di produzione, mentre la ricerca consentirà di avere dei costi di gestione inferiori e più competitivi;
- ✓ la durata degli elettrodi che si sciolgono nell'elettrolita. Infatti possono insorgere problemi sia di corrosione, sia di possibile avvelenamento dei catalizzatori, con il conseguente malfunzionamento, parziale o totale, degli elettrodi;
- ✓ l'idrogeno. Non essendo disponibile in natura, bisogna ricavarlo da altre sostanze con metodi a volte dispendiosi, quali l'elettrolisi dell'acqua, la gassificazione ed il reforming. Per questo motivo la conversione in idrogeno non è mai completa e le portate in ingresso alla cella conterranno tracce di inquinanti. Inoltre il trasporto e lo stoccaggio dell'idrogeno sono impegnativi dal punto di vista economico, pratico e della sicurezza.

Recentemente la tecnologia delle celle MCFC ha superato alcune difficoltà che, in passato, avevano posto degli ostacoli al suo sviluppo. In particolare, è stata migliorata la gestione dell'elettrolita fuso e dei problemi di corrosione dei materiali dei piatti d'interconnessione e di criticità delle tenute dei gas a temperature elevate.

Le celle MCFC si prestano ad applicazioni legate alla produzione di energia elettrica per usi stazionari e alla cogenerazione (produzione contemporanea di elettricità e calore).

2.12 STATO DELL'ARTE E SVILUPPO DEI COMPONENTI

La scelta dei componenti di una cella a combustibile a carbonati fusi è condizionata da diversi problemi tecnici, alcuni dei quali già introdotti.

La ricerca è indirizzata verso la realizzazione di materiali alternativi per gli elettrodi e per l'elettrolita (Tabella 2.3) che garantiscano un miglioramento delle prestazioni (Figura 2.18), un aumento della durata della vita operativa della cella e una riduzione dei costi, il tutto in funzione dell'obiettivo di un'ampia commercializzazione nell'immediato futuro.

Component	Ca. 1965	Ca. 1975	Current Status
Anode	<ul style="list-style-type: none"> • Pt, Pd, or Ni 	<ul style="list-style-type: none"> • Ni-10 Cr 	<ul style="list-style-type: none"> • Ni-Cr/Ni-Al/Ni-Al-Cr • 3-6 μm pore size • 45-70% initial porosity • 0.20-1.5 mm thickness • 0.1-1 m^2/g
Cathode	<ul style="list-style-type: none"> • Ag_2O or lithiated NiO 	<ul style="list-style-type: none"> • lithiated NiO 	<ul style="list-style-type: none"> • lithiated NiO-MgO • 7-15 μm pore size • 70-80% initial porosity • 60-65% after lithiation and oxidation • 0.5-1 mm thickness • 0.5 m^2/g
Electrolyte Support	<ul style="list-style-type: none"> • MgO 	<ul style="list-style-type: none"> • mixture of α-, β-, and γ-LiAlO_2 • 10-20 m^2/g • 1.8 mm thickness 	<ul style="list-style-type: none"> • γ-LiAlO_2, α-LiAlO_2 • 0.1-12 m^2/g • 0.5-1 mm thickness
Electrolyte ^a (wt%)	<ul style="list-style-type: none"> • 52 Li-48 Na • 43.5 Li-31.5 Na-25 K • "paste" 	<ul style="list-style-type: none"> • 62 Li-38 K • hot press "tile" • 1.8 mm thickness 	<ul style="list-style-type: none"> • 62 Li-38 K • 60 Li-40 Na • 51 Li-48 Na • tape cast • 0.5-1 mm thickness

Tabella. 2.3. Evoluzione dei componenti di cella per una MCFC (ENEA,02).

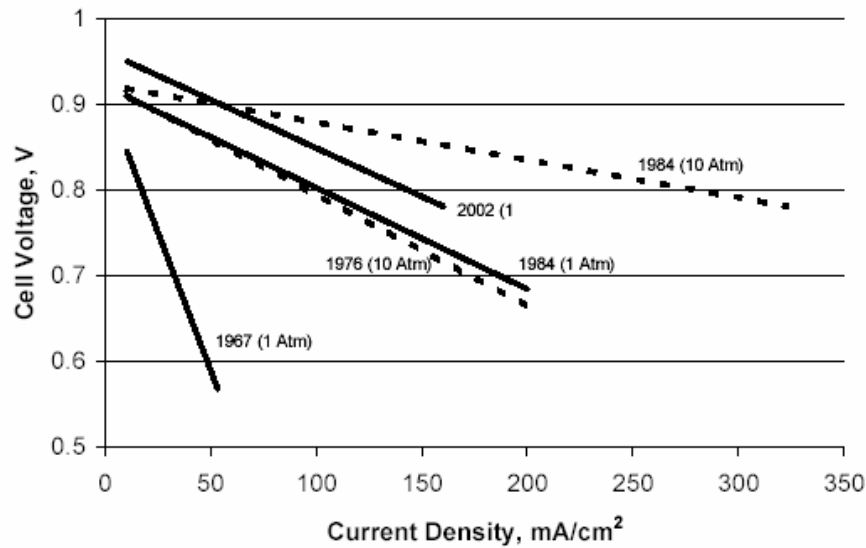


Figura 2.18 Progressi nelle generiche prestazioni di una MCFC (ENEA,02).

Anodo: Lo stato dell'arte dei materiali utilizzati per l'anodo prevede l'impiego di leghe del tipo $Ni - Cr / Ni - Al / Ni - Al - Cr$.

Il problema principale è legato alla stabilità strutturale dell'anodo di nichel: il cromo viene aggiunto proprio per eliminare il problema della sinterizzazione del nichel poroso dell'anodo e della conseguente variazione nella struttura che causa una forte riduzione nella potenza erogata. Questo tipo di anodo è però molto fragile e c'è il pericolo di rottura quando vengano ad instaurarsi delle differenze di pressione fra le due facce. Il cromo presente sull'anodo viene anche litiato con il litio presente sull'elettrolita, con conseguente consumo della matrice. Uno degli obiettivi della ricerca è la realizzazione di un anodo con tenori di Cr sempre inferiori (attualmente si è giunti a valori del 3%) al fine di ridurre la perdita dell'elettrolita.

Alcuni ricercatori hanno iniziato a testare delle leghe $Ni - Al$ per ridurre al minimo il consumo della matrice; queste leghe hanno anche dimostrato una buona resistenza meccanica dovuta alla formazione di $LiAlO_2$ disperso nel nichel.

Un'altra esigenza nella progettazione dell'anodo è quella di avere delle migliori tolleranze soprattutto per quanto riguarda i composti solforati eventualmente presenti nel combustibile, visto che possono causare l'avvelenamento del catalizzatore convenzionale anche se presenti in piccole quantità. La maggiore tolleranza nei riguardi di questi composti permetterebbe anche di eliminare la sezione di trattamento del combustibile riducendo i costi dell'impianto. I materiali che da questo punto di vista sembrano essere i più indicati sono $LiFeO_2$ ed il

$LiFeO_2$ drogato con Mn e Nb , ma in questo caso non si hanno buone proprietà elettriche perché non si riesce ad operare con densità di corrente superiori agli 80 mA/cm^2 .

Gli elettrodi di nichel presentano l'inconveniente di essere molto costosi: alcuni lavori sono indirizzati allo sviluppo di una tecnologia con materiali più economici, quali il Cu . Una sostituzione completa del nichel da parte del rame non è tuttavia realizzabile perché quest'ultimo è meno resistente del Ni al fenomeno del creep termico. Si sta studiando una lega $Cu - Ni - Al$ che però, pur mostrando una buona resistenza meccanica, non sembra avere proprietà elettriche soddisfacenti.

Per quanto riguarda la resistenza alla corrosione, l'esperienza mostra che l'anodo è chimicamente stabile in atmosfere di tipo riducente.

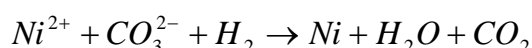
Catodo: Lo stato dell'arte dei materiali catodici consiste nella realizzazione del catodo con NiO litiato.

Un buon materiale per la realizzazione del catodo deve avere una adeguata conducibilità elettrica, una buona resistenza meccanica ed una bassa velocità di dissoluzione del Ni nella matrice carbonatica.

Il maggior problema che presenta il catodo di Ni è proprio dovuto alla dissoluzione dell'ossido di nichel nell'elettrolita, secondo la seguente reazione:



Il Ni così disciolto nei carbonati precipita nella matrice sotto forma di Ni metallico:



portando alla formazione di filamenti metallici che potrebbero creare collegamenti tra anodo e catodo, cortocircuitando la cella. La dissoluzione del catodo è stata attribuita principalmente alle proprietà acido-base del carbonato; le MCFC operano con un elettrolita di carbonati fusi acido.

La dissoluzione del catodo è la maggiore limitazione alla durata delle MCFC, in particolar modo nelle celle operanti ad alta pressione.

Poiché il meccanismo di dissoluzione del nichel coinvolge la CO_2 e l' O_2 , la durata del catodo diminuisce anche all'aumentare della pressione parziale di questi elementi e quindi della pressione totale della cella. Si potrebbe tentare di diminuire la pressione parziale dell'anidride carbonica, ma una riduzione eccessiva causa cadute drastiche della densità di corrente.

La ricerca è orientata verso lo sviluppo di un elettrolita a base di $Li/NaCO_3$ meno acido. Con particolare riguardo per le celle operanti ad alte pressioni (e quindi con elevate pressioni

parziali di CO_2), sono allo studio materiali alternativi per il catodo (quali $LiFeO_2$ e NiO drogato con Li) e l'uso di additivi volti ad incrementare la basicità dell'elettrolita.

Struttura elettrolitica: L'elettrolita è costituito da una miscela di carbonati di litio e di potassio, liquidi alla temperatura di esercizio della cella, trattenuti mediante forze superficiali in una matrice ceramica inerte di alluminati di litio.

Per assicurare la permanenza dell'elettrolita all'interno della matrice e per consentire che si stabilisca un'interfaccia gas-elettrolita all'interno degli elettrodi porosi, è necessaria un'opportuna scelta del diametro dei pori dei diversi componenti della cella: a tal fine sono state individuate delle relazioni fra tali diametri che permettono di determinare le rispettive dimensioni ottimali.

La resistenza ohmica della struttura elettrolitica ha una grande influenza sul voltaggio della cella: alcune ricerche hanno dimostrato come la matrice elettrolitica sia responsabile del 70% delle perdite di voltaggio ed è stata trovata una relazione fra lo spessore dell'elettrolita ed il

ΔV_{ohm} :

$$\Delta V_{Ohm} = 0.533 \cdot t$$

dove "t" è lo spessore della matrice elettrolitica espresso in cm.

Tutti gli studi per il miglioramento delle caratteristiche elettriche della cella sono quindi rivolti all'ottimizzazione della composizione dell'elettrolita. Due possibili soluzioni per il miglioramento della conducibilità sono l'aumento della porosità della matrice elettrolitica e la sostituzione del Li/K nel bagno fuso con Li/Na .

Anche lo spessore della matrice deve essere ottimizzato e quindi ridotto il più possibile per minimizzare le perdite dovute alla caduta ohmica, poiché il passaggio di corrente è legato alla conduzione ionica. Vi è, però, l'esigenza di impiegare uno spessore adeguato ad evitare la formazione, nel corso della vita utile della cella, di percorsi continui di nichel metallico tra anodo e catodo e per prevenire fenomeni di cross-over.

Altre ricerche sono tese a minimizzare le perdite per evaporazione dell'elettrolita e al miglioramento delle caratteristiche di ritenzione dello stesso nei riguardi dei gas anodici e catodici nei rispettivi comparti, contribuendo in tal modo a sigillare le aree delle due correnti ed impedire il passaggio degli stessi da un elettrodo all'altro.

Sono allo studio, inoltre, il miglioramento delle caratteristiche meccaniche e della stabilità dei componenti della matrice elettrolitica, e la riduzione della migrazione dell'elettrolita dal lato positivo dello stack a quello negativo.

Piatto bipolare: Il piatto bipolare serve a tenere separate due celle adiacenti dello stack, deve evitare il mescolamento delle correnti gassose delle due celle ed essere un buon conduttore elettrico per collegare il catodo di una cella con l'anodo dell'altra.

I piatti bipolari utilizzati nelle MCFC sono usualmente ottenuti da piccoli fogli di lega (ad esempio Incoloy 825 o anche da acciai inossidabili del tipo 310S oppure 316L), ricoperti dalla parte esposta alla corrente catodica da uno strato di nichel.

E' preferibile utilizzare acciai a basso tenore di carbonio a causa della temperatura di funzionamento delle celle. Durante il funzionamento alle alte temperature, utilizzando acciai inossidabili ad alto tenore di carbonio, possono infatti formarsi al bordo del granulo dei carburi di *Cr* che impoveriscono la zona circostante del cromo necessario alla protezione dalla corrosione, causando dopo diversi cicli termici il fenomeno della corrosione intergranulare. L'integrità di questo componente è necessaria per assicurare il contenimento dei gas di processo all'interno dei percorsi preferenziali della cella, consentendo in questo modo una elevata utilizzazione del combustibile. L'insorgere dei processi di corrosione comporta, tra l'altro, un maggior consumo dei carbonati fusi dell'elettrolita, il che può incidere negativamente sulle prestazioni di una pila a combustibile.

Lo strato di nichel contribuisce a creare un ambiente riducente dal lato del catodo ed inoltre fornisce una superficie conduttrice con una bassa resistenza di contatto.

Il piatto bipolare viene rivestito di uno strato protettivo di alluminio nelle zone che vengono a contatto con la matrice elettrolitica. Per questo componente sono in fase di studio dei materiali che garantiscano una migliore resistenza alla corrosione.

3. PARAMETRI FONDAMENTALI PER IL DIMENSIONAMENTO ED IL MONITORAGGIO DEI PROCESSI DI DIGESTIONE ANAEROBICA

La digestione anaerobica è un complesso processo biologico di degradazione della sostanza organica che avviene in assenza di ossigeno. Durante tale trattamento la sostanza organica viene trasformata in una miscela di gas (biogas), prevalentemente costituita da metano, il cui contenuto varia da una percentuale minima del 50% ad una massima dell'80% a seconda del substrato utilizzato e dei parametri operativi adottati (Piccinini S. et al., 2006), anidride carbonica (20%-30%), e composti minori (ammoniaca, azoto, mercaptani, siloxani, indolo, scatolo ed idrogeno solforato) con un potere calorifico intorno ai 23.000 MJ/Nm³ ed un digestato ricco in nutrienti.

Il processo anaerobico, in cui vengono coinvolti cinque principali gruppi di microrganismi, può essere suddiviso in quattro fasi, come descritto di seguito e mostrato in figura 3.1:

- idrolisi: gli enzimi idrolitici escreti dai batteri acidogeni o fermentativi (anaerobi stretti come i *Bactericides* ed i *Clostridia* o facoltativi come i *Sterptococci*) idrolizzano la materia organica complessa, composta da carboidrati, proteine e lipidi, trasformandola in composti solubili quali monomeri, amminoacidi, alcoli, acidi grassi, ecc... facilmente attaccabili dai batteri; solitamente rappresenta lo step limitante del processo;
- acidogenesi: i batteri acidogeni (a) fermentano i prodotti dello stadio precedente in acidi organici grassi a catena corta, cosiddetti Volatil Fatty Acids (propionico, butirrico, valerianico...), con emissione di anidride carbonica ed idrogeno;
- acetogenesi: in questa fase viene prodotto principalmente acido acetico ad opera di due tipologie di batteri acetogeni, quelli produttori obbligati di idrogeno (b) (*obligatory hydrogen-producing acetogenic bacteria*), i quali ossidano i VFA ad acido acetico rilasciando idrogeno libero ed anidride carbonica, e gli omoacetogeni (c) (*homoacetogenic bacteria*) che, al contrario, consumano idrogeno ed anidride carbonica;
- metanogenesi: i batteri metanigeni acetoclasti (e) (*Methanosarcina spp.*, *Methanothrix spp.*) convertono l'acido acetico in metano ed anidride carbonica (sono responsabili per circa il 70% del metano prodotto), mentre i metnogeni idrogenotrofici (d) (*Methanobacterium*, *Methanococcus*) consumano l'idrogeno e l'anidride carbonica prodotti dagli omoacetogeni

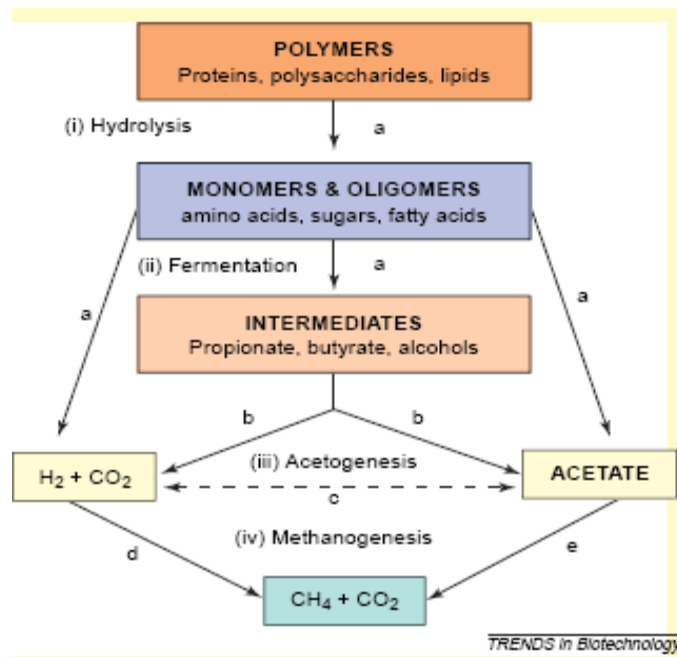


Figura 3.1 Prodotti di trasformazione intermedi e finali della digestione anaerobica (Angenent L.T., 2004).

Questi steps avvengono di solito sequenzialmente ma non separatamente; infatti, le due grandi comunità microbiche, che possiamo individuare nei Bacteria e negli Archea, coinvolte nell'ecosistema anaerobico, coesistono in associazione simbiotica (Barlaz et al., 1990): per esempio, i batteri acetogenici idrogeno-produttori (b) si sviluppano meglio in presenza dei batteri metanogeni idrogenotrofici (d), in quanto questi ultimi mantengono bassa la pressione parziale dell'idrogeno in modo da rendere termodinamicamente favorevole l'acetogenesi degli idrogenoproduttori (questa relazione è dovuta al trasferimento dell'idrogeno tra diverse specie). Questo rapporto è stato descritto anche come mutualistico (Atlas and Bartha, 1987), poichè i metaboliti prodotti dagli acetogeni costituiscono i substrati per i metanogeni; un accumulo di tali prodotti intermedi come i VFA, nel caso in cui non vengano opportunamente allontanati o trasformati, rischia di inibire l'intero processo di digestione. Inoltre, numerosi studi (Dearman B. et al., 2006) hanno mostrato che, a seconda delle condizioni ambientali, si possono sviluppare diverse specie, appartenenti alla medesima famiglia, in grado di convertire lo stesso substrato in differenti metaboliti e quindi, in ultima analisi, di raggiungere diverse rese di produzione di metano. Di conseguenza, per poter ottimizzare le rese energetiche del processo, si devono rendere ottimali le condizioni di sviluppo di ciascuna fase, dipendenti dagli equilibri chimici e biologici che si instaurano.

Da un punto di vista biochimico, in assenza di un accettore esterno di elettroni (come ad esempio l'ossigeno, i nitrati o i solfati) e di una fonte esterna di energia (come quella solare), la sostanza organica può solo dar luogo ad un processo di fermentazione in cui il substrato svolge

contemporaneamente il ruolo di accettore e donatore di elettroni, dando luogo ad una trasmutazione. I prodotti finali della digestione sono metano, anidride carbonica ed ammoniaca; il fatto che il metano sia il composto organico con un minor contenuto di energia libera (Figura 3.2), implica che in un sistema termodinamicamente chiuso, la sostanza organica sarà convertita a metano ed anidride carbonica. I microrganismi, per l'appunto, catalizzano questa trasformazione dalla quale ricavano l'energia necessaria per la loro crescita.

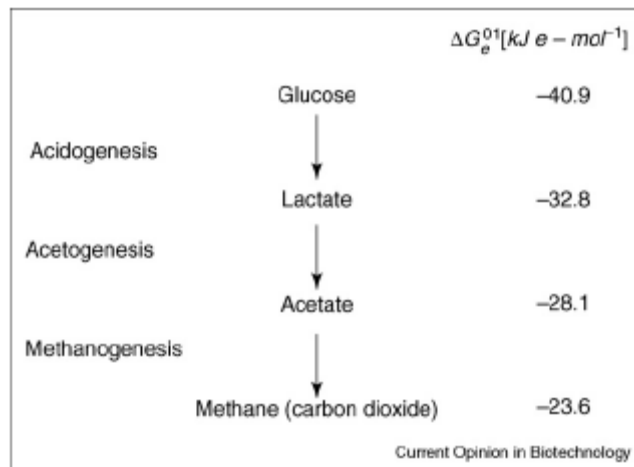


Figura .3.2 Degradazione del substrato e contenuto di energia libera per elettrone (R.Kleerebezem et al., 2007).

Da quanto descritto, già si comprende la complessità del processo di digestione anaerobica, sottolineata dalla forte dipendenza della sua stabilità da numerosi parametri operativi, come la temperatura, il pH, la biodegradabilità del substrato, la sua capacità tampone, la concentrazione e la tipologia di VFA prodotti, il contenuto in micro e macro nutrienti, la concentrazione di fattori potenzialmente inibenti come l'ammoniaca libera, la produzione di idrogeno solforato, ecc... che andremo di seguito ad illustrare.

3.1 DEGRADABILITA' DEL SUBSTRATO E PRODUZIONE POTENZIALE DI METANO

I materiali avviabili a digestione anaerobica, tipicamente residui agricoli, acque reflue civili e dell'agroindustria, frazione organica dei rifiuti solidi urbani e reflui zootecnici, sono composti principalmente da carboidrati, proteine e lipidi.

I carboidrati comprendono gli zuccheri a basso peso molecolare, che ne rappresentano la frazione prontamente biodegradabile (in qualche ora), l'emicellulosa, che necessita di un tempo di ritenzione

nel digestore dell'ordine dei giorni come avviene per grassi e proteine, la cellulosa, che richiede tempi di degradazione di circa una settimana, ed, infine, la lignina, catene non lineari di composti fenolici, che oltre a non essere praticamente biodegradabile nelle condizioni in cui avviene la digestione anaerobica, ostacola anche la disponibilità di altre sostanze, soprattutto la cellulosa e l'emicellulosa. Per abbreviare i tempi di ritenzione vengono effettuati appositi pretrattamenti, di cui si discuterà più avanti, volti a rompere la struttura organica complessa in molecole più semplici, più idonee all'attacco microbico.

Le proteine, dopo essere state idrolizzate ad amminoacidi e polipeptidi, sono soggette alle stesse vie metaboliche dei carboidrati; l'importanza di questi composti sta nel loro apporto di azoto, liberato come azoto ammoniacale durante la digestione anaerobica (Figura 3.3). Tale composto costituisce uno dei più importanti parametri da monitorare perché, da un lato, fornisce capacità tampone al substrato, necessaria durante la produzione dei VFA per evitare una drastica diminuzione del pH, dall'altro diventa inibente se si superano concentrazioni limite pari a 3.5 - 4 g/L (De Baere et al., 1984).

Co-prodotti indesiderati della degradazione delle proteine, sebbene in quantità minime, sono composti maleodoranti come l'indolo, lo skatolo, i mercaptani e l'idrogeno solforato.

I lipidi, vengono degradati in acidi grassi a catena lunga (Long Chain Fatty Acids) e glicerolo mediante la β -ossidazione; dato l'elevato peso molecolare, rappresentano la frazione di substrato con miglior resa in metano, sebbene anch'essi presentino alcune sostanze recalcitranti come la cutina.

La biodegradabilità delle sostanze di cui è composto l'ingestato è correlata alla produzione potenziale di metano ed ai tempi di ritenzione necessari per ottenere un digestato con un buon grado di stabilità.

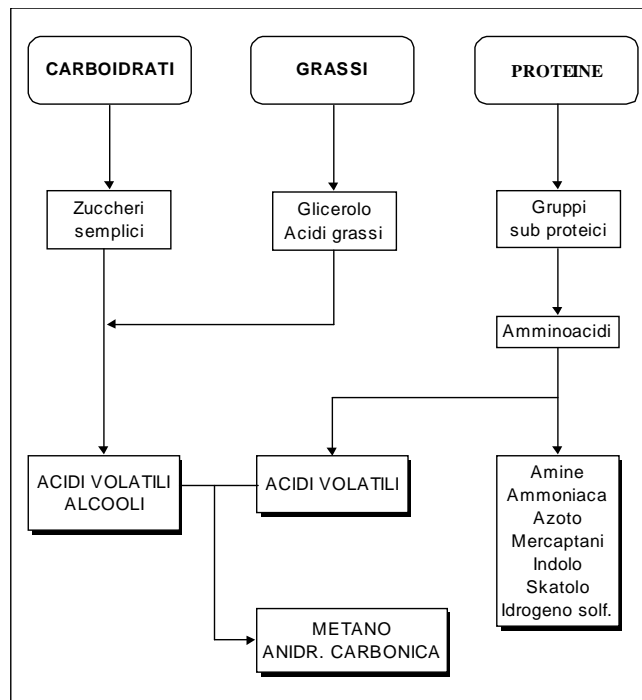
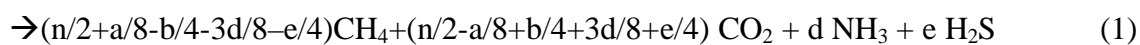
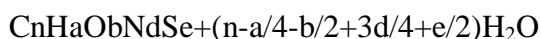


Figura 3.3 Schema riassuntivo della degradazione anaerobica delle sostanze organiche.

H. B. Moller et al. 2004 hanno stimato una composizione media dei SV dei lipidi ($C_{57}H_{104}O_6$), delle proteine ($C_5H_7O_2N$), dei carboidrati considerati come glucosio ($C_6H_{10}O_5$), della lignina ($C_6H_{10}O_5$) e dei VFA calcolati come acetico ($C_2H_4O_2$) contenuti nel letame e, introdotti tali valori nella formula di Bushwell (1), che ricordiamo riferirsi a condizioni normali di pressione e temperatura, hanno ricavato una produzione teorica di metano per mole di acido acetico, carboidrati, proteine e lipidi pari rispettivamente a 0.370, 0.415, 0.496 ed 1.014 l CH_4 / kg SV.



Questa formula può essere usata anche nella sua forma semplificata :

$$Bu = (n/2 + a/8 - b/4) * 22,14 / (12n + a + 16b) \text{ l } CH_4 / \text{ kg SV}$$

Bu esprime il potenziale ultimo teorico di metanazione del substrato, ovvero il quantitativo totale di metano producibile se la fermentazione fosse eseguita per un tempo di ritenzione infinito e sempre in condizioni ottimali, ovvero ipotizzando che tutta la sostanza organica venisse degradata.

Le rese effettive sono inferiori, ovviamente, al valore così calcolato per diversi motivi: parte della sostanza organica viene usata per la sintesi cellulare, un'altra parte esce dal reattore con l'effluente, alcuni composti vengono degradati solo in minima parte ed, infine, possono intervenire fattori inibenti che bloccano il processo di digestione.

La biodegradabilità dei substrati è inversamente proporzionale al contenuto di lignina, che non viene degradata dai batteri anaerobi, e direttamente proporzionale al contenuto in sostanza organica.

E' uso comune rappresentare quest'ultima mediante la misura di Solidi Volatili o del COD (Chemical Oxygen Demand), ma bisogna fare attenzione nell'utilizzo di questi parametri perché possono sovrastimare il contenuto in sostanza organica in quanto, per quanto riguarda i SV, essendo determinati per differenza di peso conseguente ad un incenerimento, comprendono anche la parte lignocellulosica, mentre, per quanto riguarda il COD, essendo un'ossidazione chimica, tiene conto anche della sostanza non biodegradabile.

Mediante tali formulazioni matematiche è stato stimato, ad esempio, che nei paesi sviluppati la produzione ultima di metano da letame bovino e suino sia rispettivamente pari a 240 l/kg SV e 450 l/kg SV, come riportato nelle Linee Guida dell'IPCC (1997),.

Molti autori (L.W.Deng et al., 2006) utilizzano, come indice di biodegradabilità delle acque reflue, il rapporto BOD₅/COD, definendo le seguenti "classi" di biodegradabilità:

BOD₅/COD > 0.45 molto biodegradabile,

0.3 < BOD₅/COD < 0.45 biodegradabile,

0.2 < BOD₅/COD < 0.3 poco degradabile,

BOD₅/COD < 0.2 non trattabile biologicamente.

Il test anaerobico diretto rappresenta, ovviamente, il metodo più affidabile per la stima dell'ABP (Anaerobic Biogasification Potential) di una qualsivoglia matrice organica; tuttavia, esso richiede un periodo di tempo pari ad almeno 30 giorni, incompatibile con le esigenze del mercato. Si stanno quindi studiando altri parametri, correlabili alla produzione potenziale di metano, più velocemente ottenibili in laboratorio, come ad esempio l'uso del NIR (Near Infrared Spectroscopy), che consiste in un'accurata analisi chimica del substrato in una decina di minuti; tale metodologia, però, richiede un precedente inserimento di una vasta banca dati per ciascuna matrice utilizzata, al fine di tarare lo strumento.

Un altro parametro studiato per stimare rapidamente l'ABP è il SOUR test. Questa tecnica respirometrica consiste nel consumo di ossigeno durante la degradazione aerobica della matrice

organica portata in una sospensione acquosa. Il dato che si ottiene (OD_{20}) rappresenta la cumulata di ossigeno consumato dai batteri aerobi nelle 20 ore per degradare la frazione putrescibile della matrice organica. A differenza dei test respirometrici che utilizzano una matrice solida, il test aerobico in soluzione acquosa permette di misurare una respirazione potenziale standardizzando le condizioni di umidità, di massimizzare il tasso di reazione ed amplificare le differenze di respirazione tra diversi campioni minimizzando le barriere alla diffusione dell'ossigeno ed ottenendo dati in tempi brevi.

In lavori recenti, come mostrato in figura 3.4 ed in tabella 3.1, si è trovata una correlazione significativa ($P < 0,01$) fra la variabile OD_{20} e l'ABP di un set di 23 matrici organiche eterogenee di possibile utilizzo negli impianti di digestione anaerobica, con un errore percentuale del 25-30%.

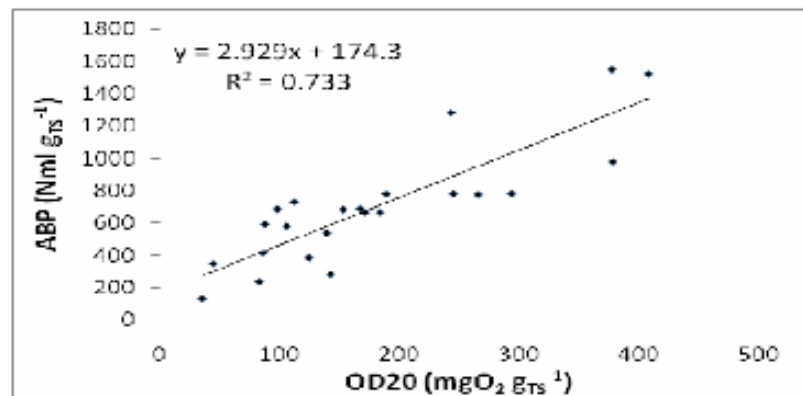


Figura 3.4 Regressione lineare ABP-OD20 per matrici organiche omogenee (AdaniF. et al., 2007)

Campioni	Tipo	ABP	OD20	Cellulosa	Emicell.	ADL	CS	VS	TKN
		Nml/g _{TS}	mgO ₂ /g _{TS}	% TS	% TS	% TS	% TS	% TS	% TS
1	Rifiuto organico misto	780.73	188.93	3.18	5.62	1.86	89.34	98.28	2.04
2	Rifiuto organico misto	781.53	245.23	3.50	10.76	8.00	77.75	94.88	3.22
3	Rifiuto organico a base di frutta	667.02	170.90	10.99	4.47	19.00	65.54	91.54	2.84
4	Rifiuto organico misto	776.69	265.39	8.15	10.11	3.68	78.06	95.37	2.80
5	Rifiuto organico a base di carne	980.00	377.59	4.10	25.29	1.35	69.25	95.99	8.78
6	Bucce di mandorla	687.18	98.13	23.60	2.35	19.50	54.55	93.98	2.41
7	Scarti di macellazione	539.60	139.29	0.00	0.00	0.00	100.00	100.00	2.10
8	Distillato di mais	689.60	166.91	17.03	29.89	12.48	40.60	96.92	4.57
9	Scarti di pasticceria	730.73	112.09	3.05	3.14	4.78	89.03	98.39	2.09
10	Yogurt	783.19	293.43	0.00	0.00	0.00	100.00	92.38	0.00
11	Farinaccio di riso	582.34	105.85	5.96	15.31	8.03	70.70	89.10	2.73
12	Fango fertilvita	240.40	82.83	4.42	5.32	21.15	69.12	68.88	4.58
13	Fango Valli	284.76	142.50	9.33	1.47	29.29	59.91	64.23	3.44
14	Deiezioni di coniglio	350.89	44.79	24.43	19.08	16.94	39.55	86.14	17.96
15	Liquame bovino	134.76	35.49	1.33	0.00	10.25	88.42	79.90	0.96
16	Liquame suino	386.37	124.68	1.50	1.93	2.00	94.58	60.21	16.44
17	Pollina	416.21	85.65	12.91	16.35	6.33	64.41	68.05	13.36
18	Mais dolce	684.76	153.11	28.93	18.38	7.51	45.18	95.40	2.08
19	Sorgo	593.63	87.48	37.66	20.20	10.03	32.11	90.52	1.56
20	Trinciato di mais	667.82	183.55	25.59	14.59	6.00	53.82	91.51	1.57
21	Olio oliva	1549.27	376.73	0.00	0.00	0.00	100.00	97.00	0.00
22	Olio girasole	1522.66	407.16	0.00	0.00	0.00	100.00	100.00	0.00
23	Burro	1282.34	243.03	0.00	0.00	0.00	100.00	100.00	0.00

Tabella 3.1 Set di risultati della caratterizzazione chimica e biologica (Adani F. et al., 2007).

3.2 PRETRATTAMENTI

Tra i diversi stadi della digestione anaerobica, l'idrolisi, attraverso cui si migliora la digeribilità del substrato, appare solitamente essere lo step limitante, soprattutto quando si trattano ingestati complessi o con elevato carico di solidi.

Al fine di aumentare la solubilizzazione del substrato, migliorare le rese in metano o diminuire i volumi in gioco a parità di biogas prodotto sono stati studiati diversi pretrattamenti chimico-fisici. Dal punto di vista fisico, per favorire l'azione degli enzimi, la sostanza organica deve essere mantenuta ad un elevato tasso di umidità, in modo da dilatare i pori, e deve offrire una elevata

superficie d'attacco, ottenibile, ad esempio, mediante triturazione del materiale o trattamento termico che, appunto, sfalda la massa organica.

La riduzione dimensionale, oltre ad incrementare la superficie del substrato e migliorarne la degradabilità (Palmowsky and Muller, 1999), serve per evitare intasamenti e blocchi all'interno del digestore o del sistema di alimentazione garantendo, allo stesso tempo, una riduzione del volume del reattore a parità di biogas prodotto (Gollakota and Meher, 1988); tale pretrattamento è usato soprattutto quando si devono digerire materiali cellulosici.

- SU BIOMASSE VEGETALI

Sharma et al. (1988), hanno investigato l'effetto della triturazione della paglia da frumento e della paglia di riso sulla produzione di biogas, sminuzzando il materiale fino ad ottenere particelle dell'ordine di 0.088, 0.40, 1.0, 6.0 e 30.0 mm. I risultati dell'esperimento hanno rivelato una maggior produzione di biogas nei primi due casi; inoltre, la scarsa differenza di resa energetica tra i due test, suggerisce che non conviene economicamente spingere la riduzione dimensionale al di sotto di 0.40 mm. Passando da una dimensione caratteristica delle particelle di 30 mm ad una di 1 mm, la produzione specifica di metano è aumentata dai 162 ai 241 l/kg SV.

Analogamente, Chynoweth et al. (1993), conducendo tests sul sorgo e sulla canna da zucchero, hanno dedotto che utilizzando particelle delle dimensioni di un millimetro piuttosto che di un centimetro si ottengono cinetiche molto simili, non essendoci grandi differenze nella superficie specifica ottenuta e che, in ogni caso, non risulta economico spingere la triturazione oltre il millimetro.

Per quanto riguarda le biomasse erbacee e gli scarti della produzione di colture energetiche, sono naturalmente pretrattate mediante insilamento: durante tale periodo inizia la degradazione dei costituenti polimerici, si favorisce la conversione della maggior parte dei carboidrati in acidi grassi volatili e si abbassa il pH.

Rimanendo nell'ambito delle colture vegetali (V.Nallathambi, 1997), Pavlostathis and Gosset (1985) riportano un incremento del 100% della produzione di metano da paglia da frumento quando quest'ultima veniva trattata con 500 g NaOH/kg ST per 24 ore a temperatura ambiente (26±2°C), rispetto al caso in cui non venisse applicato alcun pretrattamento; gli autori suggeriscono, inoltre, il ricircolo del filtrato di una post-separazione di solidi per recuperare e riutilizzare gli alcali in eccesso.

Hashimoto (1987) studiando la fermentazione dello stesso substrato in reattori batch su scala da laboratorio, ha valutato l'effetto sulla resa in metano di tre pretrattamenti: irradiazione con raggi γ ,

che si è dimostrata inefficace, l'aggiunta di NH_4OH e di NaOH . Il miglior risultato è stato ottenuto aggiungendo 34 g $\text{NaOH}/\text{kg SV}$ a 90°C per 1 ora, raggiungendo un incremento del 37% nella produzione di metano. Anche prove di codigestione di paglia e letame bovino in semi-continuo hanno confermato la relativa efficienza del pretrattamento con NaOH , mentre l'aggiunta di $\text{Ca}(\text{OH})_2$ non ha avuto effetti benefici sulla produzione di metano.

Dar and Tandon (1987) hanno osservato un miglioramento del 31-42% della digeribilità e della produzione di biogas trattando con l'1% di NaOH per 7 giorni residui di piante (paglia da frumento, foglie di pesche e mele) aggiunte in un secondo momento come cosubstrato nella digestione di letame bovino.

- SU REFLUI ZOOTECCNICI

In merito agli effluenti zootecnici, soprattutto quelli provenienti da allevamenti bovini, a volte si prevede uno stadio di pre-digestione in sistema batch per 1-2 giorni a $30-35^\circ\text{C}$, in modo da aumentare la generazione di acido acetico; Singh et al. (1983), alimentando un digestore anaerobico con fango bovino predigerito, hanno evidenziato un aumento della produzione di biogas del 17-19% ed il contenuto in metano è passato da un 68-75% ad un 75-86%.

Moller et al. (2004) hanno provato ad incrementare la produzione volumetrica di metano ($1 \text{ CH}_4/\text{m}^3$ substrato) dal letame applicando una separazione solido/liquida, con l'obiettivo di produrre una frazione solida arricchita in SV da inviare a digestione anaerobica, in modo da risparmiare in termini di volume di reattore necessario. A tale scopo hanno confrontato la resa teorica in metano ottenuta da reflui suinicoli tal quali ($516 \text{ l CH}_4/\text{kg SV}$) e dalla loro frazione solida derivante dall'applicazione di una centrifugazione a 5600 rpm (Alfa Naval NX 309B-31, Rodovre, Denmark), un sistema di trattamento chimico (AnsagerSepTec, Ansaper, Denmark) consistente in 3 vasche agitate all'interno delle quali vengono aggiunti agenti flocculanti per facilitare la separazione dei solidi sospesi e disciolti mediante il successivo utilizzo di una nastropressa, ed un trattamento termico-meccanico (Funk Manura, Sonderborg, Denmark). Tale tecnologia, con la quale si è ottenuta la miglior resa teorica ($506 \text{ l CH}_4/\text{kg SV}$), prevede una sezione di evaporazione, cui viene inviata la frazione liquida in uscita dalla centrifuga, dalla quale si ottiene un concentrato di acqua, anidride carbonica ed ammoniaca, che viene poi condensato, ed un liquame degassato alla temperatura di 100°C , utilizzato in uno scambiatore per scaldare il fango, fatto circolare con un flusso elevato per evitare l'incrostamento della superficie riscaldante. La frazione solida risulta così ricca in solidi volatili e nutrienti (R.Kleerebezem, 2007) e povera nel contenuto di acqua ed ammoniaca.

Gli scarti della macellazione dei polli, come le piume, sono difficilmente degradabili a causa del loro elevato contenuto in cheratina, una proteina fibrosa; per aumentarne la resa in metano sono stati testati diversi pretrattamenti (E.Salminen et J.Rintala, 2002) come quello termico (mantenendo una temperatura compresa tra i 70°C e i 120°C per un periodo di tempo variabile dai 5 minuti fino ad un'ora), chimico (aggiungendo 2-10 g/l di NaOH ogni 2-24 ore) ed enzimatico (aggiunta di endopeptidi alcalini commerciali ad una concentrazione variabile tra i 2 e i 10 g/l), con i quali si sono ottenuti miglioramenti nell'ordine del 5-32%. Il miglior risultato è stato raggiunto accoppiando il pretrattamento termico a 120°C per 5 minuti con quello enzimatico, cui è seguito un incremento del 37-51% della produzione di metano.

- SU FANGO ATTIVO

Molti studi sono stati condotti per investigare l'effetto di diversi pretrattamenti sui fanghi attivi provenienti dagli impianti di depurazione delle acque reflue, volti a rompere la struttura del fango stesso: Vlyssides et Karlis (2004) hanno raggiunto una riduzione del 46% dei SSV iniziali applicando un pretrattamento termico-alcalino; Wang et al. (1999), adottando un pretrattamento ad ultrasuoni hanno ottenuto un aumento del 64% del metano prodotto; Weemaes et al. (2000) ossidando con ozono, sono riusciti a migliorare la produzione in metano di un fattore 1,8; Choi et al. (2006) hanno applicato un pretrattamento ad onde pulsanti ottenendo un incremento della produzione di biogas pari a 2,5 volte, un aumento del rapporto tra COD solubile e COD totale di 4,5 volte e del contenuto di polimeri esocellulari pari a 6,5 volte.

Kim et al. (2003) hanno valutato l'effetto sulla solubilizzazione del COD e la produzione di biogas, di quattro pretrattamenti: di tipo termico, chimico, ad ultrasuoni e termo-chimico; i migliori risultati sono stati ottenuti nel caso di pretrattamento termo-chimico, realizzato aggiungendo 7 g NaOH/l fango attivo e incubando il test a 121°C per 30 minuti.

Il medesimo trattamento è risultato essere più efficiente, in termini di distribuzione granulometrica delle particelle, contenuto di proteine solubili e COD solubile ottenuti, anche rispetto ad un pretrattamento biologico (C.Park et al., 2005), realizzato idrolizzando il fango attivo con batteri aerobi (*Cellulomonas* uda KCCM 12156 e *C. biazotea* KCCM 40760) a 30°C. In particolare, hanno osservato un aumento della produzione di acidi grassi volatili da 212 mg/l, valore misurato durante la fase acidogena tradizionale usata come controllo, ai 3035 mg/l, ottenuti dalla fase acidogena conseguente al pretrattamento termochimico, ai 1035 mg/l rilevati nel caso dell'idrolisi biologica. Tale aumento di VFA indica una miglior solubilizzazione del substrato complesso, trasformato in sostanze facilmente biodegradabili, conseguentemente convertite in metano; infatti, si sono

registrati, nel caso del pretrattamento termochimico, una riduzione del TCOD, del SCOD e dei SV pari all' 88.9%, al 91.6% e al 77.5% con rese e contenuto in metano pari a 0.52 m³/kg SV e al 79.5% che, nel caso dell'idrolisi biologica, si riducono al 67.1%, 73.2%, 75%, 0.43m³/kg SV e 75.3% rispettivamente.

Dal punto di vista applicativo, però, sebbene adottare un pretrattamento termochimico garantisca migliori efficienze, esso richiede costi maggiori per le elevate quantità di reagenti chimici e di calore necessari rispetto ad un'idrolisi biologica; pertanto la convenienza economica del primo pretrattamento potrebbe risultare effettiva solo nel caso in cui si abbia bisogno di un rapido trattamento di piccole quantità di fango aerobico, mentre il secondo pretrattamento potrebbe risultare conveniente quando si opera su larga scala.

In ogni caso, l'adozione di un doppio stadio di digestione e di un ulteriore stadio di pretrattamento hanno dato migliori risultati rispetto al singolo stadio, come riassunto nella seguente tabella 3.2.

N° Stadi	Alimentazione	tCOD rid (%)	SV rid (%)	Prod. Sp. CH ₄ (m ³ /kg SV)	Cont. CH ₄ (%)	Riferimenti
3 ^a	Fango Attivo	88.9	77.5	0.52	79.5	C. Park et al., 2005
3 ^b	Fango Attivo	67.1	75.0	0.43	75.3	C. Park et al., 2005
3 ^b	Rif. Alimentari	94.7	38.0	0.48	72.0	Kim S.W. et al., 2000
2 ^c	Fango Attivo	40.2	32.3	0.29	70.2	C. Park et al., 2005
2 ^d	Fango Attivo	-	33.7	0.30	68.9	Tiehm A. et al., 2001
2 ^e	Fango Attivo	-	29.0	0.85	70.0	Nah I.W. et al., 2000
2 ^f	Rif. Organici	79.8	79.6	0.31	61.0	Held C. et al., 2002
1 ^g	Fango Attivo	15.2	20.5	0.07	68.6	Kim J. et al., 2003

^a Idrolisi Termochimica – Acidogenesi – Metanogenesi

^b Idrolisi Biologica – Acidogenesi – Metanogenesi

^c Acidogenesi – Metanogenesi

^d Disintegrazione ad Ultrasuoni – Digestione Anaerobica

^e Pretrattamento Meccanico – Digestione Anaerobica

^f CSTR – UAF

^g Digestione Anaerobica

Tabella 3.2 Confronto tra le prestazioni dei processi di digestione al varia del tipo di pretrattamento (Park C. et al., 2005).

3.3 PROCESSO A FASI SEPARATE

Come precedentemente detto, durante la fermentazione anaerobica, dopo l'idrolisi del substrato, due grandi famiglie di batteri interagiscono tra loro: gli acidogeni, che producono VFA, formati

principalmente da acido acetico, H₂ e CO₂, ed i metanogeni, che convertono i prodotti dei primi in metano ed anidride carbonica.

Uno dei compiti fondamentali svolti dai metanogeni, per cui sembra necessaria l'interazione e la coesistenza tra i due ceppi batterici, è proprio la rimozione di acido acetico ed idrogeno: infatti, mantenendone basse le concentrazioni in soluzione, se ne favorisce la formazione da un punto di vista termodinamico; tuttavia è possibile separare fisicamente le due fasi dedicando a ciascuna un reattore all'interno del quale vengono create le condizioni ottimali di sviluppo richieste da ciascuna famiglia.

Solitamente il primo reattore, in cui avvengono idrolisi ed acidogenesi, è notevolmente più piccolo del successivo in quanto in esso il substrato vi rimane per brevi periodi, tipicamente 1-3 giorni, e viene mantenuto a pH acidi, generalmente compresi tra 5 e 6 unità.

Nel secondo reattore, in cui si opera a pH neutro (7-7,5), sono previsti tempi di residenza idraulica dell'ordine almeno dei 20 giorni a causa della lenta crescita dei metanogeni (Pohland et Gosh, 1971; Demirel et Yenigun, 2002; Blonskja et al., 2003).

Durante la fase acidogena avviene la produzione di idrogeno, che attualmente raggiunge al massimo il 20-30% del biogas ivi prodotto; nonostante il forte interesse nei confronti di questo vettore energetico, dalla cui combustione si genera solo vapor acqueo, le quantità fino ad oggi ottenute con questa tecnologia sono troppo scarse per poter competere con quelle derivanti dal reforming del metano.

Tuttavia, gli studi finora condotti sulla digestione anaerobica a due stadi per la produzione contestuale di idrogeno e metano, hanno dimostrato che la separazione delle fasi, sebbene non sempre riesca ad abbreviare i tempi di ritenzione necessari e richieda un'accurata fase di start up, influenza positivamente la stabilità dell'intero processo, la resistenza dei metanogeni nei confronti di grosse variazioni dei parametri operativi, le rese in metano (Mata-Alvarez et al., 1995; Blonskaja et al., 2003) e la distruzione dei patogeni nel caso in cui il primo reattore operi in campo termofilo o iper-termofilo.

Per poter selezionare gli acidogeni, solitamente vengono effettuati costosi pretrattamenti di tipo termico, scaldando l'inoculo a 100°C per inattivare i microrganismi idrogenotrofici favorendo quelli che formano le spore come i *Clostridium* (Okamoto et al., 2000; Oh et al., 2003; Chang et Lin, 2004), chimico, aggiungendo BES (*2-Bromoethanesulfonic*: C₂H₄BrO₃SNa) ritenuto un inibitore specifico dei metanogeni per concentrazioni variabili tra 0,01 e 6 mM (Nollet et al., 1997; Le Van et al., 1998), o mediante controllo del pH.

Cooney et al. (2007) hanno investigato l'influenza del carico organico e del rapporto C/N sulla produzione di una miscela di idrogeno e metano mediante digestione anaerobica del glucosio.

In questo lavoro, sono riusciti a selezionare la biomassa idrogenogenica semplicemente imponendo un pH di 5,5 unità ed un breve tempo di ritenzione, a scapito, però, di lunghi tempi di trattamento prima di poter raggiungere una produzione stabile (circa 2 mesi). L'assenza di pretrattamento ha influito anche sui prodotti metabolici e, quindi, sulle rese in idrogeno in quanto hanno predominato gli acidogeni produttori di lattico.

Uno dei primi risultati della loro esperienza, condotta su due reattori aventi 2 e 15 l di volume di lavoro mantenuti a 35°C, è stata la conferma delle differenti condizioni ottimali, in termini di carico alimentato, tra le due famiglie di microrganismi: gli acidogeni, il cui pH ottimale risulta essere appunto 5.5, si sviluppano meglio con una portata in alimentazione pari a 5 l/d, producendo fino a 217 ml H₂/h, con una concentrazione del 37% ed una resa di 0,22 mmol H₂/mmol glucosio, mentre i metanogeni raggiungono la maggior resa in metano, pari a 0,27 mol CH₄/mol glucosio, con un'alimentazione pari a 2 l/d.

Per quanto riguarda il carico organico ed il rapporto tra nutrienti, è emerso che gli acidogeni hanno una resistenza maggiore alle alte concentrazioni di sostanza organica alimentata (fino a 60 g/l di glucosio) e preferiscono un valore C/N circa pari a 15, più basso di quello solitamente usato nella digestione anaerobica tradizionale.

Aumentando improvvisamente il carico organico, e quindi il rapporto C/N, nel reattore metanogeno si osserva la produzione di idrogeno, che cessa una volta ripristinato il giusto valore C/N; superando i 60 g/l di glucosio, non si riesce a ripristinare la predominanza dei metanogeni probabilmente a causa dell'eccessiva quantità di acidogeni alimentata dal primo reattore per cui, in questi casi, si dovrebbe sospendere o quantomeno rallentare l'alimentazione del reattore.

La separazione delle fasi, in questo caso, non solo ha permesso di evidenziare le differenze operative per i due gruppi di microrganismi, ma ha anche dimostrato di influenzare positivamente la metanogenesi, che, quando fatta avvenire in un unico stadio in condizioni ottimali, aveva raggiunto rese minori (0,22 mol CH₄/mol glucosio).

Gli autori suggeriscono, per migliorare le rese energetiche, di prevedere pretrattamenti mirati alla selezione della biomassa, come quello termico (grazie al quale i produttori di acetico, che sono in grado di formare spore, prevalgono su quelli di lattico con conseguenti più elevate produzioni stechiometriche di idrogeno), e di garantire un buon grado di miscelazione favorendo il trasferimento dell'idrogeno molecolare in fase gassosa, diminuendone la pressione parziale in soluzione.

Quest'ultimo parametro, attualmente, sembra essere il principale responsabile della limitata produzione di idrogeno, in quanto influisce sui trasportatori intracellulari di idrogeno, come l'NADH, e sugli enzimi come la ferredoxina (metalloproteina, il cui principale gruppo costitutivo è

del tipo ferro-zolfo) che ne catalizzano la riduzione. Ipotizzando che la concentrazione di questi due elementi, nelle loro forme ossidata e ridotta, all'interno della cellula sia uguale, la formazione di idrogeno molecolare risulta termodinamicamente favorita quando la pressione parziale dell'idrogeno risulta inferiore, rispettivamente a $6 \cdot 10^{-4}$ atm (60 Pa) e 0,3 atm ($3 \cdot 10^4$ Pa), valori ottenuti secondo la formula:

$$P_{H_2, \max} \leq \exp \left\{ \frac{2F(E_{H_2}^d - E_x^d)}{RT} \right\}$$

Dove E_x^d è il potenziale redox del donatore dell'elettrone, F la costante di Faraday, R la costante dei gas ideali e T la temperatura assoluta.

Se la pressione di idrogeno supera i 60 Pa, l' $NADH$ seguirà probabilmente pathway metabolici diversi da quello che porta alla formazione diretta di acido acetico, con una conseguente minor produzione di idrogeno (Figura 3.5).

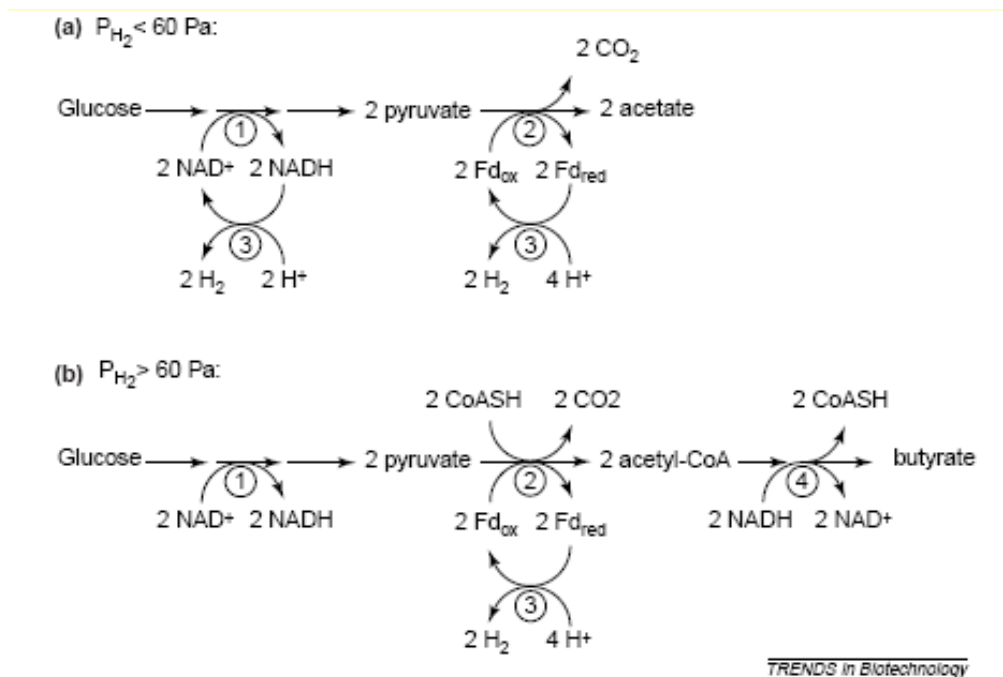


Figura 3.5 Pathway metabolici del $NADH$ (L.T. Angenent et al., 2004).

A risultati analoghi sono giunti anche Liu et al. (2006) attraverso prove di digestione anaerobica dei rifiuti domestici inoculati con fango anaerobico, condotte in campo mesofilo ($37^\circ C$) sia a stadio singolo che doppio: il primo reattore, alimentato con $37 \text{ kg SV}/\text{m}^3/\text{d}$, ha un volume di lavoro di 400

ml ed un HRT di 2 giorni, mentre il secondo, alimentato con 4-5 kg SV/m³/d, ha un volume di lavoro di 3 l ed un HRT di 15 giorni.

In questo caso l'inoculo è stato scottato a 100°C per un'ora, poi sono stati imposti tutti i valori di pH compresi tra 3.5 e 8.5, ad intervalli di 0.5, per valutarne l'effetto sul processo. Nelle prove in cui il pH è rimasto tra i valori 3.5 e 4.5 non si è osservata né produzione di idrogeno, né di metano; tra tutte le altre, i test avviati con pH 5 e 5.5 hanno dato i migliori risultati in termini di produzione di idrogeno, mantenuta stabile per ben 90 ore. Nelle prove in cui il pH si è mantenuto al di sopra di 6 unità, c'è stata produzione di metano nel primo reattore (con massima produzione per pH pari a 7.5), evidenziando la non totale inibizione raggiunta col pretrattamento termico ed il ruolo fondamentale del pH per la selezione della biomassa acidogena; inoltre, quando durante la fermentazione il pH è sceso da 5.2 a 4.8, la produzione di idrogeno è diminuita contemporaneamente al rapporto acetato/butirrato, fenomeno che coincide con quanto riportato studi precedenti in cui è stato osservato un aumento della produzione di butirrato tra pH 3,9 e 4,5 (Kim et al., 2004). Quando il pH è risalito al valore 5.2, la produzione di idrogeno è aumentata proporzionalmente alla quantità di acido acetico, rispettando la stechiometria derivante dalle seguenti formule:



La miglior resa in idrogeno raggiunta in queste prove è stata pari a 43 ml H₂/g SV alimentato (640 ml H₂/d in concentrazione pari al 42%), o 250 ml H₂/g SV rimosso, in accordo con quanto trovato in condizioni simili da Okamoto et al. (2000), che riportano una resa variabile tra 26 e 96 ml H₂/g SV aggiunto, e maggiore di quella indicata da Valdez-Vazquez (2005) pari a 165 ml H₂/g SV abbattuto.

Durante la fase acidogena si ha uno scarso abbattimento di SV, pari circa al 20%, ma alla fine del processo si arriva all'86%, simile alla rimozione ottenuta nel singolo stadio.

La produzione di metano nel processo monostadio è stata di 413 ml CH₄/g SV, contro i 500 ml CH₄/g SV del processo a doppio stadio, ottenendo un incremento del 21%, confermando il benefico effetto della separazione delle fasi già trovata da Mata-Alvarez et al. nel 1995 (428 e 510 ml CH₄/g SV, con un incremento del 19%).

All'aumento della produzione di metano corrisponde, ovviamente, un decremento della concentrazione di VFA nell'effluente dal reattore dedicato alla metanogenesi (3.5 mM nel processo a stadio singolo e 1.8 mM nel doppio) a testimonianza del più alto grado di conversione degli acidi raggiunta.

Infine, per migliorare la resa in idrogeno, è stato ricircolato il metano prodotto, separato dal biogas mediante adsorbimento su NaOH per eliminare la CO₂ e l'H₂S, con un flusso di 120 ml/h, ottenendo un incremento dell'88% (1200 ml H₂/d in concentrazione pari al 17%), simile a quanto ottenuto da Mizuno et al. nel 2000 (aumento del 68% ricircolando N₂). Questo miglioramento è attribuito alla diminuzione della pressione parziale di idrogeno e della CO₂, che sembra favorire la produzione di metaboliti come il succinato ed il fumarato che consumano elettroni contrastando la produzione di idrogeno, e la rimozione del monossido di carbonio, che potrebbe indirizzare il metabolismo dei batteri verso la produzione di solventi come l'etanolo (Levin et al., 2004).

Ting et Lee (2007) applicando il processo di digestione anaerobica a due fasi, con il primo stadio dedicato alla produzione di idrogeno, su fango anaerobico proveniente da impianti di trattamento delle acque reflue urbane, hanno aumentato la produzione di metano del 500%, passando da 21 kg SV/m³/d ottenuti col processo monostadio, a 125 kg SV/m³/d; il risultato è attribuito, anche in questo caso, alla maggior concentrazione di acido acetico generata nella fase idrogenica.

Gli autori hanno inoltre testato l'effetto di tre pretrattamenti nei confronti delle rese energetiche e della solubilizzazione del substrato: acidificazione a pH 3 con acido perclorico (HClO₄), alcalinizzazione a pH 11 con NaOH, ed un ciclo di congelamento a -17°C e disgelo a 30°C.

L'aggiunta di soda ha dato i migliori risultati in termini di solubilizzazione del substrato, in quanto si è passati da un COD pari a 72 mg/l del fango originale ai 642 mg/l del pretrattato, e di produzione di metano, ma ha avuto effetti negativi sulla produzione di idrogeno, ottimizzata, al contrario, dal pretrattamento acido.

3.4 PARAMETRI OPERATIVI

- MISCELAZIONE

La miscelazione favorisce la digestione anaerobica intervenendo in tre diversi aspetti: in primo luogo, aumenta le interazioni tra microrganismi e substrato, in secondo luogo, facilita lo stripping del biogas e l'allontanamento dei prodotti metabolici inibenti dalle cellule ed, infine, rompe le schiume.

Contrariamente alle pratiche più diffuse, Chynoweth (1987) ha osservato che, nel caso di processi di digestione a secco, i digestori senza sistemi di miscelazione, presentano cinetiche più veloci, migliori rese in metano, minor richiesta di nutrienti e maggior stabilità di quelli completamente miscelati. D'altra parte, però, si osserva la formazione di uno strato di solidi flottanti, fenomeno

registrato anche da molti altri studiosi nel momento in cui non veniva assicurata un'adeguata agitazione trattando miscele con basso contenuto di solidi (Stenstrom et al., 1983; James et al., 1980; Diaz et Trezek, 1977).

Dague et al. (1970) hanno osservato migliori prestazioni nella digestione di reflui municipali quando la miscelazione veniva effettuata intermittenemente (2 minuti/ora) piuttosto che continuamente: la causa di questa differenza viene attribuita ad un eccessivo disturbo dei microrganismi ed al rischio di romperne la struttura (Whitmore et al., 1987; Dolfing, 1992).

Le migliori prestazioni raggiunte applicando una minor potenza di miscelazione, rappresentano un grosso vantaggio economico quando si pensa ad un impianto su scala reale, ancor più valorizzato dai risultati ottenuti da Gòmez et al. (2006) che, in tali condizioni, durante la codigestione di fanghi primari con la parte vegetale della frazione organica dei rifiuti, sono riusciti a mantenere stabile il processo anche quando sottoposto a sovraccarico.

L'EPA americana (Environment Protection Agency) suggerisce di adottare un grado di miscelazione pari a 5,26-7,91 W/m³.

In generale, possiamo affermare che sia l'intensità di miscelazione che la modalità con cui conseguirla, dipendono fortemente dalla tipologia di substrato utilizzato.

Karim et al. (2005) hanno per l'appunto investigato l'effetto, sulla produzione di biogas da deiezioni zootecniche, di una miscelazione ottenuta applicando diverse metodologie: ricircolo del biogas, del digestato e mediante agitatori meccanici.

Essi hanno osservato che, quando il carico alimentato ha una bassa concentrazione di solidi, pari circa a 3 g ST/l, la miscelazione non provoca alcun effetto sulla produzione di biogas; nel caso invece in cui si operi con 6-9 g ST/l, l'agitazione porta ad una miglior resa in biogas, a patto però che essa non venga fornita in modo continuo già dalla fase di start-up, altrimenti si possono manifestare abbassamenti di Ph, instabilità e lunghi tempi per arrivare a regime.

Per quanto concerne le tre modalità di miscelazione studiate, gli autori suggeriscono che il ricircolo del biogas, sebbene sia la tecnologia più economica, risulti efficiente solo nel caso di carichi abbastanza diluiti, migliorando la produzione di biogas del 15%. Sottolineano, inoltre, l'importanza dell'agitazione quando si trattano substrati con un contenuto in solidi più elevato, sia per evitare stratificazioni di inerti ed intasamenti nel digestore, sia per aumentare la produzione di biogas: infatti, agitando meccanicamente o ricircolando il fango hanno registrato un incremento rispettivamente del 22% e del 29%.

- TEMPERATURA

Un digestore anaerobico può operare in diversi intervalli di temperatura: in campo psicrofilo ($T < 20^{\circ}\text{C}$), mesofilo ($20^{\circ}\text{C} < T < 40^{\circ}\text{C}$) o termofilo ($T > 40^{\circ}\text{C}$).

A seconda della temperatura imposta al processo, si selezionano, più o meno velocemente a seconda del valore assunti da altri parametri come pH ed HRT, le specie microbiche più idonee a svilupparsi in quelle determinate condizioni operative.

Numerosi studi hanno già dimostrato che i batteri anaerobi svolgono una migliore attività in regime mesofilo e termofilo piuttosto che in quello psicrofilo (O'Rourke, 1968; Mata-Alvarez et al, 1992; Pfeffer et al., 1974; Van Velsen et al., 1979; Zeeman et al., 1988; Zennaki et al., 1996; Takizawa et al., 1994), anche se, in tali condizioni operative, sembrano essere più sensibili alle variazioni ambientali (Harmon et al., 1993; Zinder, 1993; Hansen et al., 1998; Chynoweth et al., 1998).

In particolare, Massé et al. (2003) hanno osservato un decremento nella produzione di biogas da liquami suinicoli, operando con un carico organico di 1,5-2,6 g COD/l/d, passando da una temperatura di 20°C a 15°C e a 10°C (rispettivamente hanno ottenuto 0.266, 0.218, 0.080 l CH_4 / g TCOD alimentato) ma, contemporaneamente, hanno misurato un maggior contenuto in metano; secondo gli autori, probabilmente, è avvenuta un'idrolisi ridotta, che potrebbe aver rallentato l'acidogenesi aumentando la proporzione tra metano ed anidride carbonica o, più semplicemente, attribuiscono la variazione del rapporto tra metano ed anidride carbonica nel biogas prodotto al fatto che gli omoacetogeni, che producono metano consumando idrogeno ed anidride carbonica, sono stati favoriti dalla bassa temperatura.

Dalle molte ricerche fatte sulla digestione anaerobica di reflui suini in campo psicrofilo (Safley et Weterman, 1994; Massè et al., 2003) , in particolare intorno ai 10°C , è emersa la non convenienza nell'utilizzo di questa tecnica dovuta alla richiesta di lunghi tempi di ritenzione, e quindi di volumi di reattori molto grandi, e alla necessità di disporre di un inoculo già a bassa temperatura per un efficace start-up del processo.

In recenti studi (G.Gungor-Demirci et G.N.Demirer, 2004) sulla digestione e codigestione anaerobica di letame bovino e pollina si sono ottenute migliori rese in produzione di biogas, sia in termini quantitativi che qualitativi, ad una temperatura di 35°C piuttosto che a temperatura ambiente (circa $23,5^{\circ}\text{C}$); questo risultato viene attribuito alla maggior sensibilità dei metanogeni rispetto agli acidogeni, nei confronti dell'abbassamento della temperatura, il che causa uno squilibrio metabolico dovuto al più veloce tasso di produzione degli acidi grassi rispetto al loro consumo.

Hashimoto et al. (1984) ed Hobson (1991) ipotizzano che la temperatura influenzi solo il tasso di produzione di biogas e non il quantitativo finale; secondo questa tesi, un aumento del tempo di digestione compenserebbe lo svantaggio dovuto alla minor temperatura.

Hobson stesso nel 1980 suggeriva, invece, che la produzione di biogas da liquami suini crescesse linearmente con la temperatura (Hansen et al., 1998) ed, in particolare, osservava che passando dai 25°C ai 44°C si otteneva una produzione variabile tra 0,26 e 0,42 m³ CH₄/ kg ST.

Ricerche condotte sull'influenza della temperatura e degli shock termici sulla digestione anaerobica di reflui suini in campo mesofilo (Chae et al., 2008) in reattori batch, hanno dimostrato esserci una miglior resa, sia in termini qualitativi che quantitativi, della produzione di biogas a 35°C e a 30°C piuttosto che a 25°C, avendo ottenuto rispettivamente 437, 397 e 317 MI CH₄/g SV aggiunto, raggiungendo così il 44%, il 55% ed il 61% della resa teorica calcolata. Dopodichè, facendo un bilancio energetico, hanno individuato il valore limite in termini di contenuto in SV (circa 45 g/l) oltre il quale converrebbe economicamente operare a 35°C piuttosto che a 30°C. Il sistema sperimentale è stato inoltre sottoposto a repentine variazioni termiche di +-5°C, che hanno provocato momentanee riduzioni nella produzione di biogas, ristabilizzatasi dopo 40 ore dall'aver ripristinato le condizioni operative iniziali.

Kim et al. (2006) hanno investigato l'effetto della temperatura sulla resa del trattamento anaerobico dei rifiuti organici alimentari, imponendo numerose condizioni operative: 30°C, 35°C, 40°C, 45°C, 50°C e 55°C, tutti i batch presentavano un carico iniziale di 14,5 g COD solubile/l ed un tempo di ritenzione idraulica pari a 10 giorni. I dati sperimentali hanno permesso di calcolare le costanti cinetiche (del primo ordine) dall'interpolazione della seguente espressione sviluppata da Grau et al. (1975):

$$S/S_0 = \exp -(k_1 X_0 t / S_0)$$

I valori di k₁ (d⁻¹) ottenuti (ipotizzando che la biomassa X₀ rimanga costante), pari a 0.14 a 30°C, 0.35 a 35°C, 0.38na 40°C, 0.6 a 45°C, 0.61 a 50°C e 0.42 a 55°C, hanno confermato l'ipotesi, fatta anche da metano al.(1980), secondo cui esiste un vantaggio cinetico nella digestione del letame a temperature termofile piuttosto che mesofile, che però decade, o perlomeno diviene insignificante, se si superano i 50°C.

Studi cinetici di questo tipo, ma in reattori alimentati in continuo con acque reflue dei frantoi oleari, sono stati condotti anche da Borja et al. (1994 e 1997). Anche in questo caso è apparso evidente il vantaggio cinetico di operare in condizioni termofile (55°C) piuttosto che mesofile (35°C), osservando i rendimenti reali di crescita Y ed i tassi di utilizzazione specifica del substrato per mantenere le funzioni vitali delle cellule m nei due casi. Tali valori (Y_m=0,18 gSSV/gCOD, Y_t=0,06 gSSV/gCOD; m_m=0,12 gCOD/gSSV *d, m_t=0,27 gCOD/gSSV *d) comparabili con quelli

riportati in letteratura (Lawrence & McCarty, 1969; Martin et al., 1991; Martin et al., 1993) sono stati calcolati dalle seguenti formule sviluppate da Guiot et al. (1989):

$$R_s = (S_0 - S) / [X(HRT)];$$

$$R_g = (1 - WY)R_s + WmY$$

Dove:

R_s è il tasso di utilizzazione del substrato per unità di massa dei microorganismi (gCOD/gSSV*d),

R_g è il tasso di produzione del metano (gCOD/gSSV*d),

W è il fattore osservato di conversione del COD in biomassa, preso dalla letteratura pari a 1,41 gCOD/gSSV.

Un'altra importante indicazione è stata ricavata applicando l'equazione di Michaelis-Menten:

$$R_s = K \cdot S_b / (K_s + S_b),$$

Dove:

S_b è la parte biodegradabile del substrato, con la quale sono state calcolate le costanti cinetiche e quelle di semisaturazione nelle due condizioni sperimentali descritte.

I valori ottenuti sono stati: $K_m = 0,69$ gCOD /gSSV*d, $K_t = 1,45$ gCOD /gSSV*d, $K_{sm} = 2,7$ gCOD /l e $K_{st} = 4,3$ gCOD/l. Tali risultati suggeriscono una maggior trattabilità in campo termofilo di substrati con elevato carico organico .

Se da un lato operare in termofilia accelera le cinetiche di reazione, dall'altro si va incontro ad una minore stabilità del processo.

Quando si parla di stabilità del processo s'intende, ad esempio, il rapporto tra acidi grassi totali ed alcalinità, che deve rimanere al di sotto di valori considerati inibenti come 0,3-0,4 Fannin, 1987).

Nel lavoro di Borja citato, un maggior aumento di questo rapporto è stato osservato in campo mesofilo piuttosto che termofilo, applicando un HRT di 10 giorni; questo fatto è probabilmente dovuto ad inibizione da feedback causata dalla rallentata rimozione dell'idrogeno da parte dei metano gene autotrofici, che ha provocato l'inibizione degli stessi OHPA e l'accumulo di VFA, bloccandone la degradazione ad acido acetico. Tuttavia, allungando l'HRT a 15 giorni, l'effetto inibente è risultato molto più leggero perché i metano gene, che hanno una cinetica di crescita più lenta degli acetogeni, hanno più tempo per svilupparsi e ripristinare gli equilibri chimico-biologici.

Angelidaki, Ahring ed Hansen et al. (1998) hanno osservato una maggior inibizione nella produzione di biogas durante la digestione anaerobica termofila, dovuta all'incremento di ammoniaca libera; questo fenomeno si presenta soprattutto quando si digeriscono substrati con elevato contenuto di proteine come i liquami suinicoli, gli scarti di macellazione, gran parte dei residui delle attività agricole ed i rifiuti domestici.

Cheung et al. (2002) hanno osservato, durante prove di digestione di letame suino, che anche l'effetto inibente dovuto alla concentrazione di idrogeno solforoso aumenta al crescere della temperatura.

La temperatura, così come anche il pH, è uno dei parametri fondamentali per controllare ed indirizzare il processo di digestione anaerobica, in quanto interviene sia sulla selezione dei microrganismi (come vedremo più avanti), che sul loro metabolismo, che sui delicati equilibri in soluzione ed all'interfaccia tra la fase gassosa e quella liquida, come quelli tra l'azoto ammoniacale e l'ammoniaca libera o tra l'acido carbonico e l'anidride carbonica, responsabili della capacità tampone dello stesso substrato, importante per garantire stabilità al processo, ma allo stesso tempo potenziali inibitori.

- pH ED ALCALINITA'

Il pH, durante la digestione anaerobica, influenza fortemente la crescita dei microrganismi, così come la temperatura, la concentrazione di sostanze nutritive, l'umidità e le condizioni chimico-fisiche dell'ambiente in cui si sviluppano.

Il pH ottimale per una fermentazione anaerobica a singolo stadio è compreso nell'intervallo 6,8-7,2 e può essere imposto, inizialmente, dosando opportunamente l'alimentazione e, in particolare il carico organico (Yadvika et al., 2004). Scendendo a valori di pH inferiori a 6,2, il metabolismo dei metanogeni è fortemente rallentato (si determinano condizioni di tossicità), mentre gli acidogeni sono in grado di continuare la loro attività fino a pH pari a 4,5; in queste condizioni la produzione di acidi grassi è molto più veloce della loro rimozione, si consuma alcalinità e potrebbe diminuire ulteriormente il valore del pH.

Prudence WS Cheung et al. (2002), durante test di digestione anaerobica di letame suino, hanno osservato la miglior produzione di metano in corrispondenza della prove aventi un pH pari a 7, rispetto a quelle con pH pari a 6 e 7,5.

Inanc et al. (1996) hanno studiato l'effetto del pH sui prodotti finali dell'acidogenesi: in particolare, hanno osservato che per pH neutri, si formano principalmente acido acetico e propionico (il cui accumulo può dare problemi di inibizione), mentre per valori di pH inferiori a 5, i batteri che producono acido butirrico tendono a prevalere su quelli produttori di propionico (questa predominanza diventa tanto più marcata con l'aumentare della temperatura).

Kim et al. (2004) hanno studiato l'effetto del pH nei confronti dell'inibizione dell'attività metanogena ed hanno scoperto che sebbene si pensasse che questa fosse annullata per valori di pH inferiori o uguali a 5, in realtà ciò risulta vero solo se in concomitanza viene applicato un tempo di

ritenzione dei batteri inferiore ai tre giorni, oltre il quale, invece, si registra produzione di metano ad opera dei metanogeni idrogenotrofi, rimanendo invece inibita l'attività degli acetoclasti. Nell'ambito della stessa campagna sperimentale hanno evidenziato l'importanza di un'adeguata concentrazione di alcalinità (1000 mgCaCO₃/l per digerire 1 g glucosio/g MLSS) e le variazioni dei pathway metabolici conseguenti a variazioni del pH: quando tale valore è compreso tra 5 e 6, prevale la fermentazione propionica, quando si opera nell'intervallo 4.5-5, predomina quella butirrica, e infine, se il pH scende ulteriormente, l'acido butirrico viene convertito in butanolo, con conseguente aumento del pH fino ad un valore pari circa a 6 unità.

Hassan et al. (1996), comparando i dati di produzione di acido acetico, propionico e formico registrati durante la digestione anaerobica, condotta mantenendo il pH a valori prestabiliti, degli effluenti dalla macinazione dei semi di palma per la produzione di olio, hanno trovato che per valori di pH compresi tra 6 e 7, si ha una maggior presenza di acido acetico e propionico, mentre a pH fortemente acidi (compresi tra 3 e 4) l'acido formico tende a prevalere sugli altri due testati.

Durante il processo di digestione, questo parametro può subire variazioni causate dalla produzione di acidi grassi volatili, che tendono ad acidificare il substrato, di anidride carbonica e di ammoniaca che, mediante gli equilibri chimici con i rispettivi acido carbonico e idrato d'ammonio, forniscono effetto tampone alla soluzione.

Yadvika et al. (2004) suggeriscono che, per avere un processo stabile, la concentrazione di VFA, in particolare di acido acetico, non deve oltrepassare i 2000 mg/l.

Tuttavia, anche nel caso in cui si abbiano repentine produzioni di acidi grassi, come avviene per esempio nel caso dei rifiuti della lavorazione delle cipolle, si può evitare la drastica caduta del pH miscelando in opportune dosi co-substrati aventi un'elevata capacità tampone come il letame bovino (Sharma, 2002).

Generalizzando, si può dire che trattando substrati facilmente fermentescibili come quelli ricchi in carboidrati, bisogna garantire un'adeguata alcalinità o miscelando con idonei substrati, o aggiungendo alcali come la calce in soluzione (è consigliato anche diminuire o sospendere temporaneamente l'alimentazione fino al raggiungimento delle condizioni di equilibrio o riinoculare).

Per garantire un'adeguata stabilità del processo anaerobico, gran parte dei ricercatori consigliano di mantenere il rapporto tra alcalinità (espressa come mg CaCO₃/l) ed acidi grassi volatili totali (espressi come acetico) almeno pari a 0.3-0.4.

Chynoweth et al. (1998) indicano, come valore limite oltre il quale si ha inibizione, la concentrazione di VFA pari a 10000 mg/l e come valore dell'alcalinità necessaria per neutralizzare l'acidità presente, 0,833 volte la concentrazione di VFA (WPCF, 1987). Tale parametro viene

spesso controllato mediante l'aggiunta di calce, in quantità prossime al limite di solubilità di 1 mg/l, o di bicarbonato di sodio, che non interagisce con l'anidride carbonica presente, ma che potrebbe dare tossicità se il sodio fosse presente in concentrazioni vicine ai 3500 mg/l.

- RAPPORTO TRA NUTRIENTI

- C/N

I batteri sono composti in gran parte da acqua, carbonio, azoto, idrogeno, ossigeno, fosforo e zolfo, sostanze di cui necessitano sia per la sintesi cellulare (anabolismo) che per i processi catabolici, attraverso i quali viene prodotta energia libera necessaria per i processi anabolici stessi.

Il rapporto tra carbonio azoto e fosforo necessario per la crescita microbica è $BOD_5:N:P = 100:5:1$; tale proporzione deriva dal considerare la generica formula di un batterio $C_5H_7O_2NP_{0.06}$ (Speece, 1996), che implica che il 12% ed il 2% dei solidi volatili trasformati in biomasse devono essere rispettivamente azoto e fosforo (considerando solitamente che il 10% dei SV degradati vengono usati per la sintesi cellulare, significa che l'1.2% e lo 0.024% dei SV in ingresso devono essere costituiti da azoto e fosforo).

L'importanza di un adeguato apporto di nutrienti si riflette sia sui trattamenti anaerobici che su quelli aerobici, in quanto deriva dal naturale fabbisogno dei batteri.

E' convinzione generale che i microrganismi, durante la digestione anaerobica, utilizzano il carbonio 25-30 volte più velocemente dell'azoto, ecco perché si indica, come rapporto ottimale C/N 20-30:1, dove sia C che N si intendono riferiti alla parte prontamente biodegradabile del substrato.

Per quanto concerne gli altri due elementi nutrienti, il fosforo è lo zolfo, sono consigliati rapporti C/P pari a 150:1, mentre C:S deve essere molto maggiore in quanto la presenza di zolfo è direttamente correlata alla produzione di H_2S ; le entità di queste proporzioni fanno capire il perché la maggior parte degli studi effettuati sui diversi rapporti tra nutrienti si occupano solo di C ed N.

Gotass nel 1956, Fry e Merrill nel 1973, Singh nel 1974 e Barnett nel 1978, già suggerivano di codigerire insieme rifiuti aventi un elevato contenuto di carbonio, con quelli aventi un elevato contenuto in azoto, miscelandoli in modo da ottenere il rapporto desiderato $C/N = 30$.

Inani e Laura (1971) osservavano che aggiungendo 200 ml di urina a 0,5 kg di letame bovino si ottiene un sostanziale aumento della produzione di biogas da 17,2 a 31,5 l; pertanto suggerivano l'uso di urina soprattutto nei mesi invernali, quando la produzione di biogas diminuiva per effetto della temperatura.

Sung et al., (2002) propongono di adottare una concentrazione di ammoniaca intorno ai 200 mg/l per sopperire ai fabbisogni nutrizionali dei batteri.

Deng et al. (2006) indicano proprio nello squilibrio tra i nutrienti ($BOD_5:N:P = 3.1:10.2:1$) una delle principali cause del fallimento del trattamento con SBR del digestato anaerobico di reflui suini.

Cooney et al. (2007) hanno investigato gli effetti della variazione del rapporto C/N e del carico organico, in termini di diversi rapporti tra gli acidi grassi generati e differenti rese in idrogeno e metano prodotti rispettivamente in un reattore a pH 5,5 ottimale per l'acidogenesi ed uno a pH 7, ottimale per la metano genesi.

In particolare, aumentando il rapporto C/N del substrato alimentato nel reattore a Ph neutro, si favoriva la crescita degli acidogeni a scapito dei metano gene, riducendo la produzione di metano; questo fenomeno si accentua quando il carico organico è elevato.

Per quanto concerne il reattore acido, invece, la produzione di idrogeno sembra favorita per valori del rapporto C/N più bassi rispetto a quelli citati per la produzione di metano.

Infine, è stato osservato che alimentando il reattore dedicato all'acidogenesi con un substrato con un contenuto in nutrienti tale da dare C/N pari a circa 13,5 si ha una maggior produzione di lattato indipendentemente dal carico organico applicato; l'acetato, invece, sembra essere favorito quando il suddetto rapporto C/N è pari a circa 25; allontanandosi da tali due valori, per un aumento di carbonio o di azoto, si è rilevato un incremento nella produzione di butirrato.

Demirel et Sherer (2008) per garantire stabilità al processo di digestione anaerobica dell'insilato da barbabietola da zucchero senza codigerirvi letame, hanno aggiunto NH_4Cl per raggiungere il desiderato rapporto in nutrienti, KOH , $KHCO_3$ ed Na_2HCO_3 per avere un'adeguata capacità tampone ed una soluzione composta da fosfato, calcio, magnesio, manganese, rame, cobalto, nickel, selenio, molibdeno e zolfo.

Kayhanian (1994) riporta un valore ottimale di 700 mg $N-NH_4/l$ per la digestione anaerobica della frazione organica dei rifiuti solidi urbani, in un processo ad elevato contenuto in solidi.

- ADDITIVI INORGANICI

Molti esperimenti sono stati condotti sull'uso di additivi inorganici per aumentare la produzione di gas durante la digestione anaerobica; i meccanismi su cui agiscono tali sostanze sono fondamentalmente tre: raggiungere l'ottimale apporto di nutrienti e capacità tampone della miscela alimentata, favorire l'aggregazione dei batteri per aumentarne il tempo di ritenzione svincolandolo

dall'HRT, e, infine, fornire le giuste concentrazioni di quei ioni metallici che svolgono un ruolo particolare nella catalisi enzimatica (Cu^{++} , Fe^{+++} , Fe^{++} , Mg^{++} , Mn^{++} , Co^{++} , Al^{+++} , Zn^{++}).

Zhang et al. (2003) sono riusciti a trovare il contenuto in metalli dei batteri metanogeni e la densità microbica alla quale vengono completamente consumate determinate quantità dei suddetti metalli, riportati in tabella 3.3; tali dati sono molto interessanti in quanto danno un'idea delle concentrazioni di alcuni metalli necessarie per soddisfare i fabbisogni dei batteri metanogeni.

Contenuto in Fe, Co, Ni, Cu e Zn in batteri metanigeni acclimatati cresciuti su <i>medium</i> convenzionali stimati tramite analisi ICP-Massa.					
Metalli in tracce	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
Contenuto nei metanogeni ($\mu\text{g/g dry-cell}$)	1472 \pm 187	12 \pm 2	62 \pm 7	202 \pm 33	201 \pm 10
Concentrazione nel <i>medium</i> convenzionale ($\mu\text{g/l}$)	1951	355	296	25	228
Densità cellulare alla quale ciascun metallo scompare dal <i>medium</i> (g dry-cell /l)	1,3	29,6	4,8	0,1	1,1

Tabella 3.3 Contenuto in Fe, Co, Ni, Cu e Zn nei batteri metanogeni (Y. Zhang et al., 2003).

Cooney et al. (2007) aggiungono, per una corretta digestione anaerobica di 10 g/l di glucosio inoculati con fango anaerobico proveniente dall'impianto di trattamento delle acque reflue delle Hawaii, 1.5 g/l KH_2PO_4 , 1.67 g/l Na_2HPO_4 , 0.5 g/l NH_4Cl , 0.18 g/l $\text{MgCl}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 2.0 g/l estratto di lievito, 2.0 g/l di peptone, 0.02 ml antischiuma A (Sigma).

Wilkie et al. (1986) hanno dimostrato che aggiungendo solo azoto e fosforo nella digestione anaerobica di erba matura di Napier si ottengono basse rese di metano ed un'elevata produzione di VFA; aggiungendovi, invece, giornalmente nickel, cobalto, selenio, molibdeno e solfato, hanno raggiunto un incremento del 40% della produzione di metano, con una contestuale significativa riduzione della concentrazione di VFA.

Gosh et al. (1985) hanno effettuato esperimenti di digestione mesofila dell'erba delle Bermuda, che presenta uno scarso contenuto in azoto e fosforo; addizionando a tale substrato NH_4Cl hanno incrementato la resa in metano del 96% e la conversione della cellulosa del 33%. Gli stessi autori riportano, però, che l'aggiunta di azoto ha avuto un effetto negativo sulla degradazione dell'emicellulosa, mentre l'aggiunta di fosforo non ha fatto registrare alcuna variazione né sulla produzione di metano, né sulla conversione dell'emicellulosa.

Wong e Cheung (1995) hanno osservato che, durante la fermentazione di vari tipi di piante, quelle aventi un maggior contenuto in metalli pesanti, nello specifico Cr, Cu, Ni e Zn, raggiungevano una miglior resa in termini di metano prodotto.

Wodzinski et al. 1983, Rao et Seenayya 1994, Clark et Hillman 1995 hanno scoperto che aggiungere Sali di ferro a diverse concentrazioni (50 Mm FeSO_4 , 70 μM FeCl_3) provoca un incremento del tasso di produzione del biogas.

Geeta et al. (1990) hanno osservato che aggiungendo ioni di nickel in piccole quantità (2.5 e 5 ppm) si ottiene un arricchimento del biogas dell'ordine del 54%, dovuto alla stimolazione dell'attività di enzimi Ni-dipendenti.

Mathiesen (1989) ha usato Sali di calcio e magnesio per evitare la formazione di schiume ed aumentare la produzione di metano.

Dhawale (1996) ha ottenuto un miglioramento del 25-35% nella produzione di biogas da effluenti zootecnici addizionandovi 0.1 μM di Eosin blue dye.

Gaddy (1994) è riuscito a migliorare le rese ottenute dalle digestione anaerobica di substrati solidi utilizzando un agente chelante (1 :2 diamminocicloesano-N,N, acido tetraacetico, EDTA, acido citrico o nitrilotriacetico (NTA)) in concentrazioni comprese tra 1 e 100 μM (tipicamente 10 μM) ed un nutriente (FeSO_4 , FeCl_2 , SeO_2 o NiCl_2) in concentrazioni comprese tra 1 e 5000 μM (tipicamente 10 μM) con lo scopo di solubilizzare i nutrienti solidi e favorire la crescita batterica. In questo modo ha aumentato la produzione di metano o, equivalentemente, ha ridotto i tempi di ritenzione ed i volumi necessari a parità di rese; inoltre, l'uso di questi additivi inorganici ha reso meno difficoltoso e più veloce lo start up, ha permesso di ripristinare rapidamente le condizioni di equilibrio dopo che questo era stato turbato ed ha garantito una maggior stabilità del processo.

Gungor-Demirci e Demirer (2004) durante prove in batch di codigestione anaerobica di letame bovino e pollina, hanno osservato che per alti carichi organici (53500 mg COD/l, con ST = 4.3%) l'aggiunta di nutrienti e metalli pesanti in tracce, si è tradotta in un aumento della produzione totale di metano, mentre nel caso di bassi carichi di COD (12000 mg/l), la suddetta aggiunta non ha sortito alcun effetto. La miscela di nutrienti (basal medium) era così costituita: NH_4Cl (1200 mg/l), $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (400 mg/l), KCl (400 mg/l), $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (300 mg/l), $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (50 mg/l), $(\text{NH}_4)_2\text{-HPO}_4$ (80 mg/l), $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (40 mg/l), $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (10 mg/l), KI (10 mg/l), $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.5 mg/l), $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.5 mg/l), ZnCl_2 (0.5 mg/l), $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.5 mg/l), $\text{NaMoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.5 mg/l), H_3BO_3 (0.5 mg/l), $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.5 mg/l), $\text{NaWO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.5 mg/l), Cisteina (10 mg/l) NaHCO_3 (6000 mg/l) (Demirel et al.2000).

In conclusione dobbiamo ricordare che, oltre alla concentrazione dei micro nutrienti, sarebbe importante conoscerne la biodisponibilità in quanto, spesso, sono presenti in forma sequestrata a

causa della loro forte tendenza a formare precipitati o ad essere rimossi mediante reazioni con fosforo e solfiti.

- FATTORI INIBENTI

I batteri metanogeni sono sensibili a numerosi gruppi inibitori come accettori alternativi di elettroni (ossigeno, nitrati e solfati), solfiti, metalli pesanti, idrocarburi alogenati, acidi organici volatili, ammoniaca ed alcuni cationi (Speece, 1986). L'effetto tossico di un composto inibente dipende dalla sua concentrazione, dal pH, dal tempo di ritenzione idraulica, dalla temperatura, dal rapporto tra la concentrazione della sostanza tossica e la biomassa presente (D.P.Chynoweth et al., 1998).

I metanogeni riescono spesso ad acclimatarsi, permettendo di elevare, a scapito dei tempi del processo, i valori limite di tossicità di alcuni composti; tuttavia, bisogna tener presente che essi sono inibiti anche da grosse variazioni nelle condizioni ambientali, quindi qualsiasi tipo di modifica dovrebbe avvenire gradualmente.

L'acclimatazione si ottiene prolungando i tempi di ritenzione idraulica o i tempi di residenza cellulare.

- ANTIBIOTICI

Nel caso particolare degli effluenti zootecnici, diversi studi sperimentali hanno riguardato l'effetto degli antibiotici somministrati agli animali per evitare infezioni e per migliorarne la crescita, sul processo di digestione anaerobica.

Sankvist et al. (1984) evidenziano che non sono gli antibiotici di per sé ad inibire l'attività batterica, quanto piuttosto alcuni metaboliti prodotti dall'apparato gastrointestinale dei suini quando tali prodotti gli vengono somministrati.

Gli stessi ricercatori hanno osservato una riduzione del 50% della produzione di metano dopo aver aggiunto al letame 100 mg /l di "*oxytetracycline*" per 6 giorni consecutivi.

Alcuni antibiotici come "monesin e chlorotetracycline (CTC)" inibiscono la digestione, ma i batteri possono acclimatarvisi (Varel & Hashimoto, 1982), altri come "*l'acido arsanilico, il roxarsone e l'avilamycin*" stimolano i processi fermentativi o non hanno effetti osservabili (Brumm et al., 1980, Sutton et al., 1989).

Camprubi (1988) ha valutato l'effetto di diverse concentrazioni di antibiotici aggiunti a refluo suino, compreso "*furazolidone, chloramphenicol, chlotetracycline tylosin, erythromycin, carbadox*", rame e solfato, ed il più inibente è risultato essere il "*chloramphenicol*".

Fisher et al. (1981) riportano un fallimento della digestione anaerobica quando “lyncomycin” viene aggiunto alla dieta dei suini, per contrastare la dissenteria, in quantità pari a 40 mg/ kg di alimentazione.

Fedler et Day (1985) hanno registrato una diminuzione del 20% nella produzione di metano da liquami suini, quando alla dieta degli animali venivano aggiunti 100 mg CTC/ kg alimentazione.

Massè et al. (2000) hanno investigato l'effetto di diversi antibiotici, *carbadox*, *tylosin*, *penicillina*, *tetracycline*, *sulphamethazine* e *lyncomycin*, somministrati singolarmente o insieme, sulla digestione anaerobica psicofila di liquami suini, condotta in SBR. Solo *la penicillina* e *la tetracycline* hanno sviluppato un effetto inibente, riducendo rispettivamente del 35% e del 25% la produzione di metano, quando utilizzate nelle massime dosi consentite dalle leggi canadesi; tuttavia, i microrganismi sembrano essere in grado di acclimatarsi a tali concentrazioni.

- AMMONIACA LIBERA

L'ammoniaca prodotta durante la degradazione delle proteine (vedi formula (1)) ha un effetto battericida cui sono sensibili i microrganismi anaerobici, in special modo i metanogeni (Angelidaki et Ahring, 1993; DeBaere et al., 1984). La tossicità dell'ammoniaca libera nei confronti dei batteri è dovuta alla sua capacità, contrariamente a quanto avviene per la sua forma ionizzata, nel diffondersi facilmente attraverso la parete cellulare (Kadam et Boone, 1996) causando uno squilibrio di protoni, o una deficienza di potassio o inibendo direttamente l'enzima che sintetizza il metano. Quando l'ammoniaca viene aggiunta o improvvisamente prodotta in un digestore, il pH aumenta fino a raggiungere un nuovo equilibrio chimico espresso dalla seguente formula (si riferisce a 35°C) riportata da McCarty et McKinney (1961), da cui già si evidenzia la dipendenza della suddetta concentrazione dal pH:

$$[\text{NH}_3] = 1,13 * 10^{-9} * [\text{T-NH}_3] / [\text{H}^+]$$

Dove:

$[\text{NH}_3]$ rappresenta la concentrazione della forma non ionizzata (mg/l),

$[\text{T-NH}_3]$ rappresenta la concentrazione totale di ammoniaca (mg/l) ed

$[\text{H}^+]$ rappresenta la concentrazione idrogenionica (moli/l).

Quando i metanogeni risultano inibiti, i VFA si accumulano, si abbassa il pH e, conseguentemente, la concentrazione di ammoniaca libera in soluzione. Se nel digestore è presente un'adeguata alcalinità, il processo tende a stabilizzarsi su determinati valori di VFA e pH (Georgacakis et al.,

1982) con rese inferiori in metano, altrimenti si osserva una continua acidificazione del substrato e la cessazione della produzione di metano.

Kayhanian (1999) ha osservato che, a pH 7, la frazione di ammoniaca libera è circa dell'1%, mentre a pH 8 può arrivare fino al 10,2%

Il controllo del pH può essere utilizzato come strategia per ridurre l'inibizione causata dall'ammoniaca libera (Bhattacharya et Parkin, 1989): Boardman et al. (1997) acidificando un reattore UASB alimentato con le acque reflue dell'industria della lavorazione del granchio, ha ottenuto un arricchimento del biogas. Zeeman et al. (1985), abbassando il pH da 7,5 a 7 durante la digestione termofila di letame bovino ha quadruplicato la produzione di metano; Braun et al. (1981), riducendo il pH da 8 a 7,4 durante la digestione di liquami suinicoli è riuscito a riattivare il processo inibito dall'ammonica libera, come dimostrato dalla concentrazione di VFA, ridottasi a 20 mg/l, dopo un accumulo con il quale si erano raggiunti i 316 mg/l.

D'altra parte, Strik et al. (2001) hanno osservato che abbassando il pH fino a 6, sebbene si ottenga una riduzione dell'ammoniaca libera, testimoniata dalla ridotta concentrazione della stessa nel biogas prodotto, si rientra nell'intervallo di valori in cui i VFA tendono a rimanere indissociati, creando a loro volta inibizione, diminuendo le rese in metano; pertanto suggeriscono, per quanto riguarda l'uso del biogas, quando si hanno grossi carichi azotati, di prevedere dei pretrattamenti del biogas in scrubber o biofiltri.

L'equilibrio tra ione ammonio ed ammoniaca libera dipende anche dalla temperatura: è noto, infatti, che tale parametro accelera le cinetiche ma favorisce, contemporaneamente, la liberazione di ammoniaca ed una minor stabilità del processo (Y. Chen et al., 2008), come si evince anche da numerosi esperimenti, alcuni dei quali riportati nella tabella 3.4 di seguito, dall'equazione di Van't Hoff e dall'equilibrio termodinamico della dissociazione dello ione ammonio:

Valore critico (mgN-NH ₃ /kg)	Processo	Substrato	Reattore	Temp. (°C)	Acclim.	Ref.
5800	B-DAN liq	Acetato	Bottiglie	35	-	Poggi-Varaldo et al., 1991
8000	B-DAN liq	Acetato	Bottiglie	35	-	Soubes et al., 1994
>5000	Cont.DAN liq	Fango	Scala-laboratorio	35	X	Van Velsen, 1979
3830	Cont. DAN liq	Letame bovino (4,5% ST)	Lab. CMR	55	X	Angelidaki et Ahring, 1994
3000	Cont. DAN	Letame bovino (10% ST)	Scala-laboratorio	50	X	Zeeman et al., 1985
6000	B-DAN	Letame bovino (10% ST)	Scala-laboratorio	35	-	Wujcik, 1980
5000	Cont.DAN liq	Rifiuti Agro-ind.	Scala-laboratorio	35	X	Weiland, 1993
3500	Cont.DAN semi-liq	Rifiuti Alimentari (20%ST)	Scala-laboratorio	55	X	Vermeulen et al., 1993
2500	Cont. DASS	RSU (35% ST)	Pilota RMI	55	X	Kayhanian 1994
2800	Cont. DASS	RSU, fango (30% ST)	Lab. RMI	39	-	Poggi-Varaldo, 1997

B-DAN: digestione anaerobica in batch

CMR: reattore a completa miscelazione

DASS: digestione anaerobica con substrato solido

RMI: reattore con miscelazione intermittente

Tabella 3.4 Valori inibenti di ammoniaca (H.M. Poggi-Varaldo et al., 1997).

Massè et al. (2003) hanno investigato l'effetto della temperatura sul trattamento di refluo suino per valori di pH compresi tra 7,86 e 8,03 unità ed hanno concluso, attraverso lo studio degli equilibri chimici in soluzione, che nei sistemi psicrofili, a parità di altre condizioni operative, si sviluppa meno ammoniaca libera rispetto ai sistemi mesofili e termofili.

La digestione anaerobica di letame bovino ad una temperatura di 50°C è risultata inibita in presenza di un carico azotato di 3 g/l (Hashimoto, 1983); molti ricercatori hanno osservato che riducendo la temperatura da 60°C a 37°C in un digestore con elevate concentrazioni di ammoniaca, si riesce a ripristinare il sistema inibito, con conseguente aumento della resa in metano (Angelidaki et Ahring, 1994; Hansen et al., 1999).

Hansen et al. (1997) hanno condotto prove di digestione anaerobica di liquami suini in un CSTR con un carico di azoto ammoniacale pari a 6 g/l, HRT di 15 giorni, a diverse temperature: a 37°C, a 45°C, a 55°C ed a 60°C ed hanno raggiunto, rispettivamente, una produzione di metano pari a 188, 141, 67 e 22 ml CH₄/g SV. Angelidaki et Ahring (1994) hanno osservato che, in caso di elevate concentrazioni di azoto ammoniacale nel digestore, abbassando la temperatura da 55°C a 37°C si migliora sia la resa in metano che la stabilità del processo.

Tuttavia, quando si parla di variazioni di temperatura bisogna sempre tener presente che i metanogeni non sopportano shock termici, quindi andrebbero evitate repentine variazioni nei parametri operativi (Garba, 1996).

Nozhevnikova et al. (1999) hanno proposto, per contrastare questa sensibilità dei metanogeni, di dividere il trattamento anaerobico del letame bovino in due stadi: uno acidogeno in campo termofilo (55-82°C), seguito da una separazione solido/liquido e da un secondo digestore psicrofilo (5-20°C), che però richiede un lungo tempo di adattamento dei microrganismi, per la frazione liquida

Contrariamente a quanto riportato in questi studi, Gallert et Winter (1997) hanno ottenuto, durante prove di digestione di rifiuti organici, una riduzione del 50% della produzione di metano in presenza di 0,22 g/l e di 0,69 g/l di ammoniaca libera, rispettivamente a 37°C e a 55°C.

Studi precedenti indicavano come inibente già un contenuto in ammoniaca libera pari a 1,2 g N/l in concomitanza di condizioni di pH pari ad 8 (Angelidaki et Ahring, 1993; DeBaere et al., 1984; Hansen et al., 1998; Hashimoto, 1986; McCarty et McKinney, 1961; Wiegant et Zeeman, 1986); tuttavia, esperimenti più recenti hanno mostrato che i metanogeni sono in grado di adattarsi fino a concentrazioni di ammoniaca libera pari a 4-6 g/l (Hansen et al., 1998; Massè et al., 1997; Van Velsen, 1979), ben più alti del citato valore limite. Questo fenomeno di acclimatazione è stato attribuito da alcuni autori (Angelidaki et Ahring, 1983) alla crescita di nuovi microrganismi o alla predominanza di determinate specie, da altri, invece, a variazioni del metabolismo dei metanogeni presenti (Koster, 1986).

Molti ricercatori hanno trovato ampi margini di miglioramento, in termini di concentrazione di ammoniaca libera tollerata, a seconda se si utilizzano metanogeni acclimatati o meno: Koster et Lettinga (1988) sono passati da 2g N/l a 11g N/l, Hashimoto (1986) dai 2,5 ai 4 g/l (in termofila), Parkin et Miller (1983) hanno ottenute buone produzioni di metano lavorando con 8-9 g N/l.

Sterling et al. (2006) hanno studiato l'effetto dell'aggiunta di urea, in quantità tali da raggiungere le concentrazioni di 600, 1500 e 3000 mg N/l, durante la digestione anaerobica di letame bovino; essi hanno osservato che la fase acidogena risulta inibita per valori maggiori di ammoniaca libera (3000 mg N/l) e favorita, in termini di produzione di idrogeno, da piccole aggiunte di azoto, mentre quella metanogena risulta inibita già per valori pari a 1500 mg N/l, con un decremento del 60% della produzione di metano.

Fra i vari gruppi di metanogeni, quelli che convertono l'acido acetico, ritenuti i responsabili del 70% della produzione di metano, sembrano essere più sensibili agli elevati carichi ammoniacali, rispetto agli utilizzatori di idrogeno ed anidride carbonica (Koster et Lettinga, 1984; Zeeman et al., 1985; Sprott et Patel, 1986; Bhattacharya et Parkin, 1989; Robbins et al., 1989; Angelidaki et

Ahring, 1993; Borja et al., 1996); altri ricercatori, invece, ritengono gli acetoclasti più resistenti degli idrogenotrofi (Wiegant et Zeeman, 1986).

Liu et Sung (2003) hanno osservato che nonostante l'acclimatazione dei metanogeni acetoclasti, per concentrazioni intorno ai 4 g/l di azoto ammoniacale, si ha comunque una forte riduzione della produzione di metano (del 39% operando con 4,92 g/l e del 64% con 5,77 g/l).

Anche riguardo i valori di concentrazione limite c'è un grosso intervallo di variabilità, compreso tra circa 2 e 14 g/l (Van Velsen, 1979; Kroeker et al., 1979; Braun et al., 1981; Parkin et al., 1983; De Baere et al., 1984; Zeeman et al., 1985; Hashimoto, 1986; Angelidaki et Ahring, 1993; Soubes et al., 1994; Boardman et Mc Veigh, 1997; Gallert et al., 1998; Hansen et al., 1998; Buzjoezek et al., 2000; Sung et Liu, 2003) in funzione, come già trattato, dei parametri operativi adottati (temperatura e pH), dei substrati ed inoculi utilizzati, e dei tempi di ritenzione scelti con conseguente effetto sull'acclimatazione dei microrganismi (Van Velsen et al., 1979; De Baere et al., 1984; Hashimoto, 1986; Angelidaki et Ahring, 1994).

Alcuni cationi, come il Na^+ , il Ca^{2+} ed il Mg^{2+} possono svolgere il ruolo di antagonisti dell'ammoniaca, diminuendone la tossicità (McCarty et McKinney, 1961; Braun et al., 1981; Hendriksen et Ahring, 1991).

E' stato osservato che con una concentrazione 0,15 M di ammoniaca libera si aveva una riduzione del 20% del metano prodotto dall'acido acetico rispetto ad una prova di controllo; aggiungendovi 0,002-0,05 M Na^+ , si arriva a produrre il 5% in più rispetto al controllo stesso. Utilizzando una soluzione di sodio e potassio o sodio e magnesio, si ottiene un aumento del 10% rispetto al metano prodotto aggiungendo solo sodio (Kugelman et McCarty, 1964).

Addizionando, invece, il 10% (peso/volume) di minerale di fosforite (composta da sodio, calcio e magnesio) si è osservato un aumento della produzione di biogas da deiezioni avicole, con una concentrazione di cloruro d'ammonio pari a 30 g/l (Krylova et al., 1997); oltre che all'effetto di antagonismo, questo fenomeno è attribuito all'adsorbimento della biomassa sulle particelle del minerale, aumentandone il tempo di ritenzione all'interno del reattore, evitandone il washout.

Per concentrazioni pari a 50 g N/l, l'inibizione risulta irreversibile

Un effetto simile a quello dell'aggiunta di cationi può essere ottenuto mediante l'uso di zeoliti (Borja et al., 1996a) o altri materiali assorbenti (Angelidaki et al., 1990;) come i carboni attivi, l'argilla, o scambiatori ionici che hanno buona affinità con lo ione ammonio.

Hansen et al. (1999) hanno verificato che una piccola quantità di solfiti (23 mg S^{2-} /l) può aumentare l'inibizione dovuta alla presenza di ammoniaca libera, mentre l'introduzione di carboni attivi (2,5% in volume) o di FeCl_2 (4,4 Mm) permette di ripristinare il sistema grazie alla riduzione della concentrazione di solfiti adsorbiti o precipitati come solfati ferrosi.

L'ammoniaca potrebbe anche essere recuperata dal digestore anaerobico mediante precipitazione della struvite, aggiungendo quantità stechiometriche di magnesio ed ortofosfato (Kim, 1995; Maekawa et al., 1995).

Sossa et al.(2004) studiando la fermentazione anaerobica di liquami di scarto dell'industria di lavorazione del pesce, ricchi in proteine e solfati, hanno osservato che, introducendo nel digestore del materiale di supporto ceramico, si limita il tempo di ritenzione dei batteri solfato riduttori favorendo l'aderenza degli *Archaea*, in particolar modo quelli che utilizzano le ammine metilate, che non competono con i solfatigeni per il substrato, riuscendo ad ottenere una riduzione del 70% del TOC ed un buon controllo nella produzione di H₂S.

L'attività metanogena rilevata in questo esperimento è stata di 0,639 g COD metano/ g SSV *d operando a 37°C con una concentrazione di 848,8 mg N-NH₃ /l, ben più elevata di quella raggiunta in condizioni simili (stessa concentrazione di azoto ammoniacale sia in ingresso che in uscita dal trattamento) da Aspè et al. (1997) pari a 0,251 g COD metano/ g SSV *d, lavorando con biomassa sospesa in luogo di quella adesa. Tale differenza viene attribuita sia ad una minore diffusione dell'inibitore all'interno del biofilm, sia ad un cambiamento nel fenotipo delle cellule.

E' d'altra parte risaputo che i sistemi di trattamento delle acque reflue con elevati carichi azotati, sfruttano i vantaggi dell'immobilizzazione della biomassa, lavorando ottimamente con carichi di 6-8 g/l.

De Baere et al.(1984), utilizzando biomassa adesa su poliuretano, hanno osservato un'inibizione del 50% dell'attività metanigena a 45 g/l di NH₄Cl, con pH 7-7,2.

Nel caso si abbiano elevati carichi di ammoniaca da trattare, si può prevedere una sezione di pretrattamento consistente in una torre per lo stripping dell'ammoniaca.

Dal punto di vista impiantistico, una delle soluzioni più semplici per contrastare questo tipo di inibizione, sta nell'aumentare il tempo di residenza cellulare all'interno del digestore prevedendo una sedimentazione, interna o esterna, della biomassa con eventuale ricircolo; ovviamente le sedimentazione interna, ottenibile semplicemente fermando ogni tanto il miscelatore del CSTR, risulta una strategia molto economica (Hansen et al., 1998).

- COMPOSTI DELLO ZOLFO

I solfati sono spesso contenuti nelle acque reflue di origine industriale (O'Flaberty et al., 1998); lo zolfo di per sé è un nutriente importante per i batteri, soprattutto per i metanogeni, il cui fabbisogno sembra oscillare tra 1 e 25 mg S/l (Scherer et Sahm, 1981).

Durante la digestione anaerobica, questi vengono ridotti in solfiti e principalmente H_2S , dai batteri solfato riduttori (SRB), che si dividono in due categorie: quelli che riducono composti come il lattato ad acetato ed anidride carbonica, detti ossidanti incompleti, e quelli che convertono direttamente l'acetato in anidride carbonica e carbonato (HCO_3^-), operando un'ossidazione completa.

Secondo Laanbroek (1984) i substrati ridotti preferiti dai SRB sono, in ordine di affinità: idrogeno molecolare, acido propionico, altri acidi organici, alcoli e composti aromatici.

La presenza di SRB in ambiente anaerobico inibisce i metanogeni attraverso due meccanismi principali: la competizione per il medesimo substrato (Harada et al., 1994) e la tossicità dei solfiti prodotti (Anderson et al., 1982; Elferink et al., 1994; Colleran et al., 1998), che oltretutto risultano inibenti per gli stessi solfatoriduttori per un effetto di feed-back (McCartney et Oleszkiewicz, 1991; Okabe et al., 1995).

Solitamente i SRB non sono in grado di utilizzare direttamente substrati complessi come biopolimeri, proteine, carboidrati, lipidi, etc... pertanto non entrano in competizione con i batteri fermentativi (Hansen et al., 1993), che tra l'altro presentano velocità di crescita più elevate, come dimostrato dagli esperimenti condotti da O' Flaherty et al. (1999); in tali prove è stato osservato che, aggiungendo solfati durante la digestione anaerobica di glucosio e lattosio, i tassi di degradazione non variavano.

Per quanto concerne, invece, la competizione fra i SRB e gli acetogeni, essa è influenzata da diversi fattori come il rapporto COD/SO_4^- , il rapporto tra i solfato riduttori e gli altri anaerobi presenti e le loro rispettive sensibilità alla presenza di solfiti (Chen et al., 2008), pertanto la descrizione di tale meccanismo di inibizione risulta complesso e talvolta contraddittorio.

Nel caso in cui si abbia come principale substrato il propionato, i solfato riduttori, specialmente quelli che operano un'ossidazione incompleta, presentano velocità di crescita maggiori rispetto alle specie sintrofiche che utilizzano il medesimo substrato.

O'Flaherty et al. (1997) hanno trovato i valori delle costanti di semisaturazione e le velocità massime di crescita per le due famiglie di batteri, risultate rispettivamente pari a 23 mg/l e $0,15 \text{ d}^{-1}$ per i primi e 34 mg/l e $0,05 \text{ d}^{-1}$ per gli altri, confermando la maggior affinità dei SRB nei confronti dei metanogeni, in quanto in grado di svilupparsi più velocemente e per concentrazioni di substrato più basse.

Per quanto riguarda, invece, il butirrato e l'etanolo, altri comuni prodotti intermedi della fermentazione anaerobica, i solfato riduttori sembrano presentare un'affinità minore rispetto ai metanogeni (Laanbroek et al., 1984; Overmeire et al., 1994), necessitando quindi, per poter prevalere sugli antagonisti, di un'elevata presenza di solfati.

Tali affermazioni sono in accordo con i risultati di prove condotte da Visser et al. (1993) su reattori UASB e da Colleran et al. (1998) su reattori ibridi: i primi hanno osservato che, alimentando con un rapporto COD/ SO_4^- pari a 0,5, il substrato veniva utilizzato quasi esclusivamente dai SRB, mentre i secondi, alimentando con rapporti più elevati, pari a 3 e 5.6, hanno registrato una forte competizione con gli altri anaerobi.

Come precedentemente detto, uno dei substrati preferiti dai SRB è l'idrogeno, per il quale competono con i metanogeni idrogenotrofici; anche in questo caso, studi termodinamici dimostrano la miglior cinetica di sviluppo propria dei solfatoriduttori (Rinzema et Lettinga, 1988; Visser et al., 1993; Alphenaar et al., 1993; Harada et al., 1994; Uberoi et Bhattacharya, 1995; Omil et al., 1996; O'Flaherty et al., 1999), capaci di svilupparsi a concentrazioni minori di idrogeno (Elferink et al., 1994).

Colleran et Pender (2002) hanno osservato che la temperatura può influenzare tale competizione favorendo gli uni o gli altri: in condizioni mesofile (37°C) sembrano prevalere i SRB, mentre in condizioni termofile predominano i metanogeni (MPB).

In letteratura si trovano teorie contraddittorie riguardo la competizione tra SRB e metanogeni acetoclasti: alcuni autori riportano la predominanza dei MPB (Rinzema et al., 1988; Isa et al., 1986; Visser et al., 1993; Omil et al., 1996; Elferink et al., 1994; O'Flaherty et al., 1998; De Smul et al., 1999; Colleran et Pender, 2002), altri quella dei solfatoriduttori (Rinzema et Lettinga, 1988; Alphenaar et al., 1993; Stucki et al., 1993; Gupta et al., 1994).

Probabilmente ci sono più ragioni per spiegare questa discrepanza; un fattore sicuramente determinante è il rapporto COD/ SO_4^- : quando questo è inferiore a 1,7 prevalgono nettamente i SRB, quando è superiore a 2,7 i MPB, mentre per valori intermedi si scatena una forte competizione (Choi et Rim, 1991).

Altri fattori che probabilmente influenzano tale antagonismo possono essere: la capacità di aderire su materiale di supporto, aumentando così il tempo di residenza cellulare (Isa et al., 1986), la scarsa affinità dei SRB nei confronti dell'acetato rispetto ad altri substrati (Colleran et Pender, 2002), i parametri cinetici, il pH e la temperatura.

Cheung et al. (2002), durante prove di digestione anaerobica di liquami suinicoli con differenti concentrazioni di ammoniaca ed idrogeno solforoso, hanno osservato che i digestori termofili (55°C) sono molto più sensibili di quelli mesofili (35°C) e risultano inibiti già a concentrazioni pari a 155 mg S/l, in accordo con quanto indicato da Krishnand nel 1996.

Per ridurre l'effetto inibente, sono stati introdotti 20 ml di una soluzione di cloruro ferrico 0,312 M nel reattore termofilo, riuscendo così ad incrementare la produzione di biogas da 45 a 402 ml/g in

24 ore e la produzione di metano da 11 a 150 ml/g dopo due giorni, lavorando sempre intorno a valori di pH neutri.

Il responsabile della tossicità dei solfuri sembra essere l' H_2S , composto in grado di diffondere attraverso la membrana cellulare, denaturare le proteine formando legami trasversali tra le catene peptidiche, interferendo con vari coenzimi e con il metabolismo di assimilazione dei solfuri (Vogels et al., 1988; Speece, 1983).

McCartney et Oleszkiewicz (1991) sostengono che il livello di tossicità dei solfiti e dei solfuri dipende dal pH; Koster et al. (1986) riportano un'elevata correlazione tra la concentrazione della forma non ionizzata dei solfuri e la massima attività metanigena degli acetoclasti per valori di pH compresi tra 6,4 e 7,2 unità, mentre per valori prossimi ad 8, relaziona l'inibizione con la concentrazione totale dei solfiti.

Hilton et Oleszkiewicz (1990) rapportavano, invece, l'effetto inibente nei confronti dei SRB con la concentrazione totale dei composti dello zolfo e per i MPB con quella della forma non ionizzata.

In letteratura, si trova una gran varietà di valori limite dai 50-125 mg $\text{H}_2\text{S}/\text{l}$ a pH 7-8, a 250 mg $\text{H}_2\text{S}/\text{l}$ a pH 6,4-7,2 e 90 mg $\text{H}_2\text{S}/\text{l}$ a pH circa uguale a 8 (Parkin et al., 1983; Koster et al. 1986; Oleszkiewicz et al., 1989; McCartney et al., 1993; O'Flaherty et al., 1998).

I metodi più semplici per contrastare l'inibizione da solfiti e solfuri sono la diluizione, con la quale però si ottiene un maggior quantitativo di residui di processo, e l'acclimatazione dei batteri metanogeni, come riportato da Isa et al. (1986), grazie alla quale si riesce ad innalzare la soglia limite fino ad un valore di 1000 mg/l di H_2S libero.

Vavilin et al. (1994) hanno studiato, mediante modelli di simulazione, l'effetto della variazione della pressione del gas sulle inibizioni dovute alla presenza di ammoniaca e di acido solfidrico. Innalzando la pressione parziale dell'anidride carbonica (arrivando a valori di pressione totale pari a 2-3 bar) si sposta verso destra l'equilibrio $\text{CO}_2/\text{HCO}_3^-$ ottenendo un abbassamento del pH, che favorisce la formazione di ione ammonio a scapito dell'ammoniaca libera; un decremento della pressione parziale dell'anidride carbonica (fino ad una pressione totale pari a 0,65 bar), al contrario, provoca un aumento del pH ed un conseguente abbassamento della concentrazione di idrogeno solforato nella sua forma non ionizzata.

Tanaka et al. (1997) hanno condotto prove in batch ed in continuo per ripristinare la produzione di metano inibita dalla concentrazione di acido solfidrico, utilizzando sali di molibdato.

Dalla loro esperienza è emerso che la produzione di metano cessa quando si ha una concentrazione di H_2S nel biogas dell'ordine del 10% e che tale processo può essere riattivato aggiungendo almeno 3-5 mM di molibdato; aggiungendo, invece, il sale in quantità pari a 10 mM, si ottiene un'inibizione totale sia dei MPB che dei SRB, con conseguente accumulo di acetato nel rettore.

Infine, hanno investigato anche l'effetto del modo in cui il sale viene aggiunto: in particolare, è stato osservato che aggiungendo il molibdato in modo continuo nella fase di start up, si ottiene un maggior arricchimento del biogas se confrontato con le prove in cui il sale veniva aggiunto in modo intermittente o dopo l'inibizione.

Riguardo l'uso del molibdato per inibire i SRB, si trovano dati contrastanti in letteratura, probabilmente dovuti alle diverse condizioni operative con cui essi sono stati ottenuti; in linea di massima si può pensare che esperimenti condotti in batch possano rappresentare solo risposte istantanee del sistema, mentre quelli in continuo sono più verosimili in quanto, nella realtà, il trattamento anaerobico avviene in condizioni dinamiche.

Isa et al. (2005) hanno studiato per 3 mesi, appunto, l'effetto dell'aggiunta di molibdato (2,5 Mm) in un processo in continuo a doppio stadio ed hanno osservato che i MPB ed i SRB risultano inibiti, mentre gli acetogeni si acclimatano più facilmente, provocando un accumulo di VFA con aumento del rapporto acetato/butirrato, denunciando un avvenuto cambiamento nei pathway metabolici.

Inoltre, dopo aver smesso di addizionare il molibdato, i SRB sono stati in grado di svilupparsi nuovamente, mentre i MPB no, cosa che testimonia l'effetto battericida del sale nei confronti di questi ultimi e solo batteriostatico per i solfato riduttori; in conseguenza di tali osservazioni, gli autori sconsigliano fortemente l'uso del molibdato come inibitore selettivo per i SRB.

Metodi più complessi per la desolfurazione prevedono apposite sezioni di trattamento di tipo fisico-chimico come lo stripping, la coagulazione, la precipitazione o l'ossidazione biologica (Elferink et al., 1994; Song et al., 2001), che rappresenta attualmente la tecnica più utilizzata negli impianti di produzione di biogas per la sua semplicità ed economicità raramente seguita da una torre di adsorbimento su carboni attivi.

Altra tecnica molto utilizzata ma più costosa e difficile da gestire prevede l'installazione di scrubber, all'interno dei quali il gas subisce lavaggi con soluzioni alcaline o si adsorbe su Sali di ferro.

- METALLI PESANTI

I metalli pesanti possono essere presenti in concentrazioni significative nei reflui urbani e nei fanghi e costituiscono una delle principali cause di blocco del digestore (Swanwick et al. 1969). Al contrario di molte altre sostanze tossiche non sono biodegradabili e nei digestori tendono ad accumularsi fino a concentrazioni potenzialmente tossiche (Sterritt e Lester 1980). I metalli pesanti che causano maggiori problemi sono cromo, ferro, cobalto, zinco, cadmio e nichel (Jin et al.1998), in grado di inibire alcune funzioni enzimatiche. Questi metalli pesanti, infatti, possono legare tioli o

altri gruppi funzionali nelle proteine o rimpiazzare i metalli normalmente presenti nei gruppi prostetici negli enzimi, inattivandoli (Vallee e Ulner 1972).

L'analisi di numerosi ceppi di metano gene ha mostrato il seguente ordine di composizione in metalli nelle cellule: Fe >> Zn >> Ni > Co = Mo > Cu (Takashima e Speece 1989). Ciascun metallo può avere effetti stimolatori o inibitori sui microrganismi anaerobici in funzione della sua concentrazione, della forma chimica in cui si presenta, del pH del mezzo e del potenziale redox (Mosey et al. 1971, Lin and Chen 1999, Zayed and Winter 2000). A causa della complessità del sistema anaerobico, i metalli pesanti possono essere coinvolti in diversi processi fisico-chimici:

- Precipitazione come solfuri (eccetto il Cr), carbonati e metano ge (Lawrence e McCarty 1965, Mosey et al. 1971)
- Assorbimento alla biomassa o a materiale particolato inerte (Shen et al. 1993, Shin et al. 1997)
- Formazione di complessi in soluzione con intermedi e prodotti generati durante la digestione (Hayes e Theis 1978, Hickey et al. 1989, Callander et Barford 1983°,b).

Tra queste forme, solo la forma libera del metallo (non complessata) piuttosto che la concentrazione totale dello stesso è correlata alla tossicità (Lawrence e McCarty 1965, Mosey e Hughes 1975, Oleszkiewicz e Sharma 1990, Bhattacharya et al. 1995°,b). Oltre alla forma fisico-chimica anche la differenza di substrati, il genere di batteri ed i fattori ambientali possono spiegare che siano riportate delle soglie di tossicità tanto diverse per i metalli pesanti (con differenze nell'ordine di centinaia di mg/l) (Lawrence e McCarty, 1965; Hickey et al. 1989, Bhattacharya et al. 1995°; Zayed and Winter 2000). Inoltre, i livelli di solidi hanno impatto sulla tossicità nei digestori anaerobici, perché proteggono dalla l'inibizione da metalli pesanti. È stato quindi suggerito che l'inibizione da metalli possa essere più comparabile se espressa in termini di milligrammi di metallo per grammo di solido volatile (Hickey et al. 1989). Sfortunatamente in letteratura, in genere, viene riportato semplicemente il valore in termini di mg/L, m, che rende più difficile la comparazione delle concentrazioni di inibizione.

In generale, gli acidogeni sono più resistenti dei metano gene alla tossicità da metalli pesanti (Zayed and Winter, 2000). La tossicità relativa dei principali metalli nella digestione di fanghi è la seguente: Cr > Ni > Cu > Zn (Wong and Cheung, 1995).

I metodi più diffusi per mitigare la tossicità dei metalli sono la precipitazione, l'assorbimento e la chelazione degli stessi con ligandi organici o inorganici (Oleszkiewicz and Sharma, 1990). I solfuri sono i principali agenti usati per precipitare i metalli (Jin et al., 1998; Zayed and Winter, 2000), metano g il solfuro è esso stesso un inibitore dei metano gene ed una sua aggiunta al substrato in

digestione è sconsigliata (Anderson et al. 1982). I microrganismi possono rispondere all'esposizione ai metalli pesanti con l'attivazione di una serie di meccanismi di detossificazione intracellulare (Gadd e Griffiths 1978). Tra queste strategie difensive c'è la precipitazione, o la chelazione degli ioni metallici sulla superficie cellulare (Wood e Wang 1983), la biometilazione (Summers 1986), l'esocitosi (espulsione dei metalli dopo la loro inattivazione all'interno della cellula) (Silver e Phung 1996) e la resistenza mediata da plasmidi (Wood e Wang 1983).

- COMPOSTI ORGANICI

I composti organici scarsamente solubili in acqua o adsorbiti sulla superficie del fango si possono accumulare fino ad elevate concentrazioni nei digestori. L'accumulo di inquinanti apolari nelle membrane batteriche causa il rigonfiamento e l'indebolimento delle membrane, fino ad eventuale lisi cellulare (Heipieper et al. 1994, Sikkema et al. 1994). Un'ampia gamma di sostanze organiche può inibire i processi anaerobici, tra cui alchil-benzoni (Yang e Speece 1986, Renard et al. 1993), benzoni alogenati (van Beelen e van Vlaardingen 1994), nitrobenzoni (Bhattacharya et al. 1996), fenoli e fenoli alchilici (Sierra-Alvarez e Lettinga 1991°, Soto et al. 1991, Fang et al. 1995), fenoli alogenati (Shin e Kwon, 1998), nitrofenoli (Borja et al. 1997, Uberoi et Bhattacharya 1997a, McCue et al. 2003), alcani (Mormile et Sufliata 1996), alifatici alogenati (Stuckey et al. 1980, Boucquey et al. 1995), alcol (Dimirer et Speece 1998), alcol alogenati (Blum et Speece 1991), aldeidi (Gonzales-Gil et al. 2002), eteri e chetoni (Playne et Smith 1983, Hayward et Lau 1989), acrilati, acidi carbossilici ammine, nitrili, ammidi, (Blum et Speece 1991, Stergar et al. 2003), piridine e derivati (Liu et al. 1998). Inoltre alcuni surfattanti e detergenti hanno impatti negativi sulla digestione anaerobica (Koster et Cramer 1987, Madsen et Rasmussen 1996, Gavala et Ahring, 2002). I parametri che influiscono sulla tossicità dei composti organici includono la concentrazione della sostanza, la concentrazione della biomassa, il tempo di esposizione, l'età cellulare, il tipo di substrato, l'acclimatazione, la temperatura (Yang e Speece 1986).

Nel caso di metano gene esposti a 2.5 mg/l di cloroformio si è osservata la completa ripresa della produzione di metano dopo circa due settimane; è interessante notare, inoltre, che la ripetizione dell'esposizione non ha mostrato nessun effetto di inibizione dando prova dell'adattabilità del consorzio batterico allo stimolo negativo (Speece, 1983).

In alcuni casi la variazione in concentrazione di una sostanza tossica può renderla biodegradabile: è il caso della formaldeide e del fenolo (utilizzati come disinfettanti) che al di sotto di 400 e 2000 mg/l rispettivamente vengono velocemente convertire a metano per via anaerobica (Speece, 1983).

- SALINITA'

L'instaurarsi di un ambiente di reazione ad elevata salinità può influenzare negativamente il processo di digestione anaerobica. In letteratura è stata constatata una diminuzione della velocità di crescita dei batteri metanogeni fino al 50% nel caso di concentrazioni di NaCl dai 5,6 ai 53 g/L in base al periodo di adattamento dei batteri, ad eventuali effetti di sinergismo/antagonismo ed alla configurazione del reattore (Patel et Roth, 1977; Rinzema et al., 1988). L'eccessiva salinità può portare ad un progressivo squilibrio del processo con accumulo di acidi grassi volatili e blocco parziale ed, eventualmente, totale della metanogenesi.

- TEMPO DI RITENZIONE IDRAULICA, CELLULARE E CARICO ORGANICO

Il carico organico, solitamente espresso come la concentrazione di COD o SV alimentati al reattore diviso il tempo di ritenzione idraulica (Chynoweth et Pullammanappallil, 1996) esprime il volume di reattore necessario per digerire una data portata in alimentazione; tale parametro influenza l'efficienza del processo anaerobico in quanto ogni famiglia di microrganismi lavora in modo ottimale per un determinato intervallo di valori, al di sotto del quale lo sviluppo è troppo lento, o addirittura inibito dalla scarsità di substrato, al di sopra, invece, sebbene Rozzi et al. (1988) riportano che la velocità di degradazione cresca, oltre che con la temperatura, con la concentrazione dei reagenti, si rischia inibizione del processo a causa dell'accumulo di certi metaboliti come l'acido propionico o l'acido acetico stesso (inibizione da feed-back).

Ad esempio, Baserja (1984) ha osservato instabilità durante la digestione di liquami bovini con un contenuto in solidi inferiore al 7% ed un sovraccarico del sistema quando l'alimentazione veniva portata ad un contenuto del 10% ST; per le fermentazioni avviate con un contenuto in solidi totali pari al 7%, il processo era stabile quando la digestione veniva protratta per almeno 10 giorni, con un valore ottimale di 16-20 giorni .

Desai et Madamwar (1994), durante esperimenti in cui si digeriva una miscela di letame bovino, pollina e reflui lattiero-caseari nel rapporto 2:1:3 con una concentrazione di 6 g ST/l, hanno raggiunto una produzione ottimale di metano (2,2 l/d con contenuto in CH₄ pari al 62%) con un HRT di 10 giorni.

In studi di laboratorio, Sundrarajan et al. (1997) hanno investigato l'influenza del carico organico (OLR) sul trattamento anaerobico di letame bovino ed hanno ottenuto la miglior resa (0,36 m³ biogas /kg SV) in corrispondenza dell'applicazione di un OLR pari a 2,91 kg SV/m³/d; con lo stesso substrato, trattato in un digestore su scala pilota (1 m³), Mohanrao (1974) ha ottenuto la massima

produzione di biogas adottando un carico organico di 24 kg/m^3 digestore/d, ma con una minore riduzione di SV rispetto a prove avviate con carichi inferiori; in un impianto in Pennsylvania da 100 m^3 , invece, incrementando l'alimentazione da 346 kg SV/d fino a 1030 , la produzione di gas è aumentata da 67 a $202 \text{ m}^3/\text{d}$.

Nel caso del trattamento dei rifiuti solidi della macellazione di polli, il carico organico ammissibile risulta molto inferiore a causa dell'elevata produzione di LCFA e di ammoniaca che inibiscono la digestione stessa: Salminen et al. (2000) sono riusciti a trattare anaerobicamente questo substrato applicando un carico di $0,36 \text{ kg COD/m}^3/\text{d}$ ed un HRT di 50 giorni; per carichi superiori o tempi di ritenzione inferiori, il processo risultava inibito.

Risultati positivi nel trattamento di questo tipo di substrato utilizzando carichi maggiori, sono stati riscontrati quando veniva effettuata una separazione delle fasi ($3,6 \text{ kg ST/m}^3/\text{d}$, Banks et Wang, 1999) o una codigestione con letame (Ling, 1997) o rifiuti agroindustriali ($4,6 \text{ gSV/l/d}$ con HRT di 18 giorni ed una resa di $0,33 \text{ m}^3/\text{kg SV}$).

Bisogna però porre molta attenzione, nel caso di trattamento di substrati così complessi e con elevati carichi, alla scelta dell'inoculo: quando veniva usato fango granulare, il processo risultava più instabile a parità di condizioni operative (Salminen et Rintala, 1999).

L'effetto favorevole della separazione delle fasi è stato conseguito anche da Saddoud et Sayadi (2007) durante prove di digestione anaerobica in campo mesofilo di reflui da macellazione di bovini e pecore in un reattore a membrana.

Nella prima fase sperimentale, in cui il processo di digestione era di tipo monostadio, hanno variato il carico organico da 4 a $16 \text{ kg SV/m}^3/\text{d}$ osservando un'inibizione per accumulo di VFA già quando veniva applicato un carico pari a $13 \text{ kg SV/m}^3/\text{d}$ con un HRT di 1.25 d , testimoniata da una riduzione nell'efficienza di rimozione del COD dal 93% al 53% e del BOD_5 dal 93% al 73% . Le stesse condizioni operative sono state adottate per un processo a doppio stadio, introducendo un reattore a letto fisso dedicato all'acidogenesi: in questo caso hanno registrato un incremento sia dell'abbattimento di COD, passato dal 93% al 98% , sia della resa in metano, ottenendo $0.33 \text{ l CH}_4/\text{g SCOD}$ rimosso, in luogo dei $0.13 \text{ l CH}_4/\text{g SCOD}$ rimosso prodotti precedentemente.

- VFA

Come precedentemente detto, i batteri fermentativi idrolizzano le proteine formando polipeptidi ed amminoacidi, i carboidrati danno origine a zuccheri semplici ed alcoli, mentre i lipidi vengono trasformati in acidi grassi volatili a catena lunga (LCFA) e glicerolo; in un secondo step, questi prodotti intermedi vengono convertiti in acidi grassi volatili (VFA), idrogeno ed anidride carbonica.

In tutti quei substrati ricchi di lipidi come i rifiuti solidi del macello, la degradazione dei LCFA è considerata lo step limitante (Broughton et al., 1998) per la lenta crescita dei batteri che consumano questo tipo di acidi grassi, per i quali occorre almeno un tempo di ritenzione pari ad un giorno (Hwu, 1996) e perché è richiesta una pressione parziale di idrogeno molto bassa, dell'ordine delle 10^{-3} atm (Novak e Carlson, 1970), il che suggerisce la necessità della simbiosi tra acetogeni idrogeno produttori e metanogeni idrogenotrofi.

L'accumulo di LCFA, d'altra parte, risulta tossico per gli anaerobi, soprattutto per gli acetogeni ed i metanogeni (Angelidaki et Ahring, 1992; Koster et Cramer, 1987; Rinzema et al. 1994) e causa la formazione di schiume in quanto si comportano come tensioattivi.

I LCFA, quando sono presenti in soluzione nella loro forma indissociata (pH bassi), vengono inizialmente adsorbiti sulla parete cellulare dei batteri e poi trasportati all'interno della cellula, dove l'acyl-CoA synthetase li attiva favorendone la degradazione mediante la β -ossidazione (Koster, 1989; Zinder, 1984; McInerney, 1988; rivisti da Salminen et Rintala, 2002_a), che procede rimuovendo in sequenza due unità di carbonio alla volta fino ad arrivare all'acido acetico come prodotto finale.

Uno schema sintetico dei pathways metabolici della degradazione del glucosio è rappresentato in figura 3.6.

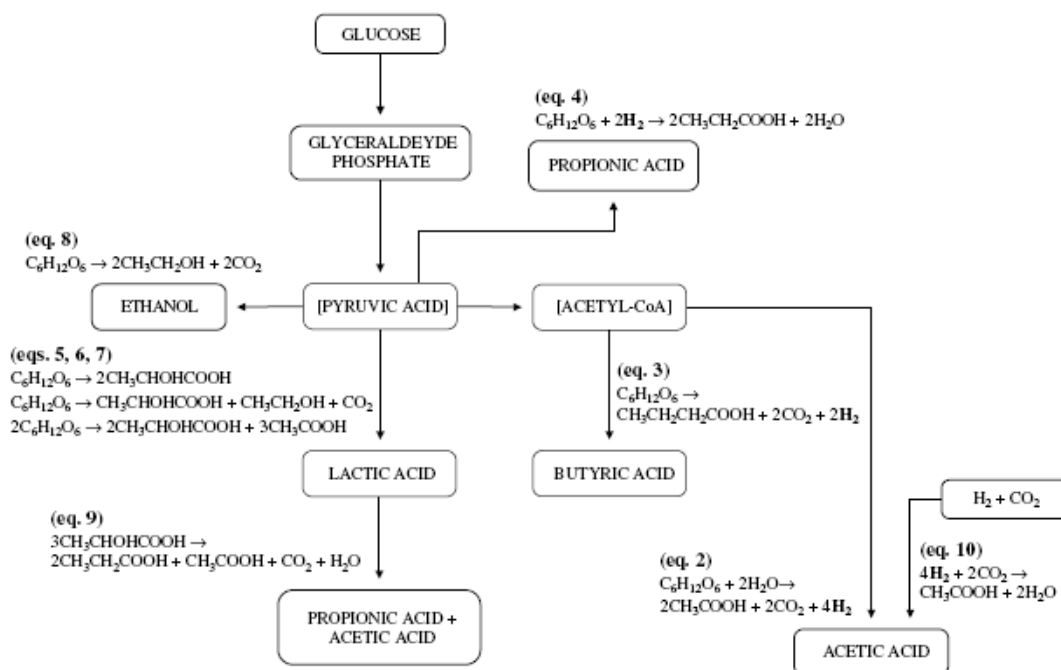


Figura 3.6 Pathways metabolici della degradazione del glucosio (B.Inanc et al., 1996).

Per evitare che durante la degradazione il pH arrivi a valori critici per la cellula, la stessa deve assimilare adeguate sostanze dalla soluzione; se la concentrazione della forma dissociata dei VFA è elevata (pH alti), si rischia la lisi cellulare.

Il fenomeno dell'adsorbimento, però, può essere il responsabile dell'inibizione del processo stesso, a seconda della concentrazione dei LCFA (Hwu et al., 1998); tale inibizione è dovuta alla concomitanza di diversi fattori come la tipologia di comunità microbica presente (Roy et al., 1985, riportano che i metanogeni ed i microrganismi Gram-positivi sono più vulnerabili dei Gram-negativi), la superficie specifica esposta al contatto (Hwu et al., 1996 notano la maggior resistenza del fango granulare rispetto a quello sospeso), il pH, la lunghezza delle catene di atomi di carbonio ed il grado di saturazione degli acidi grassi (Rinzema, 1988 osservano un maggior potere inibente degli acidi saturi formati da 12-14 atomi di C e di quelli insaturi con 18 atomi di C).

Per ridurre la tossicità dei LCFA, si possono utilizzare sostanze in grado di formare dei composti complessati o di competere per l'adsorbimento sulla parete cellulare, come l'albumina, l'amido, il colesterolo e la bile (Nieman, 1954), composti flocculanti come la bentonite (Angelidaki, 1990), oppure sostanze come il calcio, che forniscono ioni che tendono a formare precipitati e ad elevare la tensione superficiale della miscela (Galbraith et al., 1971; Hanaki et al., 1981; Roy et al., 1985, rivisti da Salminen et Rintala, 2002_b).

Siegert et Banks (2005) hanno studiato l'effetto dei VFA sul processo di digestione anaerobica mesofila della cellulosa e del glucosio, variandone la concentrazione da 1 a 20 g/l; dai risultati sperimentali si evince che l'idrolisi sia più sensibile della fermentazione all'accumulo di VFA.

L'idrolisi del substrato cellulosolitico, infatti, si è fortemente rallentata già con l'aggiunta di 2 g/l di VFA: gli enzimi catabolici hanno subito inibizione da feedback, dovuta alla presenza dei prodotti della loro attività; questo tipo di inibizione è solitamente reversibile. Inoltre, in corrispondenza di un aumento del contenuto di VFA, è stata osservata una diminuzione del rapporto CH₄:CO₂ da 1:1.30 a 1:1.90, passando da 1 g/l a 8 g/l.

Nel caso della fermentazione del glucosio, invece, gli effetti dell'inibizione si sono presentati quando è stata utilizzata una soluzione con 4 g/l di VFA, risultato in accordo con precedenti studi (Kugelman et al., 1971) che riportavano la tossicità di una miscela contenente acido acetico, propionico e butirrico, ad una concentrazione totale di 6 g/l, nei confronti dei batteri acidogeni, ma non dei metanogeni. Per quanto riguarda questi ultimi, molti ricercatori concordano sul maggior effetto inibente esercitato dall'acido propionico piuttosto che dall'acido acetico e dall'acido butirrico (Palmisano et al., 1971; Hanaki et al., 1971; Ahring et al., 1995).

Harper et Pohland, 1986 avevano indicato che l'ossidazione dell'acido propionico diviene termodinamicamente favorita per concentrazioni di H₂ nella fase gassosa inferiori a 100 ppm

(Thauer et al., 1977). Molti studi suggerivano che un aumento della pressione parziale dell' H_2 nel sistema bloccava la produzione di idrogeno da parte degli acidogeni spingendo i metabolismi verso la produzione di acido propionico, consumando idrogeno (Mosey et Fernandes, 1989; Fynn et Syafila, 1990, rivisti da Wang L. et al., 2006); altri suggerivano che abbassando la pressione parziale di idrogeno si spostavano le produzioni di metaboliti verso composti più ossidati (DeCorte et al., 1989; De Santi set Friedman, 1989; Poels et al., 1985). In contrasto, alcune ricerche condotte elevando artificialmente la pressione di idrogeno o rimuovendolo con sistemi di vuoto (Denac et al., 1988; Inanc, 1995) non hanno mostrato variazioni nella produzione di acido propionico. McCarty et Mosey (1991) suggerivano che durante la degradazione dei carboidrati i batteri produttori di acido butirrico entrano in competizione con quelli produttori di acido propionico e che le dinamiche delle popolazioni microbiche definiscono i metaboliti prodotti. Inanc et al. (1996) riferiscono l'accumulo di acido propionico non tanto alla pressione parziale di idrogeno, quanto piuttosto alle specie batteriche predominanti, la cui selezione è fortemente influenzata dal pH. I batteri acidogeni produttori di acido propionico risultano inibiti a bassi valori di pH, condizioni alle quali si sviluppano meglio i produttori di acido butirrico; inoltre, garantendo il mantenimento del pH a valori prossimi a 5, si riesce ad evitare l'accumulo di acido propionico anche in caso di sovraccarico del reattore.

Antonopoulou et al. (2008) hanno osservato, durante la produzione di idrogeno mediante fermentazione anaerobica degli estratti del sorgo zuccherino, la variazione della tipologia di VFA generati in funzione del tempo di ritenzione idraulica: in corrispondenza di un HRT pari a 12 ore, si è sviluppata la massima concentrazione di acido butirrico (corrispondente alla miglior resa in H_2 per mole di glucosio), per un HRT di 8 ore si è registrata la più alta concentrazione di acido acetico (corrispondente al miglior contenuto in H_2 del biogas), per HRT compresi fra 4 e 6 ore si è avuto il maggior sviluppo di etanolo, infine, per tempi di residenza crescenti, si è osservato un aumento della concentrazione di acido propionico ed una contemporanea diminuzione dell'acido lattico.

Il prodotto metabolico dominante, in ogni caso, è risultato l'acido butirrico, presente in concentrazioni pari a tre volte quelle dell'acido acetico.

Wang et al. (1999) hanno condotto interessantissimi esperimenti di digestione anaerobica di fango attivo con l'obiettivo di arricchire il biogas prodotto, esaminando accuratamente il ruolo ed il comportamento dei VFA di tipo C2-C6. Per raggiungere tale scopo, hanno inizialmente pretrattato il substrato in diversi modi, ottenendo buoni risultati: disintegrando con gli ultrasuoni hanno prodotto 766 ml CH_4 /l/g, applicando un pretrattamento termico a 120°C, hanno prodotto 737 ml CH_4 /l/g, a 60°C, 616 ml CH_4 /l/g e raffreddando fino a -10°C, 560 ml CH_4 /l/g (dal tal quale si sono ottenuti circa 400 ml CH_4 /l/g).

In tutti i casi, sia quando è stato utilizzato fango pretrattato che non per l'alimentazione dei digestori, la concentrazione degli acidi grassi volatili accumulati si è presentata sempre nel seguente ordine: acetico > propionico > iso-valerianico > iso-butyrico > normal-valerianico, normal-butyrico > iso-caprionico > normal-caprionico.

Dallo studio della velocità di degradazione di ciascun VFA, hanno poi ricavato le costanti cinetiche, ciascuna del primo ordine, riportate in figura 3.7:

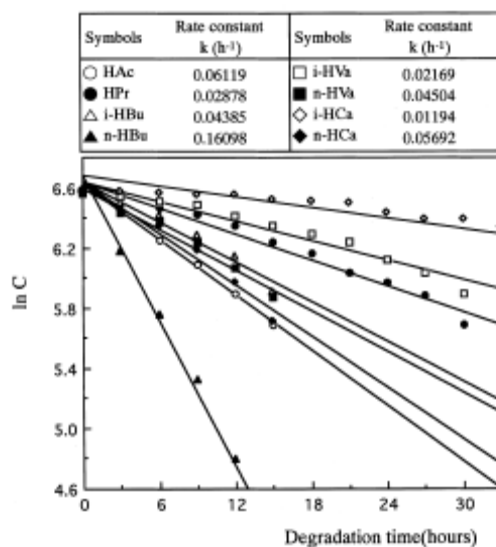


Figura 3.7 Tassi di degradazione dei VFA (Q. Wang et al., 1999).

Hanno quindi suddiviso i VFA in quattro gruppi a seconda del loro tasso di degradazione: n-butyrico > acetico, n-caprionico, n-valerianico, i-butyrico > propionico, i-valerianico > i-caprionico; la miglior degradazione delle forme normal rispetto a quelle iso è diretta conseguenza delle loro differenze strutturali e del fatto che anche l'isomerizzazione rappresenta una via degradativa per le forme normal, mentre per le iso l'unica via metabolica possibile è la β -ossidazione.

Da un punto di vista termodinamico hanno evidenziato che, sebbene stando ai valori di energia libera di Gibbs (riportati in tabella 3.5; si riferiscono alle condizioni standard: 25°C, pH 7, prodotti in concentrazione pari a 1 mol/l o 1 atm) le degradazioni dell'acido propionico e dell'acido butyrico siano sfavorite, in realtà queste avvengono in virtù degli equilibri che si instaurano tra le concentrazioni dei reagenti e dei prodotti.

Standard free energy and equation of each fatty acid degradation

Reaction	$\Delta G^{\circ\prime}$ (kJ) at 25°C
(i) $\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HCO}_3^- + \text{CH}_4$	-31.0
(ii) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}^- + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{HCO}_3^- + \text{H}^+ + 3\text{H}_2$	+76.1
(iii) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}^- + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+ + 2\text{H}_2$	+48.1
(iv) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}^- + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}^- + \text{H}^+ + 2\text{H}_2$	+25.1
(M) $4\text{H}_2 + \text{HCO}_3^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{CH}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$	-135.6
(ii + M) $4\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}^- + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{HCO}_3^- + \text{H}^+ + 3\text{CH}_4$	-102.4
(iii + M) $2\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}^- + \text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+ + \text{CH}_4$	-39.4

Tabella 3.5 Energia Libera di Gibbs in condizioni standard (Q. Wang et al., 1999)

Se le reazioni (ii), (iii) ed (M) avvengono congiuntamente, le citate degradazioni divengono termodinamicamente favorite; durante la digestione anaerobica esse avvengono grazie alla compresenza dei metanogeni, i quali mantengono bassa sia la concentrazione di acido acetico che la pressione parziale dell'idrogeno.

L'acido acetico è l'unico VFA direttamente utilizzabile dai metanogeni, quindi durante l'acetogenesi, se un'adequata biomassa metanogena non si è ancora sviluppata o se non si prevedono sistemi per la rimozione dell'acido acetico e dell'idrogeno molecolare prodotti, questi composti tendono ad accumularsi, rischiando di divenire inibenti: la degradazione dell'acido propionico è risultata fortemente inibita per concentrazioni di acido acetico pari a 1400 mg/l.

La dipendenza della formazione delle diverse specie di VFA dal pH è stata già discussa e sarà ripresa più avanti, in riferimento alla produzione biologica di idrogeno.

4. MATERIALI E METODI

4.1 APPROVVIGIONAMENTO DELLE BIOMASSE E DEGLI INOCULI

Al fine di contestualizzare lo studio nel territorio limitrofo al Centro di Ricerca ENEA sito in località Casaccia (Anguillara Sabazia), sono stati presi in considerazione, oltre ai dati APAT riguardo la produzione di rifiuti, le tabelle ISTAT riguardanti la consistenza degli allevamenti, le produzioni delle principali colture e le macellazioni nella provincia di Roma e di Viterbo, di seguito riassunti:

Consistenza allevamenti Regione Lazio :

Suini	91.356	capi
Bovini e bufalini	287.111	capi
Equini	30.733	capi
Ovini	784.112	capi
Caprini	38.341	capi

Macellazione nella Regione Lazio:

Avicoli	201.793	capi
Ovini e Caprini	1.596.608	capi
Bovini e bufalini	77.254	capi
Suini	495.269	capi

Principali colture nella Provincia di Roma :

Produzioni > 1.000.000 q/a:	uva
500.000 < produzioni < 1.000.000 q/a:	frutti, pomodoro, carota
100.000 < produzioni < 500.000 q/a:	orzo, mais, pesco, kiwi, oliva, erba, cavolfiore, carciofo, cocomero, frumento tenero
50.000 < produzioni < 100.000 q/a:	patata, lattuga

Principali colture nella Provincia di Viterbo :

Produzioni > 1.000.000 q/a:	frumento duro
500.000 < produzioni < 1.000.000 q/a:	pomodoro, patata
100.000 < produzioni < 500.000 q/a:	uva, oliva, orzo, mais, nocciole
50.000 < produzioni < 100.000 q/a:	zucchine, pesco

Il passo successivo è stato quello di coinvolgere i soggetti locali potenzialmente coinvolti nel progetto (allevatori, coltivatori, funzionari di Amministrazioni Pubbliche che si occupano della gestione dei rifiuti e della raccolta differenziata della Frazione Organica dei Rifiuti Solidi Urbani), contattando direttamente i singoli imprenditori o le Associazioni di Categoria, per chiederne la disponibilità a fornire informazioni riguardo la produzione di reflui, rifiuti e scarti dell'agroindustria, la localizzazione di tali biomasse, al fine di effettuare uno studio su un raggio di

70 km per richiamare il concetto di “filiera corta”, e la possibilità di prelevarne alcuni quantitativi per poterli caratterizzare dal punto di vista chimico-fisico ed avviarli a prove di biometanazione per determinarne il potenziale energetico.

Da questa prima raccolta di informazioni si è stabilito di avviare le prime prove con reflui zootecnici, come riferimento per le successive, e FORSU; nel prosieguo del progetto si intenderà aggiungere ad un flusso costante di base le varie biomasse disponibili a seconda della stagione di produzione (vinacce a settembre-ottobre, acque di vegetazione a novembre-dicembre, siero di latte, ecc...).

Gli effluenti zootecnici infatti, così come la FORSU, presentano flussi di massa costanti durante l'intero corso dell'anno, rappresentando una componente fissa dell'alimentazione del digestore, mentre gli scarti agroindustriali, essendo prodotti periodicamente, richiedono un'attenta cura nella gestione del digestore quando, introducendole nell'alimentazione, se ne altera la “razione giornaliera”.

In particolare, gli effluenti zootecnici sono stati prelevati dal pozzetto di raccolta dell'azienda suinicola “Benini & Baldassarri” di Anguillara Sabazia,; la FORSU è stata selezionata dal contenuto di alcuni bidoni per la raccolta differenziata dell'organico nel distretto di Bracciano. Come inoculi sono stati utilizzati fango aerobico e fango anaerobico provenienti dalla linea fanghi dell'impianto di trattamento delle acque reflue civili di Grottarossa (Roma Nord).

4.2 SET-UP SPERIMENTALE

Le prove di digestione anaerobica sono state condotte con basso contenuto di solidi (processo “wet”); i reattori sono stati realizzati su nostro disegno, appositamente studiato per garantire flessibilità di utilizzo, ovvero per poter alimentare sia in modalità batch che semicontinua, e per poter inserire diversi strumenti di controllo. I digestori (Figura 4.1) sono costituiti da bottiglie in vetro pyrex del volume di 1 L, dotate di alloggiamenti per un termometro e per un rubinetto di tipo rota-flow, attraverso il quale si effettua il campionamento del biogas prodotto. Sul fondo di ciascuna bottiglia è presente un'apertura per il campionamento del materiale in digestione. Per garantire la tenuta, termometro e rubinetto sono inseriti negli appositi alloggiamenti dei reattori attraverso dei setti in silicone forati autosigillanti. Ciascun reattore, coibentato con una camicia in poliuretano dello spessore di 1 cm, viene riscaldato dalla base mediante una piastra agitante e riscaldante (ARE, VELP scientifica). L'agitazione della miscela all'interno dei reattori è effettuata tramite un'ancoretta magnetica controllata dalla suddetta piastra (circa 400 rpm)

La temperatura interna dei reattori e la produzione di biogas sono stati monitorati ad intervalli di circa un'ora lungo tutto il periodo degli esperimenti. La temperatura, misurata tramite il termometro in dotazione a ciascuna bottiglia, è stata controllata intervenendo sulla manopola della piastra riscaldante agitante.

Il pH è stato monitorato in modo discontinuo, misurando il pH di campioni di miscela prelevati da ciascun batch ogni 2 giorni.

Per le connessioni della linea biogas sono utilizzati tubi in tygon (diametro interno di 4,8 mm), materiale impermeabile ai gas nelle condizioni operative testate; mentre per il sistema di campionamento del digestato vengono impiegati tubi in silicone (diametro interno di 1 cm) serrati con delle pinze di Hoffman.

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

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

Quotidianamente sono stati prelevati circa 1,5 ml di digestato e conservati in congelatore a -20°C per poter successivamente effettuare le analisi microbiologiche.

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



Figura 4.1 Reattore sperimentale

Il volume di biogas prodotto viene misurato tramite un sistema a spostamento di liquido, l'eudiometro, realizzato con un cilindro graduato ed un imbuto separatore aperto, idraulicamente connessi, riempiti con un liquido barriera. Il liquido barriera è costituito da una soluzione satura di NaCl a pH 2 (per aggiunta di HCl), che impedisce il passaggio in soluzione dell'anidride carbonica presente nel biogas. Cilindro ed imbuto sono posizionati in modo tale che il livello del liquido al loro interno combaci con lo zero della scala graduata del primo e la parte più bassa del secondo, sfruttando il principio dei vasi comunicanti; in questo modo sul liquido agisce la sola pressione atmosferica. Durante il processo, il gas prodotto nel reattore di digestione gorgoglia nel cilindro graduato, spostando il liquido barriera verso il cilindro separatore ed innalzando il livello del liquido al suo interno. Tale innalzamento definisce la pressione interna al reattore.

La produzione di biogas è stata monitorata, misurando il livello di liquido all'interno dell'eudiometro (Figura 4.2); ciascun eudiometro è stato sfiatato e riportato a livello zero a fine giornata.

Il campionamento del gas è effettuato tramite delle gas-bags, collegate ai rubinetti rota-flow attraverso opportune connessioni in plastica. È stato prelevato un volume variabile dai 20 ai 400 ml

a seconda della produzione giornaliera. Le sacche, prima di ogni prelievo di gas dal reattore, sono state “lavate” insufflando azoto all’interno e svuotando utilizzando una pompa per il vuoto.



Figura 4.2 Reattori collegati ai rispettivi eudiometri

Prima del caricamento di ogni reattore sono state eseguite delle prove di tenuta, flussando il sistema con N_2 alla pressione di 0,5 atm per qualche minuto, controllando che i livelli raggiunti dal liquido all’interno dei cilindri rimanessero costanti per almeno un’ora.

Dopo il caricamento del substrato da sottoporre a digestione, per assicurare l’instaurarsi delle condizioni anaerobiche, ciascun reattore è stato flussato con azoto a pressione di 0,2 atm per circa dieci minuti.

Il sistema di prelievo/alimentazione della miscela in modalità semi-continua è stato realizzato utilizzando: una pompa peristaltica da laboratorio (Watson-Marlow 313S, a comando manuale, a canale singolo, a basso flusso, con velocità fissa o variabile, 8 l/s), un tubo di silicone (con il

diametro interno di 1 cm), un doppio raccordo maschio dritto (con diametro interno di 0,7 cm), un cilindro graduato e un cronometro.

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

4.3 METODICHE ANALITICHE

La definizione della strumentazione analitica necessaria per la caratterizzazione delle materie prime da avviare a digestione, degli inoculi e dei digestati, nonché per il monitoraggio e lo studio del processo, è scaturita da un'approfondita analisi bibliografica, da studi precedenti e dalle nuove proposte tecnologiche presenti sul mercato.

Per la determinazione del COD e degli altri parametri tipicamente usati per le analisi delle acque reflue (come Fosforo, Potassio, Alcalinità, Solfati, Azoto totale ed ammoniacale) si è preferito, per ottimizzare i tempi ed operare a favore di sicurezza evitando di maneggiare sostanze cancerogene come il dicromato di potassio, ordinare i kit da utilizzare con il relativo fotometro (modello Multidirect, Aqualytic). I metodi di prova alla base dei reagenti sono noti a livello internazionale, ed in parte rappresentano una componente di norme nazionali ed internazionali; le metodiche cui si fa riferimento vengono riportate nel seguente schema riassuntivo.

Per tarare il sistema, le prime caratterizzazioni sono state condotte in doppio sia secondo i "Metodi analitici per le acque" dell' IRSA-CNR (2003) in tabella 4.1, che mediante tecniche fotometriche.

PARAMETRO	METODICA USATA
COD	Bicromato/H ₂ SO ₄ ⁽¹⁾
Azoto totale	Estrazione per solfato ⁽²⁾
Azoto ammoniacale	Salicilato ⁽²⁾
Alcalinità totale	Acido/Indicatore ^(1,2,4)
Fosfato Totale	Acido per solfato/ascorbico ⁽²⁾
Potassio	Tetrafenilborato/torbidità ⁽³⁾
Solfato	Solfato di bario/torbidità ⁽²⁾

⁽¹⁾ Procedimento unitario tedesco per l'analisi delle acque, delle acque di scarico e della melma;

⁽²⁾ Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 18th Edition, 1992;

⁽³⁾ Photometrische Analyse, Lange/Vejdelek, Verlag Chemie 1980;

⁽⁴⁾ Colorimetric Chemical Analytical Methods, 9th Edition, London.

Tabella 4.1 Metodiche analitiche utilizzate

- pH

Il pH è stato misurato mediante pHmetro Cyberscan pH1100 (Eutech Instruments) dotato di sonda Hamilton. Il pH-metro è stato tarato all'inizio di ciascun esperimento; ogni 15 giorni è stato verificato il suo corretto funzionamento, misurando il pH di soluzioni standard a pH 4 e 7.

- SOLIDI TOTALI (ST)

Dopo una agitazione manuale, si versano circa 5 g di digestato in una capsula in porcellana, pesandone la quantità di versata su una bilancia analitica con risoluzione di 0,1g. Il campione è lasciato in stufa a 105°C per 24 ore. Dopo di che viene lasciato raffreddare brevemente, prima di essere posto in un essiccatore per circa 30 minuti, al fine di completare il raffreddamento in atmosfera secca; infine si pesa il campione, determinando la massa del residuo rimanente dopo l'essiccamento in stufa. Il contenuto in solidi totali e l'umidità sono ricavabili come percentuali in peso dalle seguenti formule:

$$ST(\%) = \frac{P^{105^\circ}}{P^{umido}} * 100 \qquad U(\%) = 100 - ST(\%)$$

- SOLIDI VOLATILI (SV)

Dopo aver determinato il contenuto in solidi totali, si mette il campione in muffola a 550°C per 2 ore, dopodichè lo si fa raffreddare di nuovo nell'essiccatore e se ne pesano le ceneri (o solidi fissi) rimanenti, ottenendo per differenza i solidi volatili. I solidi volatili sono normalmente espressi in percentuale rispetto al peso dei solidi totali dalla seguente formula:

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

- CHEMICAL OXYGEN DEMAND (COD)

La determinazione del COD è stata effettuata tramite il kit in fiale dell'AcquaLytic con analisi al fotometro AquaLytic MultiDirect. Tale analisi su un metodo standard basato sul metodo del

Bicromato/ H_2SO_4 , come descritto dal Procedimento unitario tedesco per l'analisi delle acque, delle acque di scarico e della melma.

Come controllo è stato utilizzato il seguente metodo al bicromato descritto dall'IRSA per campioni acquosi contenenti concentrazioni di cloruri ≤ 1000 mg/L.

Il metodo prevede l'ossidazione delle sostanze organiche ed inorganiche, presenti in un campione d'acqua, mediante una soluzione di dicromato di potassio in presenza di acido solforico concentrato e di solfato di argento, come catalizzatore dell'ossidazione. L'eccesso di dicromato viene titolato con una soluzione di solfato di ammonio e ferro (II).

La concentrazione delle sostanze organiche ed inorganiche ossidabili, nelle condizioni del metodo, è proporzionale alla quantità di dicromato di potassio consumato. L'impiego del solfato di argento, come catalizzatore, consente di rendere più alta la resa della reazione di ossidazione.

Un errore in difetto nella determinazione del COD potrebbe essere causato dalla volatilizzazione di alcune sostanze organiche. Tali perdite possono essere comunque ridotte.

I cloruri interferiscono positivamente in quanto vengono ossidati dal dicromato (1 mg di Cl corrisponde a 0,226 mg di COD). Tale interferenza, a concentrazioni di cloruri inferiori a 1000 mg/L e comunque in presenza di un rapporto in peso COD/cloruro $>0,1$, viene praticamente eliminata aggiungendo solfato di mercurio (II) nel rapporto in peso $HgSO_4/Cl=10$.

Dal campione posto in agitazione con ancoretta magnetica, si prelevano 2 ml con una pipetta a doppia tacca e si versano in un matraccio da 100 ml, portando a volume con acqua distillata.

Dopo aver miscelato la soluzione per 10 minuti sull'agitatore magnetico, se ne prendono 10 ml e si mettono nell'apposito pallone da 200 ml con collo smerigliato, aggiungendovi 10 ml di acqua distillata, una puntina di solfato di mercurio ($HgSO_4$), una quantità leggermente maggiore di solfato d'argento ($AgSO_4$), 4-5 sferette di vetro da ebollizione e 10 ml di dicromato di potassio (K_2CrO_7) 0,25 N. Si collega il pallone alla colonna refrigerante e si apre la circolazione dell'acqua per evitare eventuali perdite di sostanze volatili. Si versano quindi, molto lentamente, 30 ml di acido solforico (H_2SO_4) concentrato, si porta ad ebollizione e dopo 2 ore si spegne l'apparecchiatura.

Si aspettano 25 minuti, poi si versano 40 ml di acqua distillata, si tappa il pallone e lo si lascia raffreddare.

Parallelamente si prepara il bianco freddo, costituito da soli 60 ml di acqua distillata, 10 ml di K_2CrO_7 e 30 ml di H_2SO_4 , ed il bianco caldo, costituito da 20 ml di acqua distillata, 10 ml di K_2CrO_7 , 30 ml di H_2SO_4 , stesse quantità di sali utilizzate per i campioni. Quest'ultimo va inserito nell'apparecchiatura per l'ebollizione insieme ai campioni.

Il bianco freddo serve per controllare la normalità del titolante poiché molto volatile.

Quando il campione è freddo, vi si versano 4 gocce di ferroina e si titola l'eccesso di dicromato con la soluzione di solfato di ammonio e ferro (II) 0,25 N fino a viraggio del colore da verdeblu a bruno-rosso.

Possiamo quindi calcolarci la Normalità del titolante ed il COD dalle formule:

$$N = \frac{0,25 * 10}{V_{bf}} \qquad mgCOD/L = \frac{(V_{bc} - V_{tit}) * N * 8000}{V_{camp}}$$

Essendo :

Vbf = ml titolante usati per il bianco freddo;

Vbc = ml titolante usati per il bianco caldo;

Vcamp = ml di campione prelevati.

La procedura descritta è stata modificata dall'originale, che prevedeva il prelievo di 20 ml di campione da inserire direttamente nel pallone da 200 ml, perché la titolazione con i reagenti usati è idonea per concentrazioni inferiori ai 500 mg COD/L. Quando si prevedono concentrazioni superiori a tale limite, si procede con opportune diluizioni, di cui poi si tiene conto nella formula finale.

- AZOTO TOTALE

La determinazione dell'azoto totale è stata effettuata tramite il kit in fiale dell'AcquaLytic con analisi al fotometro AquaLytic MultiDirect. Tale analisi si basa sul metodo standard dell'estrazione del persolfato, come descritto in Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater.

Come controllo è stato utilizzato il seguente metodo al reattivo di Nessler descritto dall'IRSA

Si pesano circa 2 g di campione, lo si mette nel provettone apposito con un po' d'acqua distillata, si aggiungono 25 ml di acido solforico concentrato e 0,5 g di catalizzatore. Si inseriscono i provettoni nel digestore per 3 ore; questo esegue 2 rampe di lavoro della durata di un' ora e mezza ciascuna, alla temperatura di 290°C e 370°C, dopodiché si lascia raffreddare il campione.

Nel digestore va inserito anche un bianco preparato con un po' d'acqua distillata e 25 ml di acido (se nel campione se ne mettono di meno, anche nel bianco dovrà esserci la stessa quantità) in modo da ottenere un volume di liquido nel provettone, pari a quello dei campioni precedentemente descritti.

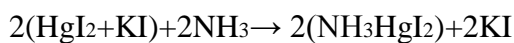
La sostanza organica mineralizzata viene trasformata in ammoniaca, presente in soluzione sottoforma di ione ammonio (NH₄⁺) per la forte acidificazione causata dalla soluzione digerente.

Quando il campione è freddo, si aggiunge un po' d' acqua distillata e lo si mette nel distillatore insieme ad un matraccio (o una beuta) da 200 ml contenente 50 ml di acido borico (H_2BO_3) a concentrazione 20 g/L.

Prima di avviare la distillazione, si aggiungono 13 ml di soda (NaOH) al 60% nel provettone in modo che, una volta fornito calore, l'ammoniaca evapori facilmente per la forte alcalinità creata e venga intrappolata nella soluzione di acido borico.

Quando il distillato raggiunge un volume di circa 200 ml, fermiamo la distillazione. Dal distillato raccolto, vengono prelevati 5 o 10 ml di campione, versati in un matraccio da 25 ml e si porta a volume con acqua distillata; la quantità presa dipende dalla concentrazione attesa e si calcola in modo da rientrare nel range di validità della retta di taratura. Si aggiungono 1 ml di reattivo di Nessler e 1 goccia di Sali di Seignette, si miscela bene e si lascia riposare per un quarto d'ora.

L' ammoniaca presente, reagisce con la soluzione alcalina di iodo-mercurato di potassio (reattivo di Nessler) per formare un complesso colorato secondo la reazione:



L'assorbanza del complesso colorato viene misurata alla lunghezza d'onda di 420 nm.

Il Sale di Seignette è una soluzione stabilizzante che serve ad evitare la precipitazione di eventuali ioni calcio e magnesio presenti nel liquame. Il tempo di attesa di 15 minuti, prima della lettura allo spettrofotometro, risulta sufficiente a garantire lo sviluppo completo del colore prima che inizi la flocculazione del complesso colorato $NH_2Hg_2I_3$.

Dal valore dell'assorbanza, corretto del valore del bianco, risalire alla concentrazione di azoto totale utilizzando la curva di taratura.

Nel caso sia stata eseguita una diluizione del campione, moltiplicare il risultato per il fattore di diluizione.

- AZOTO AMMONIACALE

La determinazione dell'azoto ammoniacale è stata effettuata tramite il kit in fiale dell'AcquaLytic con analisi al fotometro AquaLytic MultiDirect. Tale analisi si basa sul metodo del salicilato, come descritto in Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater.

Anche in questo caso, come metodo di controllo è stato utilizzato quello al reattivo di Nessler riportato dall'IRSA.

Per il metodo al reattivo di Nessler, si filtrano sotto vuoto i campioni (già diluiti per il COD) utilizzando un filtro a porosità pari a 0,45 m, se ne prelevano 5 ml e si versano in un matraccio da 25 ml; si porta a volume con acqua distillata, si aggiunge 1 ml di reattivo di Nessler, una goccia di Sali di Seignette, si miscela bene, si lascia riposare per 15 minuti e si legge l'assorbenza allo spettrofotometro ad una lunghezza d'onda pari a 410 nm.

- FOSFORO TOTALE

La determinazione del fosforo totale è stata effettuata tramite il kit in fiale dell'AcquaLytic con analisi al fotometro AquaLytic MultiDirect. Tale analisi si basa sul metodo del acido persolfato/ascorbico, come descritto in Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater

- POTASSIO

La determinazione del potassio è stata effettuata tramite il kit in fiale dell'AcquaLytic con analisi al fotometro AquaLytic MultiDirect. Tale analisi si basa sul metodo della torbidità del tetrafenilborato, come descritto in Photometrische Analyse .

- ALCALINITA' TOTALE

La determinazione dell'alcalinità totale è stata effettuata tramite il kit in fiale dell'AcquaLytic con analisi al fotometro AquaLytic MultiDirect. Tale analisi si basa sul metodo acido/Indicatore, come descritto in Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater.

- VFA

L'analisi quantitativa degli acidi grassi volatili acetico, propionico, butirrico, isobutirrico e valerianico presenti nei campioni è stata condotta tramite la tecnica la tecnica SPME (Solid Phase Micro Extraction) accoppiata alla gascromatografia-spettrometria di massa (GC-MS). Nella SPME una fase adsorbente, connessa ad un ago per iniezioni gascromatografiche, viene esposta nello spazio di testa di una fiala contenente VFA per un tempo adeguato. La fase adsorbente viene quindi inserita nel sistema di iniezione del gascromatografo ad alta temperatura, cosicché tutti i composti

vengano desorbiti e iniettati in colonna GC per la separazione ed il dosaggio. È stato usato un GC 3800 (Varian) dotato di autocampionatore CP8200(Varian) .

Per effettuare questa analisi i campioni di digestato prelevati dai singoli batch sono stati diluiti 1:1000 in una soluzione satura di NaCl. Ad ogni campione è stato aggiunto o-cloro fenolo come standard interno per l'analisi quantitativa.

I parametri usati per la SPME e GC sono i seguenti:

Tempo di adsorbimento della fibra nello spazio di testa della fiala: 20 minuti; desorbimento a 280° C: 15 minuti.

Come gas carrier del GC si è utilizzato elio ad un flusso costante di 1 mL/min. La colonna del gascromatografo è una Aquawax-DA (Grace) di lunghezza 30m, diametro interno di 0,25 mm e spessore di fase 0,25 µm. Il programma di temperatura per la colonna è il seguente: iniziale 80° C per 1 min seguita da un programma a 5°/min fino a 160° e da un secondo programma a 10°C/min fino alla temperatura finale di 250° tenuta per 4 minuti.

Per la rilevazione dei composti si è usato uno spettrometro di massa a trappola ionica modello Saturn 2000 (Varian) operante secondo i seguenti parametri:

Intervallo m/z di acquisizione: 30-350; ion target: 20.000 counts, tempo massimo di ionizzazione 25,000 µs. Per l'analisi quantitativa dei VFA si sono utilizzati i seguenti ioni caratteristici: m/z 43, 74, 89, 60, 60 per gli acidi acetico, propionico, isobutirrico, butirrico e valerianico rispettivamente.

- ANALISI COMPOSIZIONE GAS

Il contenuto delle gas-bags è stato analizzato in un gascromatografo CP-4900 (Varian) dotato di 2 moduli operanti in parallelo. Ciascun modulo è composto da un sistema di iniezione, una colonna cromatografica ed un rivelatore TCD (Thermal Conductivity Detector). La colonna del primo modulo è un capillare a setacci molecolari della lunghezza di 10m, quella del secondo è un capillare PPU, anch'esso lungo 10m; in entrambe le colonne l'elio è utilizzato come gas carrier ad una pressione in testa pari a 100 kPa. Le temperature di iniezione e di lavoro delle colonne sono state rispettivamente di 50°C e 80°C. L'analisi di ciascun campione ha richiesto circa 3 minuti; nel primo modulo sono stati rilevati H₂, O₂, N₂, CH₄ con tempi di ritenzione dei corrispondenti picchi di 0,67, 0,92, 1,26 e 1,71 minuti rispettivamente. Nel secondo modulo è stato rilevato il contenuto di CO₂, con tempo di ritenzione pari a 0,91 min e H₂S il cui picco esce a 1,5 min.

4.4 PROGRAMMA SPERIMENTALE

Nel primo anno, è stato allestito un laboratorio dedicato alle prove di produzione di idrogeno e metano da biomasse mediante digestione anaerobica e sono state messe a punto tutte le procedure analitiche necessarie per il monitoraggio del processo.

Sono stati quindi avviati test anaerobici con reflui suinicoli, sia in campo mesofilo che termofilo per poter investigare come la temperatura influenzi le dinamiche del processo. Per ciascun regime di temperatura applicato, sono stati imposti valori differenti del pH iniziale (6 e 7) e ne sono stati monitorati i diversi metaboliti prodotti e gli eventuali effetti sul potere ammendante del digestato, valutato in termini di contenuto in nutrienti. Dei test migliori, e nei giorni più significativi del trattamento anaerobico, sono stati prelevati campioni per eseguire lo studio delle dinamiche delle comunità microbiche mediante tecniche biomolecolari (DGGE).

E' stata poi replicata la prova che ha dato i migliori risultati in termini di produzione di metano a parità di tempo di ritenzione idraulica, modificandone alcuni parametri operativi ed aggiungendovi Sali di ferro con lo scopo di ridurre il contenuto di idrogeno solforato nel biogas prodotto, in particolare durante la metanogenesi, inducendo la precipitazione chimica di solfato ferrico.

Nel secondo anno, sono stati condotti test preliminari per la produzione di idrogeno dal liquame suino, studiando l'effetto di diversi pretrattamenti dell'inoculo, sedimentazione e "scottatura" a 100°C per 30 minuti, e del controllo del pH durante l'idrogenogenesi. Anche in questo caso è stata replicata la prova che ha dato i migliori risultati e si sono aggiunti Sali di ferro per verificare il grado di riduzione dell'idrogeno solforato prodotto durante l'idrogenogenesi.

Per quanto concerne la produzione di idrogeno da sola FORSU, sono state avviate prove con fango aerobico ed anaerobico come inoculo, sottoposti a diversi pretrattamenti. E' stato poi deciso, per motivazioni tecniche, di proseguire la sperimentazione col solo inoculo anaerobico e ne è stata testata l'influenza di diversi pretrattamenti (due diversi metodi di sedimentazione e pretrattamento termico), della temperatura e del pH iniziale.

Date le scarse rese specifiche del liquame, abbiamo voluto investigare la possibilità e la potenzialità della produzione di idrogeno e metano da codigestione di liquami suinicoli e FORSU. Il liquame suinicolo, infatti, sebbene abbia delle caratteristiche chimico-analitiche che lo rendono prontamente convertibile in metano, è da considerarsi un "substrato povero" dal punto di vista energetico. Per migliorare la resa globale del processo, allora, ne abbiamo studiato la codigestione con la FORSU, materiale complesso e fortemente eterogeneo, ma con un elevato potere calorifico.

Nel terzo anno sono stati avviati test in semi-continuo per verificare le rese in metano del liquame suinicolo e le efficienze di abbattimento dell'H₂S ottenute con l'aggiunta di Sali di ferro, sia in campo mesofilo che termofilo; tale sperimentazione è durata circa tre mesi, durante i quali sono stati variati il carico organico ed i tempi di ritenzione idraulica.

I risultati delle prove sono serviti per effettuare un dimensionamento di massima del digestore e della cella installabile presso la porcilaia da cui sono stati presi i reflui. Tramite tale dimensionamento, è stato possibile fare un bilancio energetico delle diverse soluzioni testate per poterne valutare la più conveniente.

5 STUDIO DELLA DIGESTIONE ANAEROBICA CONVENZIONALE DA LIQUAMI SUINICOLI IN REATTORI TIPO BATCH

Le prove di digestione anaerobica sono state condotte su una batteria di reattori di tipo batch, in duplicato. Obiettivo di questa fase sperimentale è stato lo studio dell'influenza della temperatura e del valore iniziale di pH sulla qualità e quantità di biogas prodotto, da digestione anaerobica di liquame suinicolo. In particolare, le prove sono state condotte in 3 regimi termici: mesofila (35°C), termofilia (55°C) ed ipertemofilia (65°C e 75°C); per ciascuno sono stati poi imposti due differenti valori del pH iniziale (6 e 7). Gli aggiustamenti di pH delle miscele ai valori 7,0 e 6,0 sono stati effettuati tramite aggiunta di HCl o NaOH 1M. In un test si è voluto investigare l'effetto della variazione della temperatura tra idrogenogenesi e metanogenesi; a questo scopo, dopo circa 6 giorni di trattamento, la temperatura è stata aumentata di 10°C in un'ora. Per comprendere meglio il processo è stato seguito lo sviluppo dei metaboliti intermedi, ovvero gli acidi grassi volatili, e sono state parallelamente condotte analisi microbiologiche per lo studio delle dinamiche delle popolazioni microbiche al variare dei parametri operativi. Infine, sono stati analizzati il contenuto in nutrienti (azoto, fosforo e potassio) delle miscele di partenza e dei digestati ottenuti.

Il materiale avviato in digestione è costituito da una miscela di liquame suinicolo e inoculo anaerobico, in rapporto 1:1 in peso, per un volume di lavoro pari a 700 ml; la caratterizzazione dei substrati e degli inoculi utilizzati è rappresentata nella tabella 5.1 :

	pH	mg COD/l	mg TKN/l	C/N	mg N-NH ₃ /l	N-NH ₃ (% TKN)	ST (% tq)	SV (% ST)
Reflu suino	6,5	78800	1983,6	14,9	716	36,1	3,6	85,4
Inoculo	7,6	13600	1491,8	3,42	417	27,9	0,6	50,4

Tabella. 5.1 Caratterizzazione dell'inoculo e del substrato.

Avendo solo 10 batch a disposizione, le prove sono state divise in 2 esperimenti sequenziali, prevedendo, nel secondo, la ripetizione di almeno una condizione testata nel primo come controllo. Sono state quindi condotte 2 campagne sperimentali: nella prima, Esperimento A, della durata di 28 giorni sono stati allestiti 8 reattori, per testare 4 condizioni; nella seconda campagna, Esperimento B, della durata di 47 giorni, sono state testate 5 condizioni, tra cui la ripetizione della prova che ha dato i migliori risultati (T: 55°C e pH_i 7) nella fase precedente, e del test avviato a 55°C con pH iniziale 6,0, per un totale di 10 reattori. Quest'ultima condizione è stata ripetuta nel secondo

esperimento perché uno degli eudiometri si è rotto dopo circa una settimana dall'avvio della digestione.

Di seguito si riporta lo schema riassuntivo delle prove (Tabella 5.2) appena descritte:

Batch	ST (% tq)	SV (%ST)	COD (mgO ₂ /l)	TKN (mg NNH ₃ /l)	NNH ₃ (mg NNH ₃ /l)	NNH ₃ (% TKN)	C/N
A 35-7	1,5 ± 0,3	67,3 ± 0,1	39400 ± 2400	1379 ± 144	560 ± 80	39,6 ± 2,4	10,8 ± 0,5
A 55-7	2,3 ± 1,1	64 ± 2,5	36200 ± 1100	1647 ± 124	632,5 ± 7,5	38,3 ± 2,4	8,3 ± 0,9
A 55-6	3,7	59,7	54000	2265	720	31,8	8,9
A 75-7	2,9 ± 1,7	63,6 ± 5,5	45050 ± 1000	1935 ± 82	572	28,5	8,7 ± 0,4
B 35-6	3,0 ± 0,2	50,7 ± 0,3	33975 ± 2275	1085 ± 255	470 ± 75	36,4 ± 2,9	12,2 ± 2,1
B 55-6	3,7 ± 1,2	50,8 ± 2,4	45950 ± 10850	1430 ± 20	457,5 ± 47,5	25,5 ± 1,5	11,6 ± 2,2
B 55-7	3,0 ± 0,8	45,3 ± 0,4	30350 ± 4200	1000 ± 90	495 ± 10	41,1 ± 2,9	11,3 ± 0,6
B 55/65-7*	2,6 ± 0,7	49,3 ± 0,7	34050 ± 8300	1005 ± 285	525 ± 10	53,6 ± 20,1	12,9 ± 0,6
B 65-7	2,85 ± 0,85	56,35 ± 1,85	43750 ± 3650	955 ± 45	480 ± 5	38,3 ± 0,8	14,9 ± 0,6

* Tale prova ha subito un aumento della temperatura da 55 a 65°C alla fine della fase di idrogenogenesi

Tabella 5.2 Schema delle prove.

Infine, è stata replicata la prova che ha dato i migliori risultati (pHi 7, T: 55°C) e sono stati aggiunti Sali di ferro, in concentrazione 4,4 mmol/L (compatibile con eventuale riutilizzo agronomico del digestato), per indurre la precipitazione di solfuro di ferro nelle condizioni riportate nella tabella 5.3.

Temperatura (°C)	pHi	pH Contr.	FeCl ₂
55	7	-	-
55	7	-	x
55	6	x	-
55	6	x	x

Tabella 5.3 Schema delle prove per la riduzione di idrogeno solforato

5.1 PRODUZIONE DI METANO

Nella figura 5.1 è riportato un grafico riassuntivo con la produzione di biogas per le prove dell'esperimento 1 (ovvero quello relativo alle prove "A"). Le curve di produzione per ciascuna prova sono state determinate facendo la media tra la produzione dei duplicati; nel medesimo grafico viene altresì riportata, sotto forma di barre verticali, la variazione statistica delle osservazioni sperimentali..

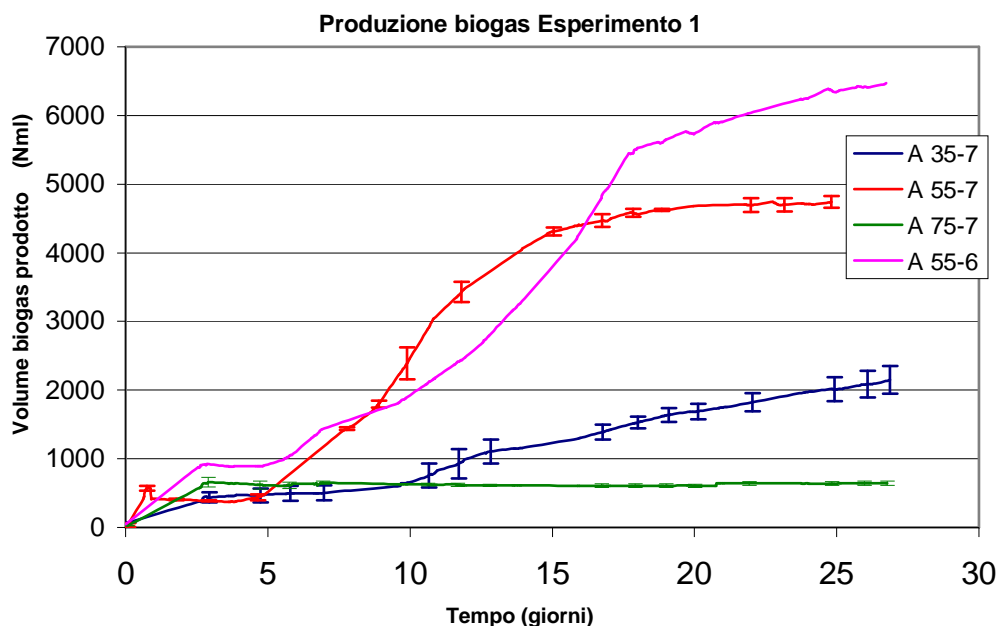


Figura 5.1 Curve di produzione di biogas per le prove A35-7, A55-7, A75-7e A55-6

Nella tabella 5.4 è riportato il volume totale di biogas prodotto nelle diverse condizioni operative delle prove comprese nel cosiddetto "Esperimento 1", misurato nel giorno nel quale la produzione si è arrestata (indicato come giorno di fine produzione nella tabella)

Prove	Volume di biogas prodotto	Giorno di fine produzione
A 35-7	2148 ± 204 Nml	27° giorno
A 55-7	4739 ± 85 Nml	25° giorno
A75-7	645 ± 71 Nml	3° giorno
A 55-6	6470 Nml	27° giorno

Tabella 5.4 Volume di biogas prodotto e durata del processo di digestione per le prove A35-7, A55-7, A75-7e A55-6

Nelle figure 5.2 e 5.3 sono riportate le curve di produzione del biogas (con le rispettive barre di errore) per le prove dell'esperimento 2 (relativo alle prove "B").

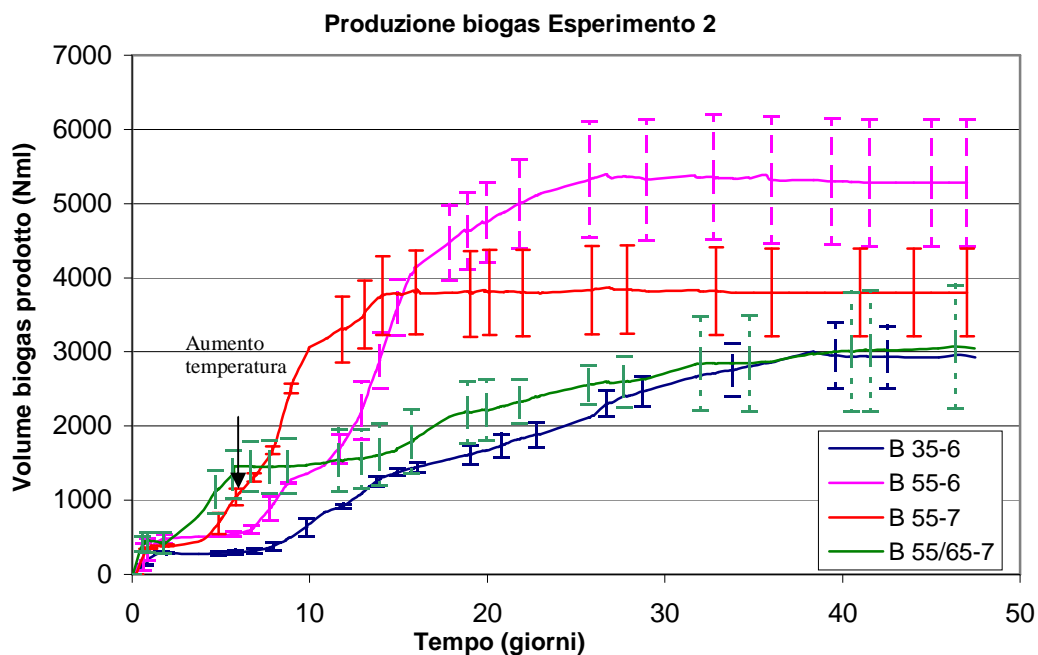


Figura 5.2 Curve di produzione di biogas per le prove B 35-6, B 55-6 B 55-7, B55/65-7

I risultati delle prove a 65°C pH 7 vengono riportati separatamente, (figura 5.3), in quanto c'è stata una differenza di comportamento sostanziale tra i due reattori: in particolare la prova B265-7 ha iniziato la metanogenesi con un ritardo di circa 15 giorni rispetto alla prova B165-7, a quasi dopo un mese dall'avvio dell'esperimento. Il volume finale di biogas prodotto al termine della prova è comunque comparabile tra le due prove.

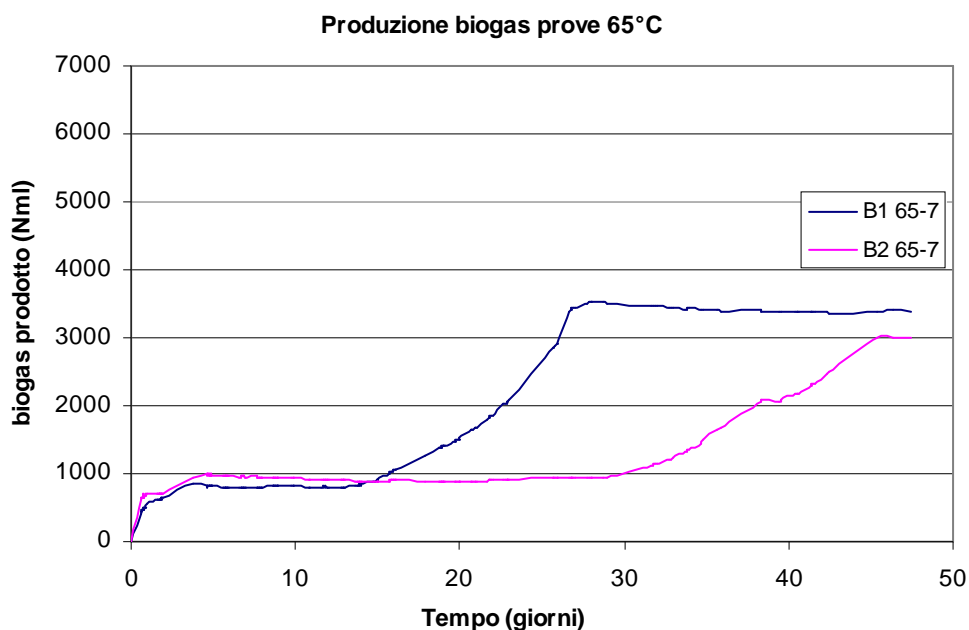


Figura 5.3 Curve di produzione di biogas per le prove B₁ 65-7 e B₂ 65-7

Nella tabella 5.5 è riportato il volume totale di biogas prodotto nelle diverse condizioni dell'Esperimento 2 ed il giorno nel quale è terminata la produzione di biogas.

Prove	Volume di biogas prodotto	Giorno di fine produzione
B 35-6	2962 ± 434 Nml	46° giorno
B 55-6	5391 ± 811 Nml	28° giorno
B 55-7	3870 ± 593 Nml	23° giorno
B 55/65 -7	3070 ± 835 Nml	46° giorno
B₁ 65-7	3540 Nml	28° giorno
B₂ 65-7	3010 Nml	46° giorno

Tabella 5.5 Volume di biogas prodotto e durata del processo di digestione per le prove B 35-6, B 55-6 B 55-7, B55/65-7, B₁65-7 e B₂65-7

Negli istogrammi di figure. 5.4 - 5.5 - 5.6 - 5.7 è riportata la composizione percentuale del biogas nel tempo, per le diverse condizioni dell'Esperimento 1. Per semplicità sono elencati solo i tre principali costituenti del biogas, ovvero il metano, l'anidride carbonica e l'idrogeno, mentre la concentrazione dell'H₂S verrà riportata separatamente. Laddove non è presente la barra di errore, il dato è frutto di una misurazione singola e non di una media tra due misurazioni. Questa situazione si è occasionalmente verificata in quanto i campionamenti dei gas sono stati effettuati sulla base della produzione giornaliera e non è sempre stato possibile campionare nello stesso giorno per le prove in duplicato.

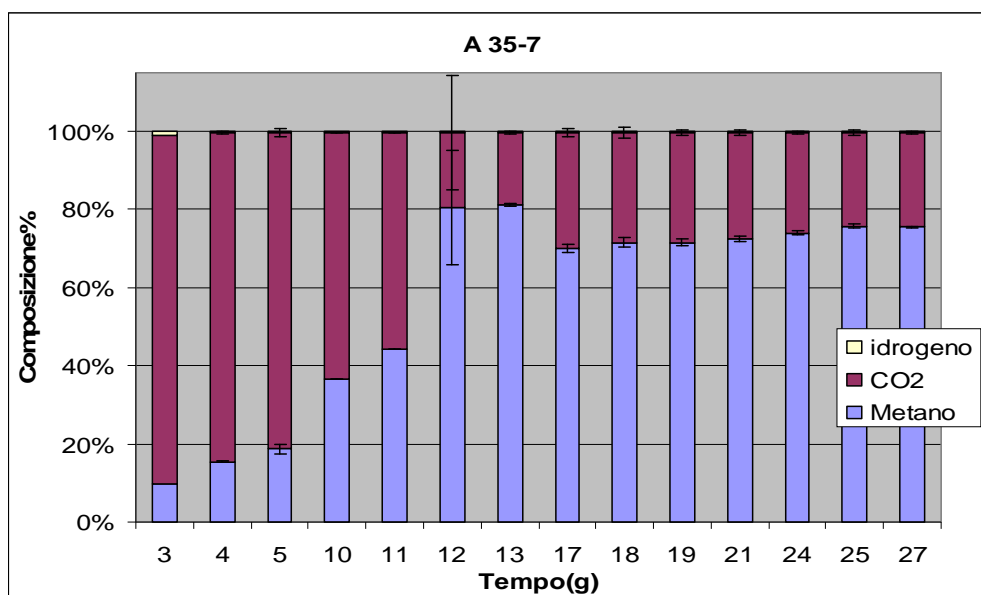


Figura 5.4 Composizione percentuale in volume del biogas per la prova A 35-7

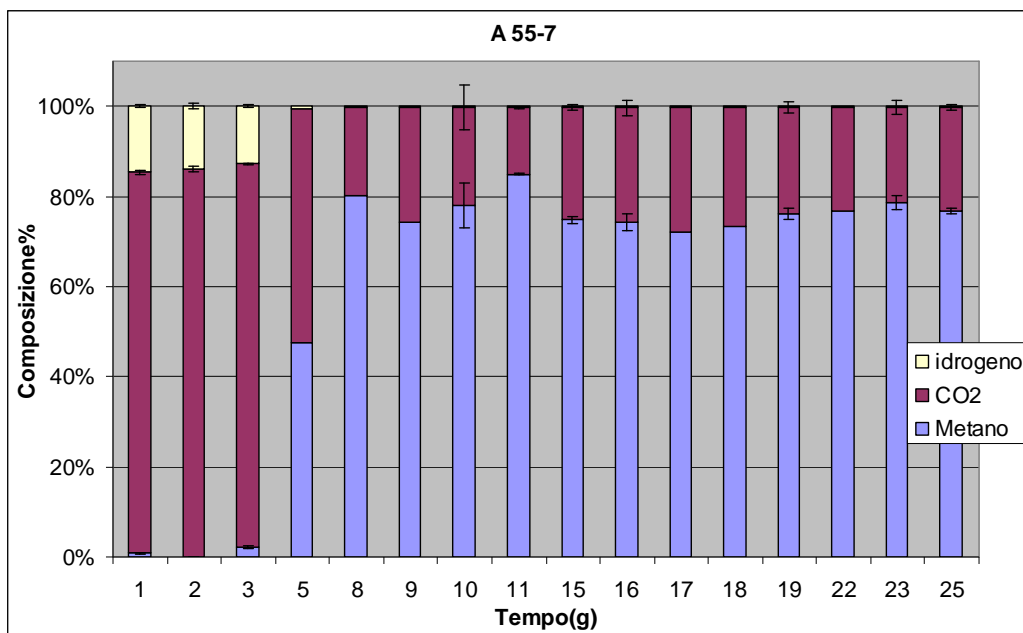


Figura 5.5 Composizione percentuale in volume del biogas per la prova A 55-7

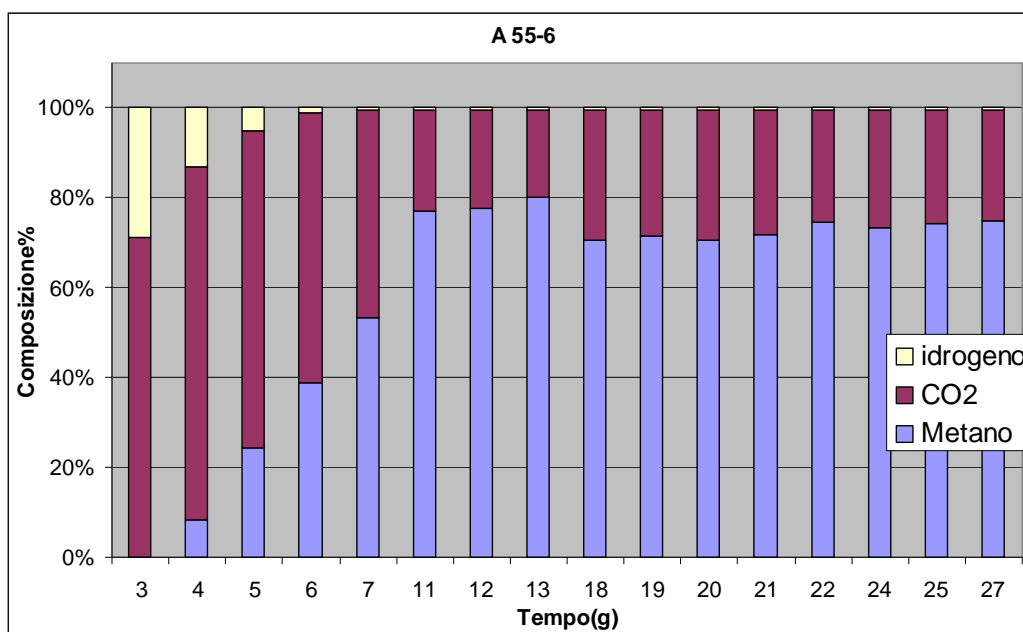


Figura 5.6 Composizione percentuale in volume del biogas per la prova A 55-6

La composizione percentuale del biogas nella prova A 75-7 viene riportata solo fino al settimo giorno poiché nei giorni successivi non si è sviluppato un volume di biogas sufficiente da permettere il campionamento.

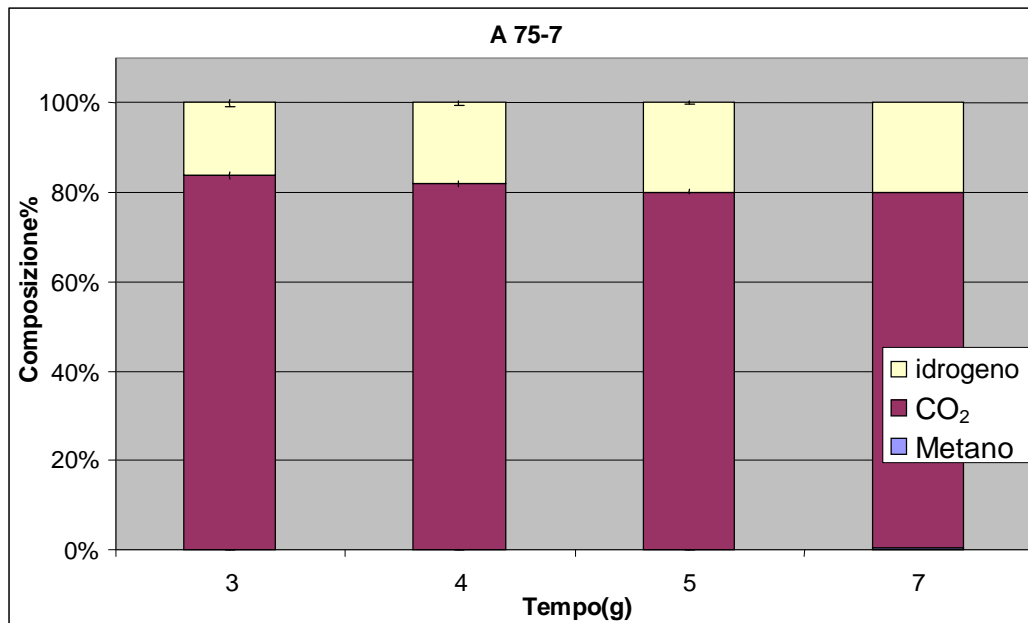


Figura 5.7 Composizione percentuale in volume del biogas per la prova A 75-7

Le composizioni percentuali del biogas nel tempo per le diverse condizioni del secondo set di prove (B) sono riportate nei seguenti istogrammi (Figure 5.8 a 5.13).

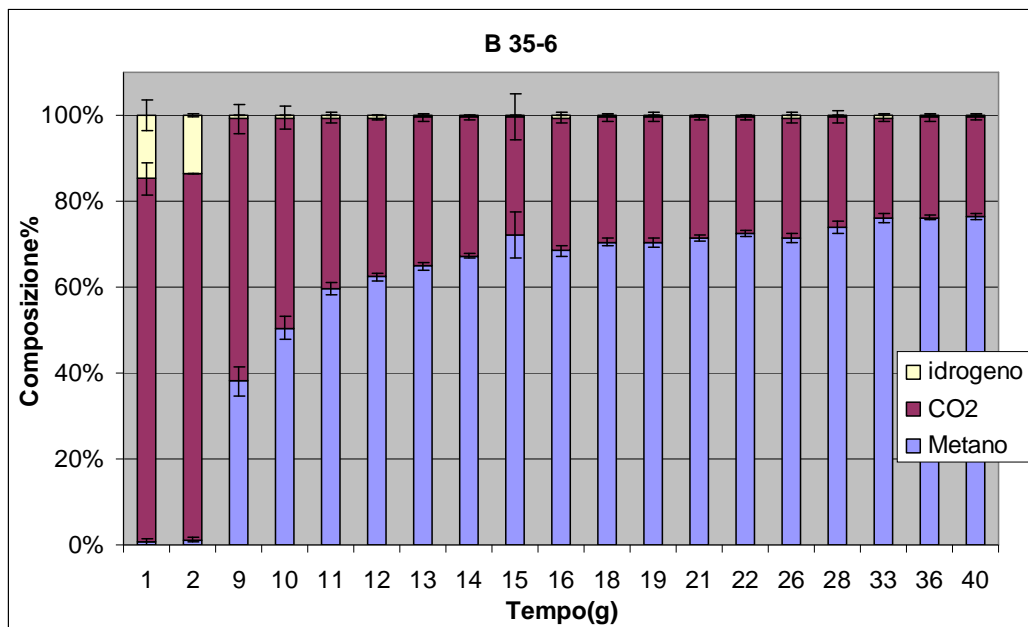


Figura 5.8 Composizione percentuale in volume del biogas per la prova B 35-6

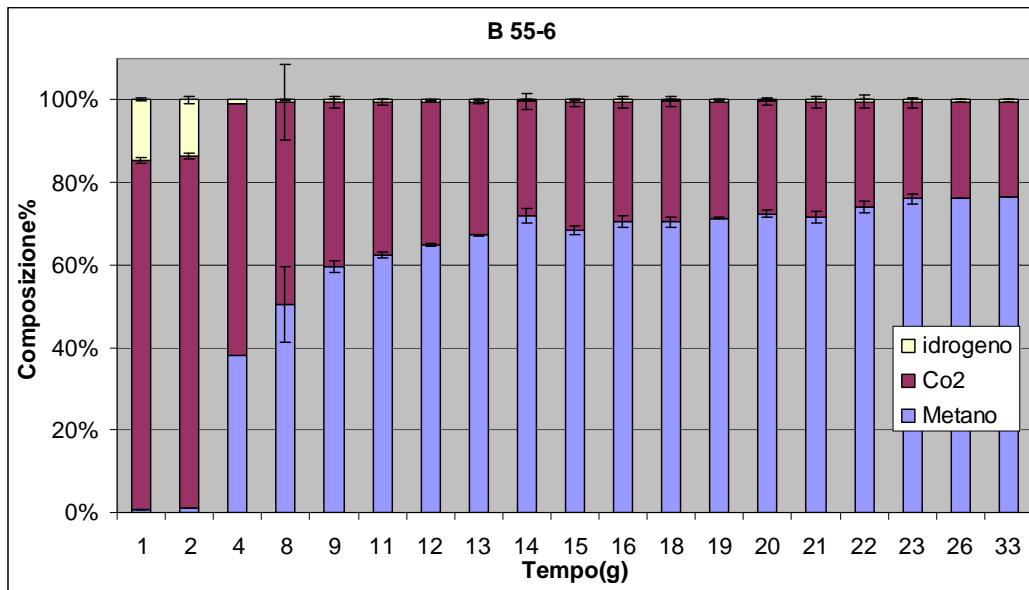


Figura 5.9 Composizione percentuale in volume del biogas per la prova B 55-6

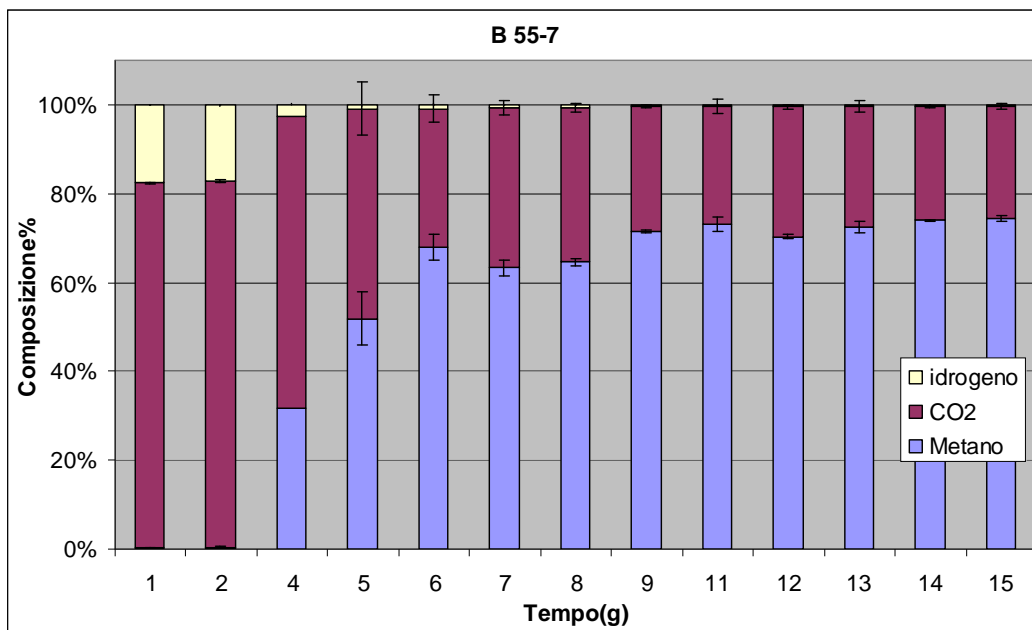


Figura 5.10 Composizione percentuale in volume del biogas per la prova B 55-7

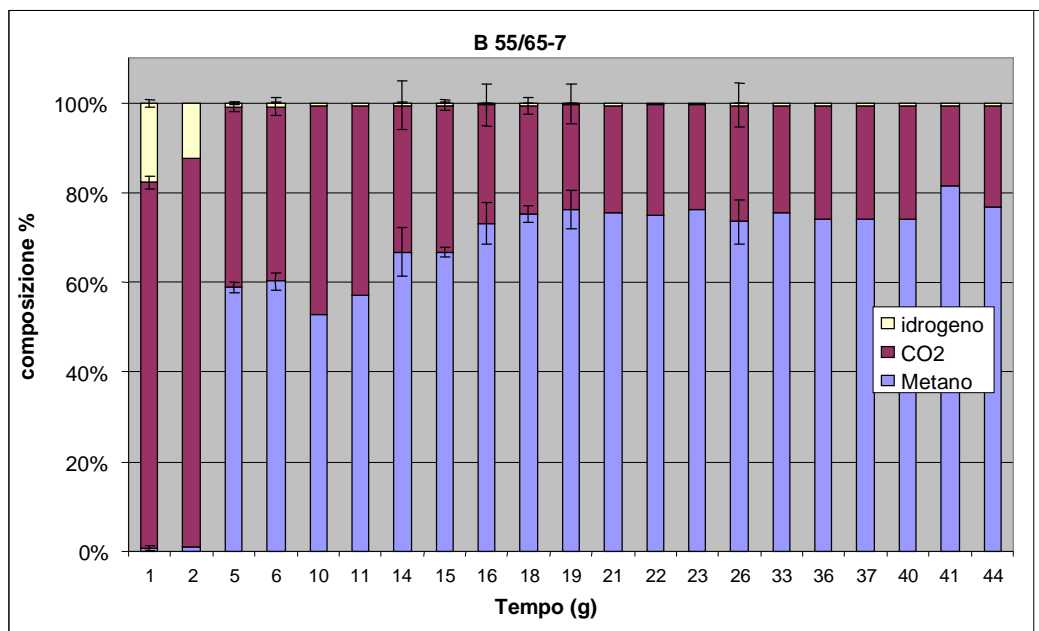


Figura 5.11 Composizione percentuale in volume del biogas per la prova B 55/65-7

Le composizioni del biogas delle prove a 65°C, come detto precedentemente, vengono riportate separatamente (Figure 5.12 e 5.13).

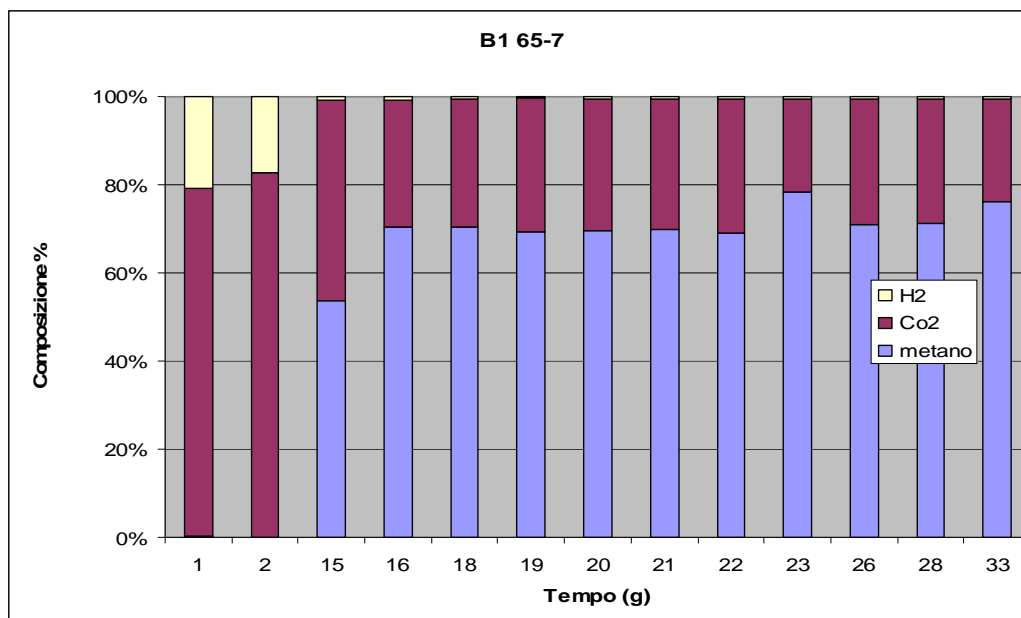


Figura 5.12 Composizione percentuale in volume del biogas per la prova B1 65-7

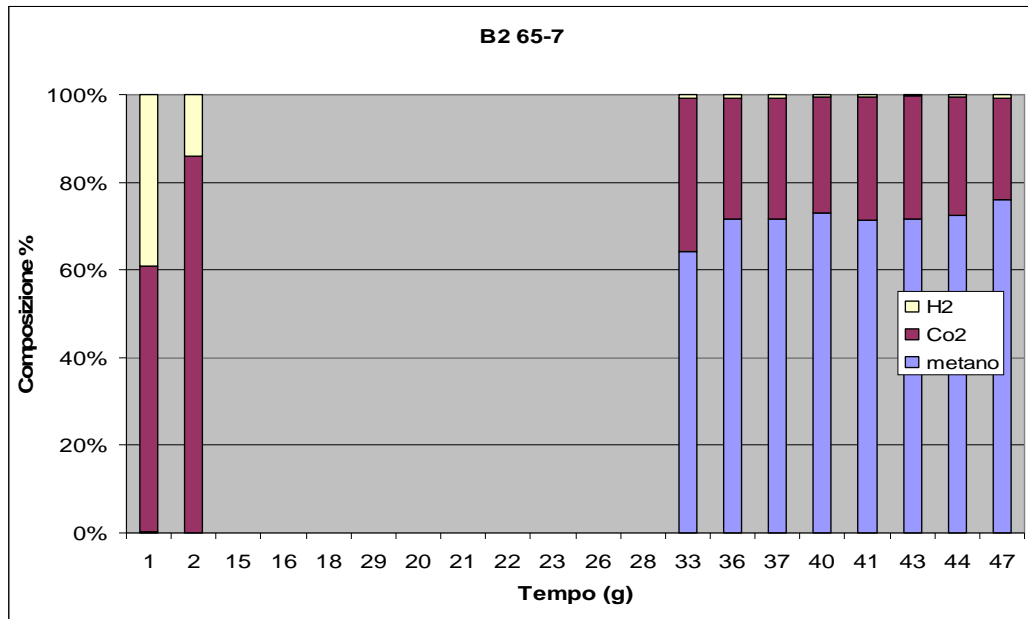


Figura 5.13 Composizione percentuale in volume del biogas per la prova B2 65-7

Il diverso comportamento delle due prove condotte a 65°C lo si è riscontrato anche nell'andamento del pH, come mostrato in figura 5.14.

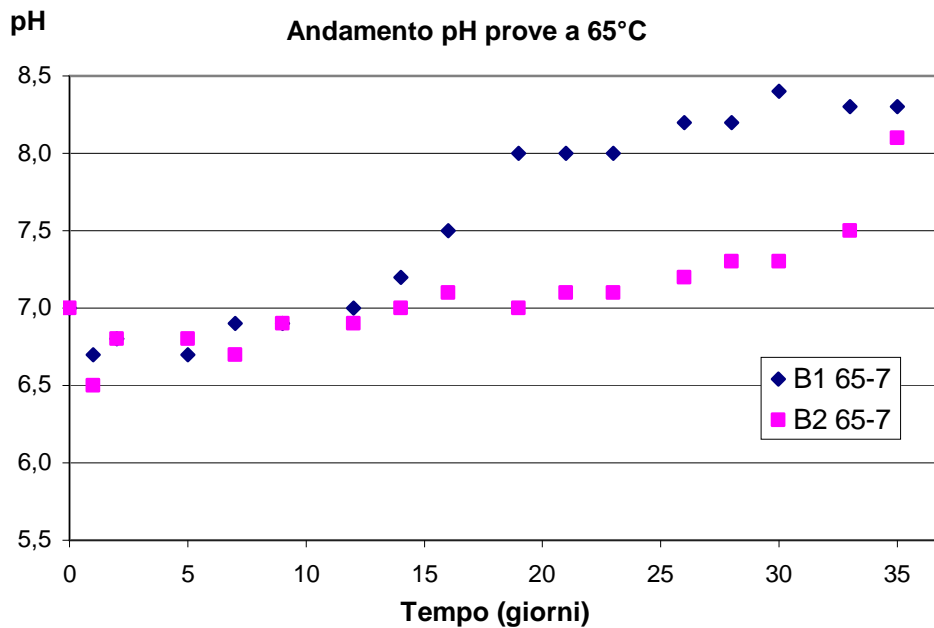


Figura 5.14 Andamento del pH per le prove B1 65-7 e B2 65-7

La valutazione delle caratteristiche qualitative del biogas prodotto ha riguardato anche l'analisi dell' H_2S , composto presente in tracce che ne complica l'impiego nelle celle a combustibile a carbonati fusi (MCFC). Di seguito sono riportati gli andamenti della produzione di tale composto

nel tempo, nelle varie condizioni analizzate (Figure 5.15 e 5.16). Anche in questo caso i risultati delle prove a 65°C dell'esperimento 2 vengono trattate separatamente (Figura 5.17).

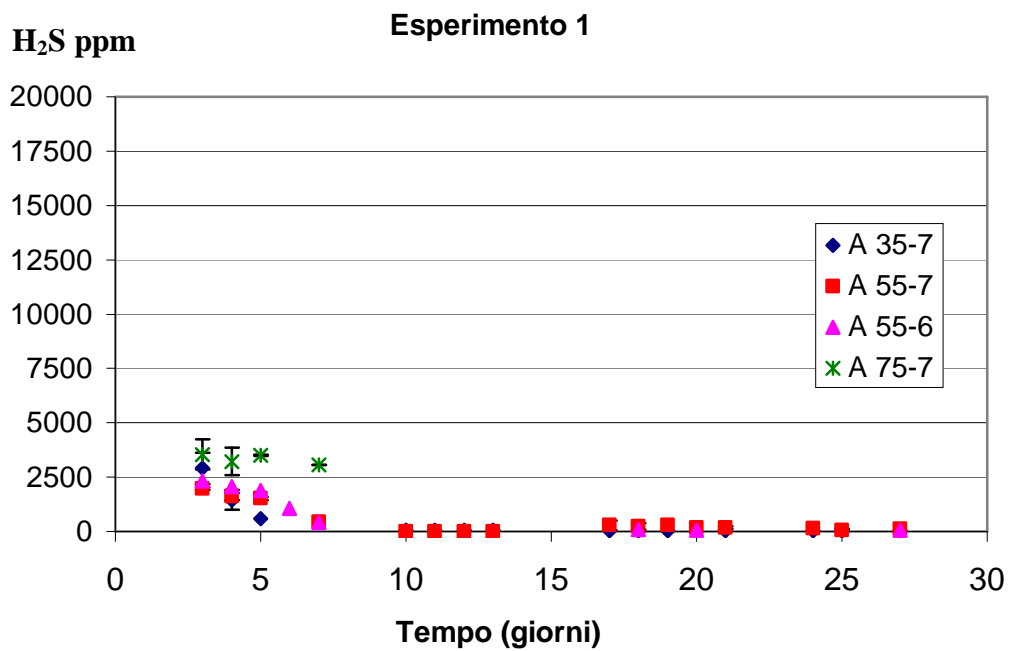


Figura 5.15 Concentrazioni di idrogeno solforato nelle prove A35-7, A55-7, A55-6 e A75-7

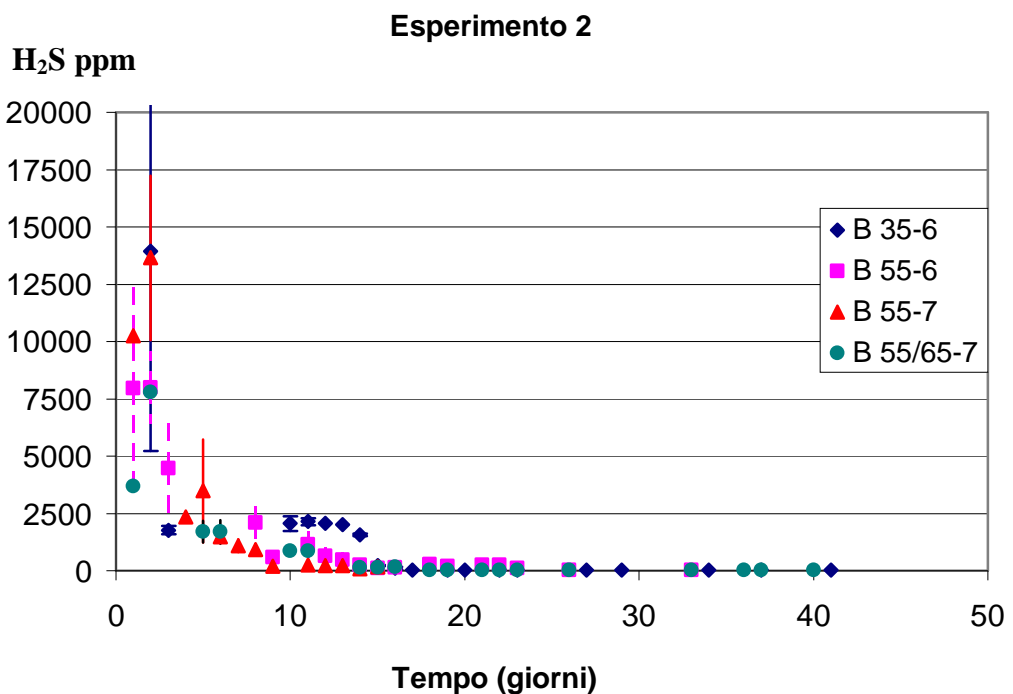


Figura 5.16 Concentrazioni di idrogeno solforato nelle prove B 35-6, B 55-6, B 55-7 e B55/65-7

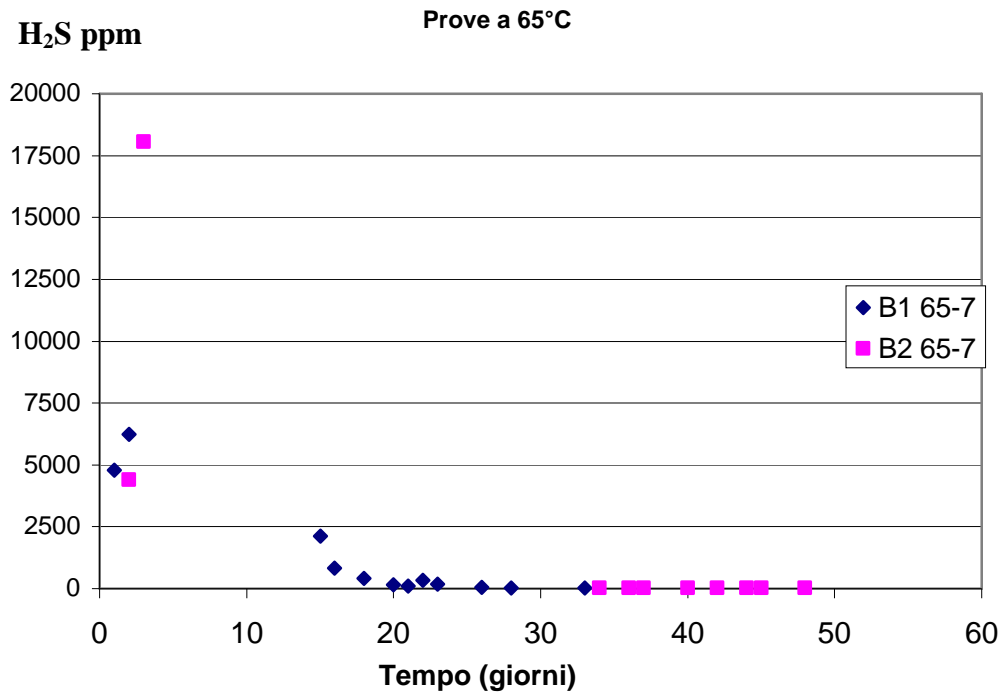


Figura 5.17 Concentrazione di idrogeno solforato per le prove B1 65-7 e B2 65-7

5.1.1 RISULTATI GENERALI E DISCUSSIONE

In questa sezione saranno discussi i risultati ottenuti, dapprima focalizzandoci sulle differenze registrate, a parità di temperatura, tra le prove avviate con valori di pH iniziali diversi; in un secondo momento saranno comparati gli effetti della temperatura per i test avviati con pH iniziale pari a 7.

La durata stabilita per l'Esperimento 1 è stata di quattro settimane; tale intervallo di tempo si è rivelato però sufficiente alla completa digestione dei substrati per le prove in regime di termofilia (A 55-7, A 55-6), ma non per quella in mesofilia: al termine della quarta settimana, infatti, la produzione di biogas non si era del tutto arrestata per la prova A 35-7, come si evince dalla figura 5.1 e dal valore del rapporto VFA/Alk della prova A 35-7 (Tabella 5.6), che indica chiaramente che la fermentazione era ancora in atto. Sulla base di tali risultati è stato deciso, per il successivo set di prove, di non fissarne preventivamente la durata, ma di aspettare che in tutti i batch fosse cessata la produzione di biogas, prima di dismettere i reattori. Tale condizione si è infatti verificata successivamente alle quattro settimane e precisamente ad oltre 45 giorni dall'avvio, per le prove B 35-6, B 55/65-7 e B2 65-7, come mostrato nella figura 5.2.

Esp. 1	VFA/Alk	VFA/Alk	VFA/Alk
Prova	giorno 1	giorno 3	giorno 26
A35-7	0,8	2,0	0,7
A55-7	1,1	2,7	0,1
A75-7	1,0	4,0	4,1
A55-6	0,9	2,0	0,2

Tabella. 5.6 Valori del rapporto VFA/Alk delle prove dell'esperimento 1

Esp. 2	VFA/Alk	VFA/Alk
Prova	giorno 1	giorno 33
B 35-6	0,6	0,3
B 55-6	0,9	0,3
B 55-7	1,0	0,2
B 55/65-7	1,3	1,5
B ₁ 65-7	1,7	2,5
B ₂ 65-7	1,5	6,9

Tabella. 5.7 Valori del rapporto VFA/Alk delle prove dell'esperimento 2

Gli elevati valori assunti dal rapporto VFA/Alk nei giorni di dimissione dai test condotti in ipertermofilia, suggeriscono un'avvenuta inibizione (Tabella 5.7).

In tutte le prove, escluse quelle soggette ad inibizione, si è raggiunta una percentuale di abbattimento della sostanza organica variabile tra il 40 ed il 60%, valori più comunemente raggiunti nei processi di digestione anaerobica (Mata–Alvarez 2003).

Come si può notare dalle tabelle 5.8 e 5.9, e come atteso in base a lavori di letteratura (Speece 1996, Mata–Alvarez 2003, Piccinini e Centemero 2007), le concentrazioni di azoto, potassio e fosfati determinate al termine del processo non differiscono sostanzialmente da quelle riscontrate all'avvio delle prove: il consumo di nutrienti durante la digestione anaerobica è minimo a causa della ridotta sintesi di nuova biomassa microbica. Il contenuto in nutrienti del digestato è stato analizzato allo scopo di caratterizzare il digestato in vista di un suo utilizzo agronomico come ammendante, tuttavia, sarebbe più significativo determinare il contenuto in nutrienti dei due sottoprodotti (la frazione solida del digestato e l'effluente liquido) previa separazione. Il contenuto di azoto totale rimane sostanzialmente invariato durante la prova, ma cambia la forma in cui è presente: raddoppia la concentrazione di azoto in forma ammoniacale, indice di avvenuta degradazione ed è pertanto un dato utile per l'utilizzazione del digestato in quanto è una forma maggiormente assimilabile dalle piante.

	Concentrazione iniziale								
	N		N-NH ₄ ⁺		NNH ₄ ⁺	P		K	
	mgTKN/l	Δ	mg N-NH ₄ ⁺ /l	Δ	%TKN	mg PO ₄ ⁼ /l	Δ	mg K ⁺ /l	Δ
A 35-7	1544	309	550	90	36	605	-125	615	-105
A 55-7	1647	124	633	8	38	698	-282	440	-60
A 75-7	1935	82	573	3	30	673	118	450	150
B 35-6	1085	255	470	75	43	275	-2	730	80
B 55-6	1473	-78	458	-48	31	614	-145	875	5
B 55-7	1000	-90	495	-10	50	563	-263	920	100
B 55/65-7	1005	285	525	-10	52	605	127	830	90
B65-7	955	-45	480	5	50	478	-9	730	20

Tabella 5.8 Valori dei nutrienti nell'ingestato

	Concentrazione finale								
	N		N-NH ₄ ⁺		NNH ₄ ⁺	P		K	
	mgTKN/l	Δ	mg N-NH ₄ ⁺ /l	Δ	%TKN	mg PO ₄ ⁼ /l	Δ	mg K ⁺ /l	Δ
A 35-7	1276	247	1018	-73	80	182	-	950	-150
A 55-7	1379	-144	1135	-60	82	183	-	1185	-15
A 75-7	1812	206			0	272	20	890	50
B 35-6	1085	28	793	-78	73	380	25	965	-15
B 55-6	1430	-20	1120	-160	78	518	43	1015	95
B 55-7	1000	-30	873	-173	87	500	-	845	85
B 55/65-7	1005	-38	935	5	93	463	-	1045	55
B65-7	955	-18	818	-103	86	548	-8	940	40

Tabella 5.9 Valori dei nutrienti nel digestato

Di seguito (da figura 5.18 a figura 5.24) vengono riportati i risultati ottenuti in termini di: produzione di idrogeno, metano ed idrogeno solforato; andamento del pH; sviluppo/consumo di degli acidi grassi volatili totali, dell'acido acetico, dell'acido butirrico, dell'acido iso-buirrico, dell'acido propionico e dell'acido valerianico nelle prove condotte in mesofila a pHi 6 e 7.

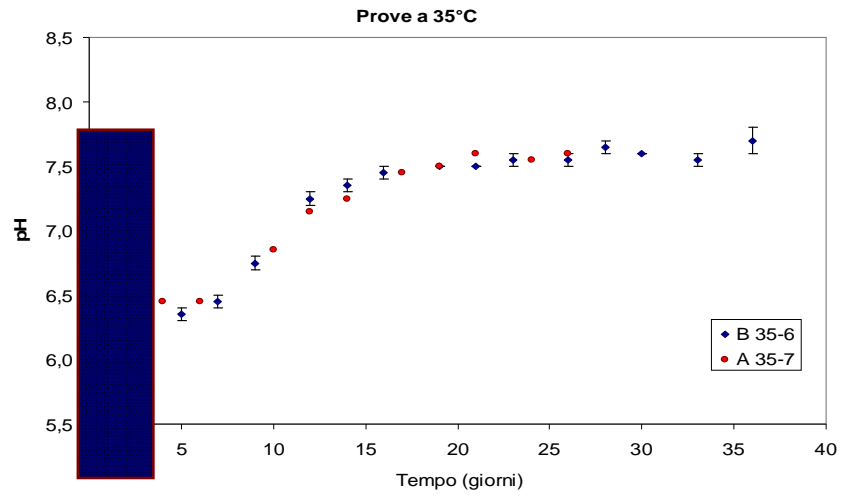


Figura 5.18 Andamento del pH nelle prove B 35-6 e A 35-7

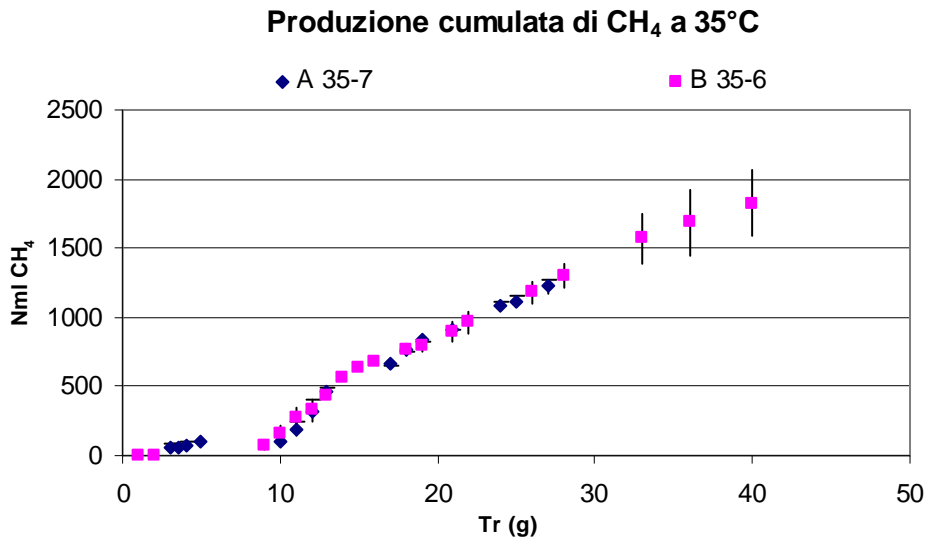


Figura 5.19 Produzione cumulata di metano nelle prove B 35-6 e A 35-7

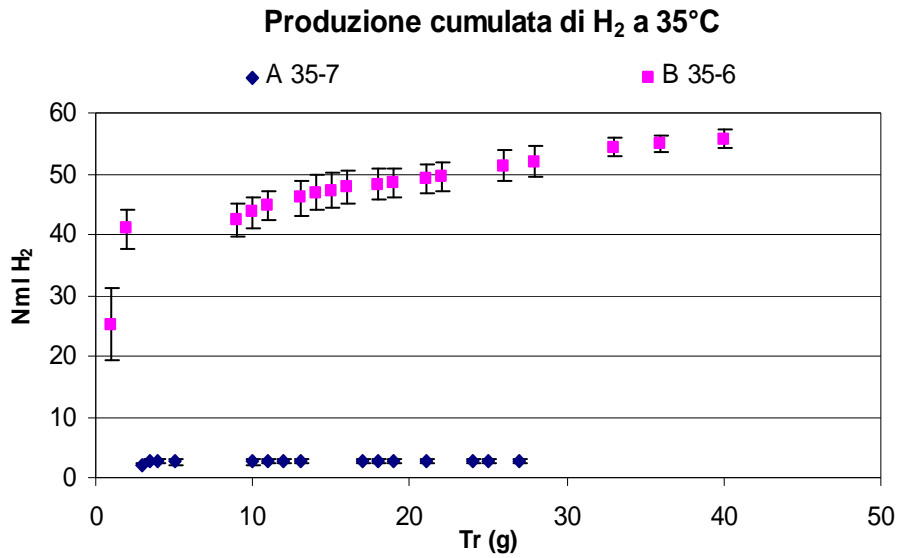


Figura 5.20 Produzione cumulata di idrogeno nelle prove B 35-6 e A 35-7

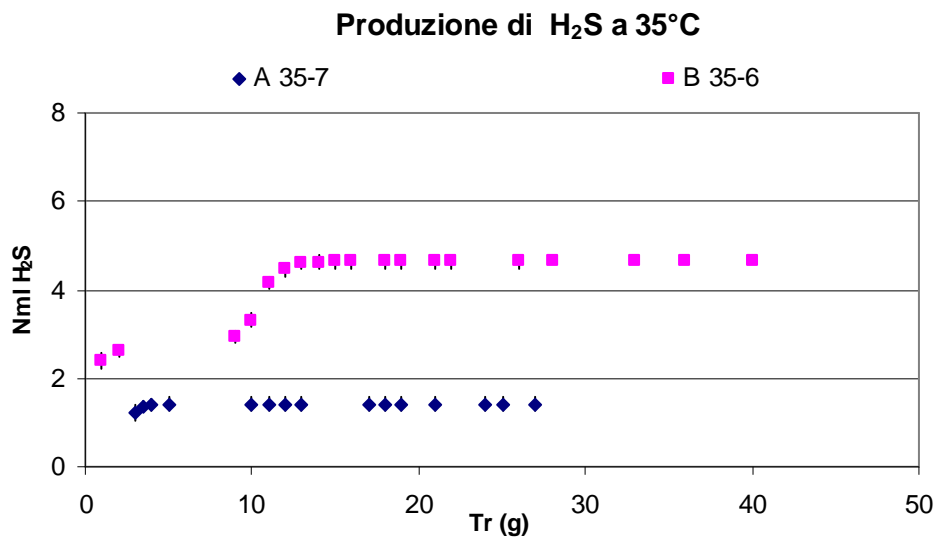


Figura 5.21 Produzione cumulata di idrogeno solforato nelle prove B 35-6 e A 35-7

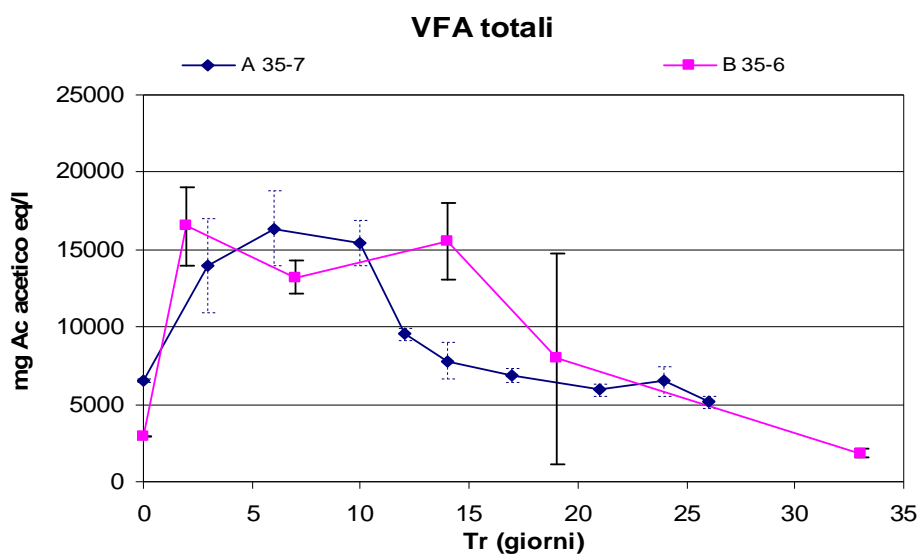


Figura 5.22 Sviluppo dei TVFA nelle prove B 35-6 e A 35-7

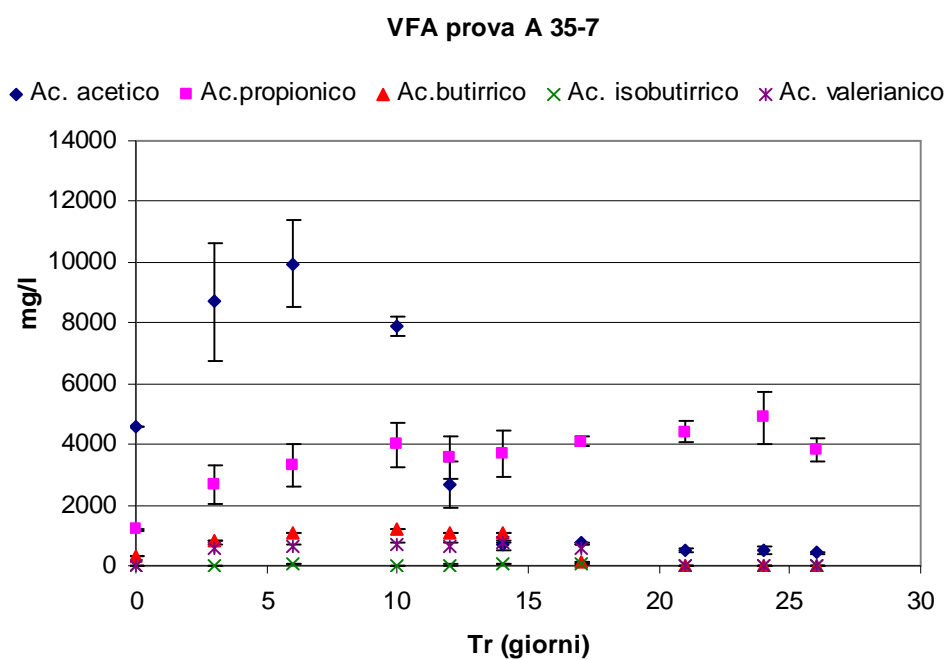


Figura 5.23 Sviluppo dei VFA nelle prove A 35-7

VFA prova B 35-6

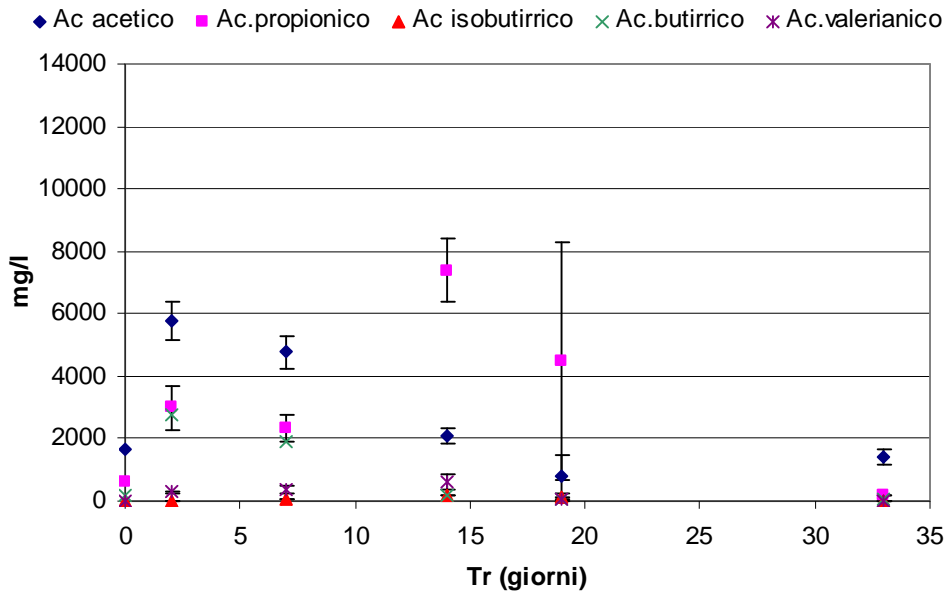


Figura 5.24 Sviluppo dei VFA nelle prove B 35-6

Per quanto concerne la produzione di CH_4 in condizioni mesofile (35°C), non si evidenziano differenze sostanziali al variare del valore di pH_i , né in termini quantitativi né qualitativi; in entrambi i casi infatti si producono volumi di CH_4 intorno ad 1,8 L e concentrazioni superiori al 75%, tale analogia fra le due prove si verifica anche per i VFA totali.

Le condizioni di mesofila a pH_i 6, sembrano favorire la produzione di H_2 ed H_2S ; le quantità in gioco sono piuttosto modeste (58 Nml H_2 e 4,5 Nml H_2S), ma i picchi di concentrazione raggiunti sono ben diversi per le due prove: nel caso di pH_i 6, le concentrazioni massime rilevate sono state superiori all'1% per l' H_2S ed hanno sfiorato il 15% per l' H_2 , mentre nel caso delle prove a pH_i 7, i rispettivi valori sono stati pari allo 0,3% ed 1%. La maggior produzione di H_2S si è verificata in corrispondenza di quella dell' H_2 e dell'accumulo di acido propionico in soluzione (circa 7,5 g $\text{CH}_3\text{COOHeq/L}$ intorno al 14° giorno per le prove a pH_i 6, e circa 5 g $\text{CH}_3\text{COOHeq/L}$ intorno al 24° giorno per quelle a pH_i 7). Tale risultato concorda con quanto già trovato in letteratura, ovvero che i solfato-riduttori hanno un'elevata affinità per H_2 e propinato, maggiore rispetto a quella che presentano nei confronti degli altri composti organici donatori di elettroni (Oude Elferink et al. 1994, Laanbroek et al. 1984).

Le principali differenze riscontrate nella fase iniziale della digestione in termini di composizione del biogas, andamento del pH , e abbondanza relativa delle diverse specie di VFA prodotti fino al raggiungimento della metanogenesi stabile, corrispondono, da un punto di vista microbiologico, ad una maggior specializzazione tra gli eubatteri dovuta al pH e ad una maggior dinamicità delle comunità (dovuta alle variazioni delle condizioni ambientali). Per quanto riguarda gli archeobatteri,

invece, non si riscontrano grandi differenze tra le due prove, risultato coerente con le produzioni di CH₄ ottenute.

Di seguito (Figura 5.25 a 5.31) vengono riportati i risultati ottenuti in termini di produzione di idrogeno, metano ed idrogeno solforato, andamento del pH e sviluppo/consumo di degli acidi grassi volatili nelle prove condotte a 55°C e con pHi 6 e 7.

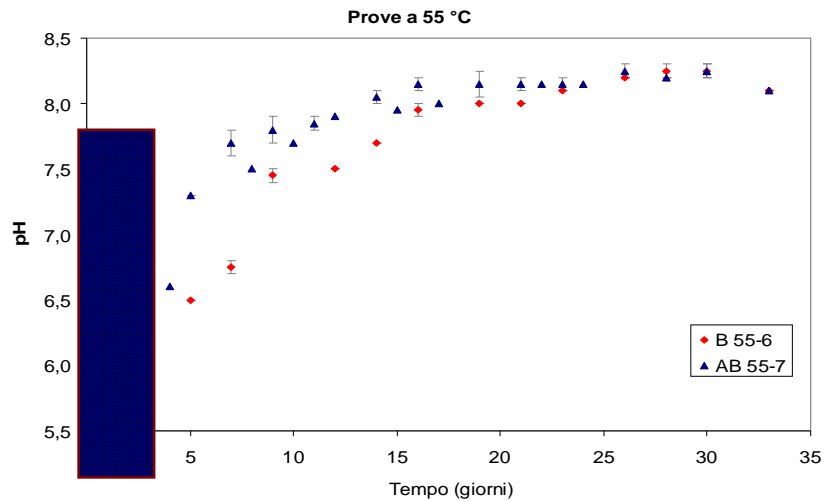


Figura 5.25 Andamento del pH nelle prove AB 55-6 e AB 55-7

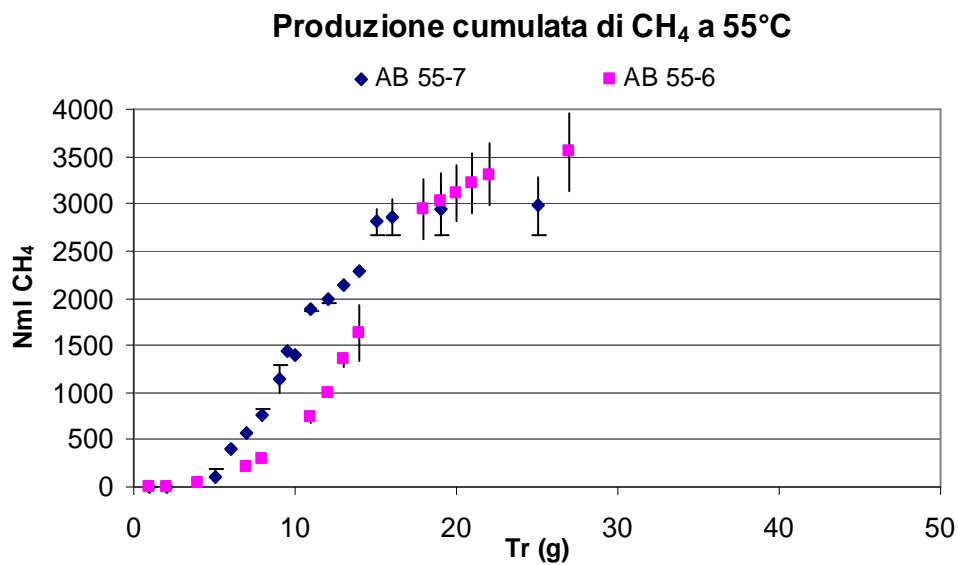


Figura 5.26 Produzione cumulata di metano nelle prove AB 55-6 e AB 55-7

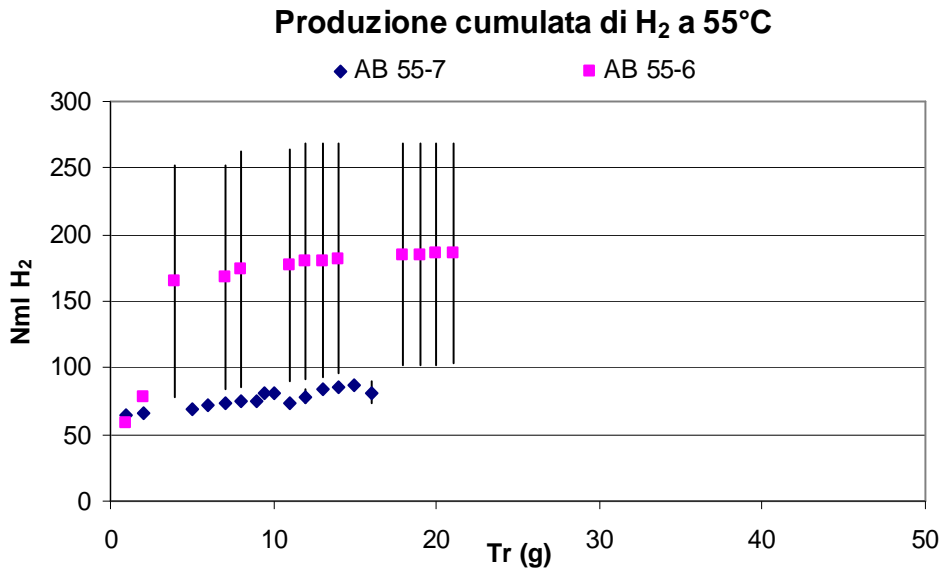


Figura 5.27 Produzione cumulata di idrogeno nelle prove AB 55-6 e AB 55-7

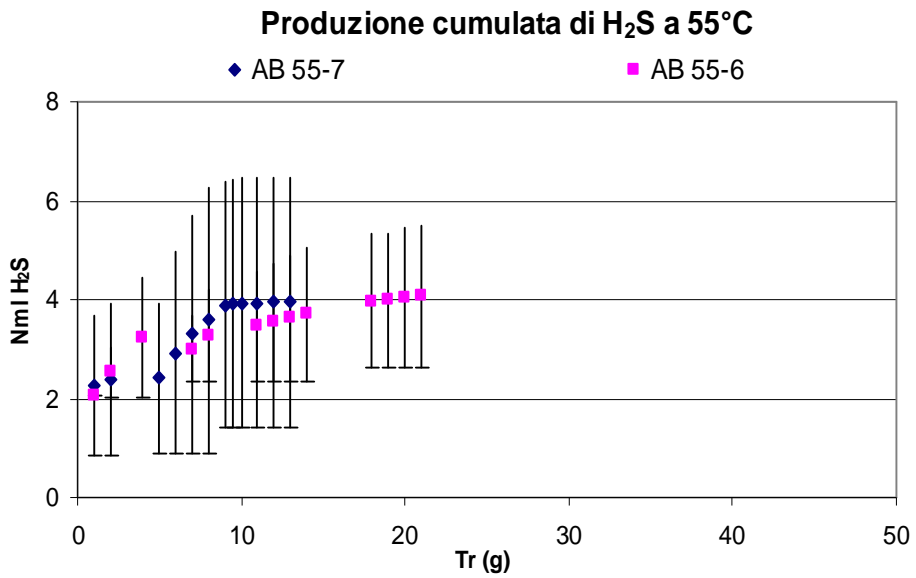


Figura 5.28 Produzione cumulata di idrogeno solforato nelle prove AB 55-6 e A 55-7

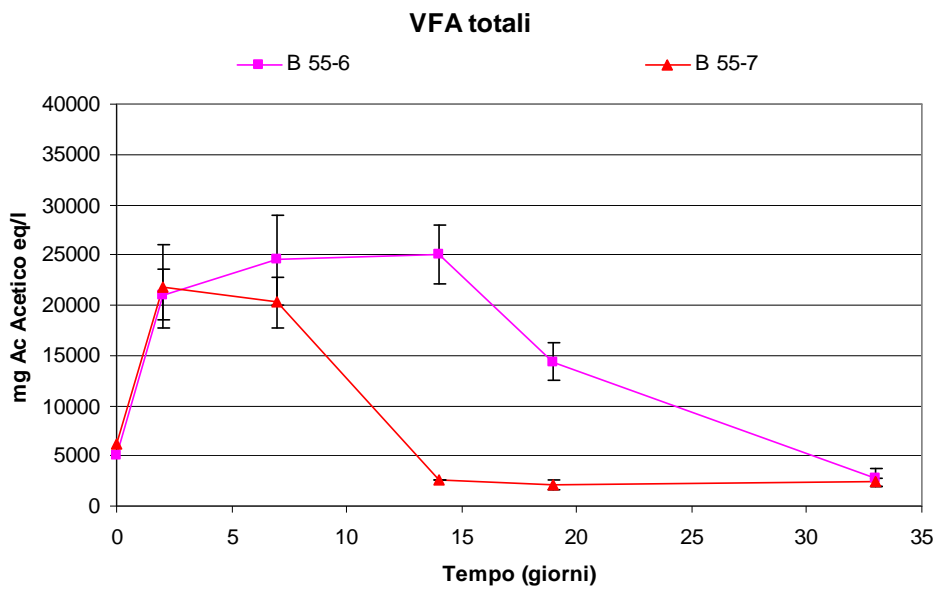


Figura 5.29 Sviluppo dei TVFA nelle prove B 55-6 e B 55-7

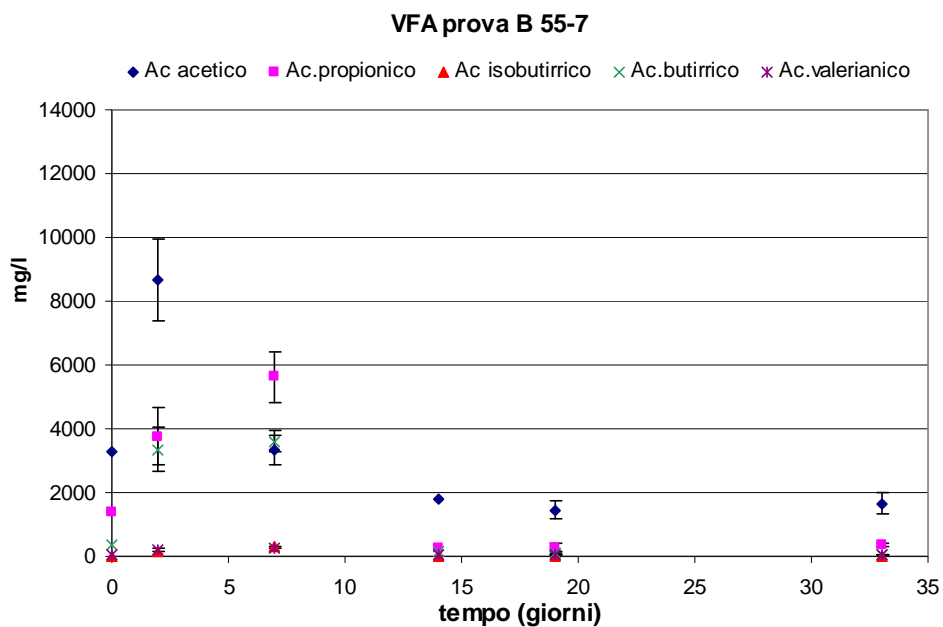


Figura 5.30 Sviluppo dei VFA nelle prove A 55-7

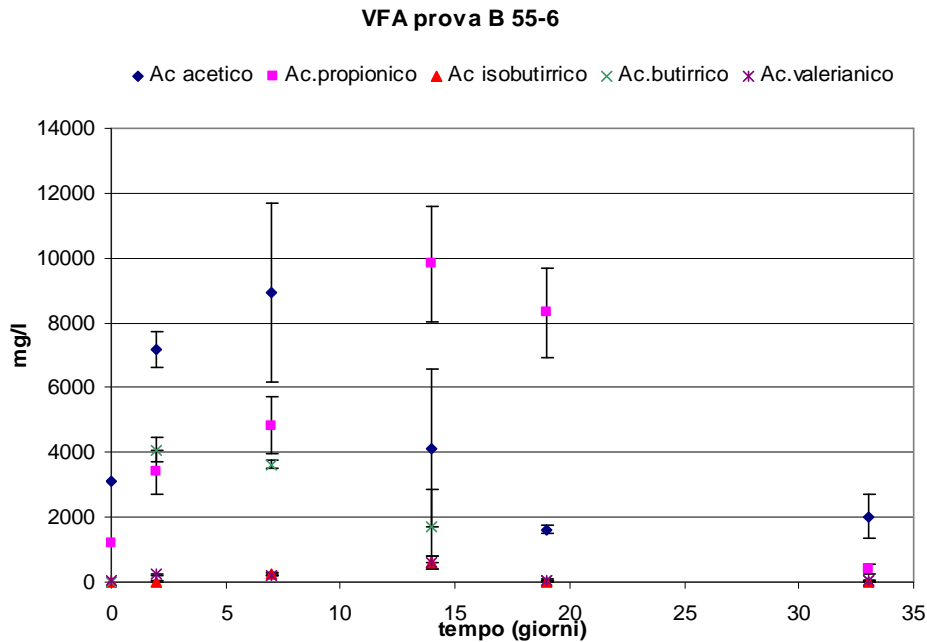


Figura 5.31 Sviluppo dei VFA nelle prove B 55-6

In termofilia (55°C) si sono avuti andamenti analoghi al caso precedente ma si raggiungono produzioni più elevate (3-3,5 L CH₄), a parità di tempo di digestione. Curiosamente la maggior produzione di H₂ (180 Nml, al 20% vs 80 Nml al 15%), anche questa volta a pH 6, non è accompagnata da una maggior produzione di H₂S (4 Nml). Le quantità di H₂S sono poco apprezzabili ed il dato è molto variabile per quanto riguarda la prova a pH 6, indicando probabili condizioni di instabilità. Il fatto che si sia ottenuta una minor produzione di H₂S nonostante la maggior disponibilità di H₂, trova un riscontro in letteratura (Colleran et Pender, 2002), dove i solfato riduttori (SRB) vengono indicati come sfavoriti rispetto ai CH₄ produttori (MPB) in termofilia.

In questo caso i metaboliti vengono degradati più velocemente rispetto a quanto avviene nelle prove a 35°C anche se nelle prime due settimane si registra un accumulo di acido propionico (circa 10 g/L) per le prove pH 6. Si conferma, per le prove a pH 7, come predominante l'acido acetico per l'intera digestione, mentre per le prove pH 6 si registra un avvicendamento tra l'acido acetico e il propionico intorno al 10° giorno di trattamento. L'acido propionico è un substrato mediocre per la metanogenesi poiché la sua velocità di degradazione è minore rispetto a quella di tutti gli altri acidi grassi volatili (Wang et al 2005) determinando una riduzione delle rese in CH₄ ed un abbassamento dell'efficienza di trattamento.

In generale, la produzione di acido propionico è favorita ad un pH di circa 5,5 ma nelle prove descritte nel presente lavoro l'accumulo si è riscontrato in corrispondenza di valori di pH superiori a 7. Alcuni studi hanno messo in relazione l'aumento della velocità di produzione di acido propionico

con un'elevata pressione parziale di H₂: una maggiore produzione di H₂ potrebbe dunque avere effetto negativo sulla successiva fase di metanogenesi, con una riduzione delle rese ed una minore efficacia globale sull'abbattimento della sostanza organica utilizzata come substrato (Boone 1982, Fynn e Syafila 1990). Altri studi tuttavia smentiscono la precedente interpretazione, riscontrando una relativa indipendenza tra concentrazione di acido propionico e pressione parziale di H₂ (Ren et al 1997, Inanc et al 1996).

Le prove condotte a 55°C hanno raggiunto le maggiori produzioni specifiche di CH₄ (180-250 Nml CH₄/gCODabb) ed un buon grado di degradazione della sostanza organica (riduzione del 50-70%); il test che ha raggiunto i migliori risultati, in virtù di ciò che abbiamo detto, è stato pertanto quello a pH 7.

In corrispondenza delle variazioni dei VFA e del pH si registrano variazioni nella comunità microbica, soprattutto per quanto riguarda gli eubatteri nelle prove a pH 6 che presentano tassi di cambiamento maggiori, indice di minor stabilità. Per quanto riguarda gli archeobatteri, le differenze nella dinamica della popolazione corrispondono a quelle tra i profili delle curve di produzione. La comunità degli archeobatteri del batch a pH 7 è organizzata in modo stabile, con variazioni minime nel periodo di massima produzione.

Di seguito (Figura 5.32 a 5.37) vengono riportati i risultati ottenuti in termini di produzione di idrogeno, metano ed idrogeno solforato, andamento del pH e sviluppo/consumo di degli acidi grassi volatili nelle prove condotte a 65°C e 75°C e con pH pari a 7.

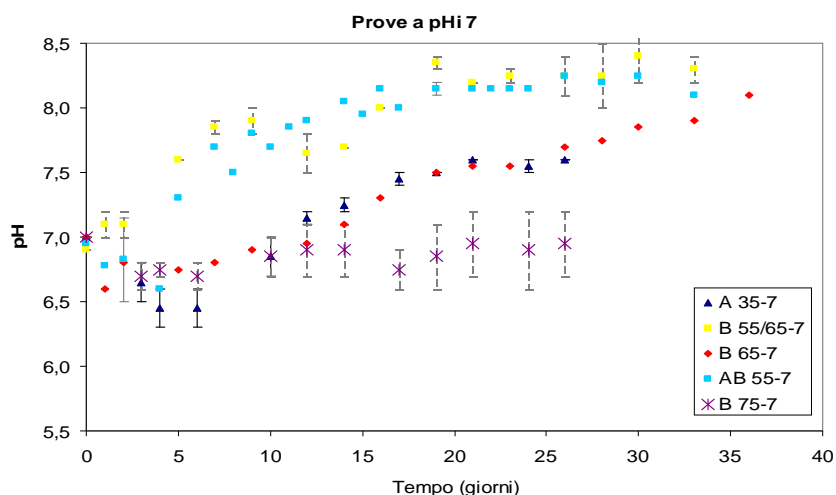


Figura 5.32 Andamento del pH nelle prove in ipertermofilia

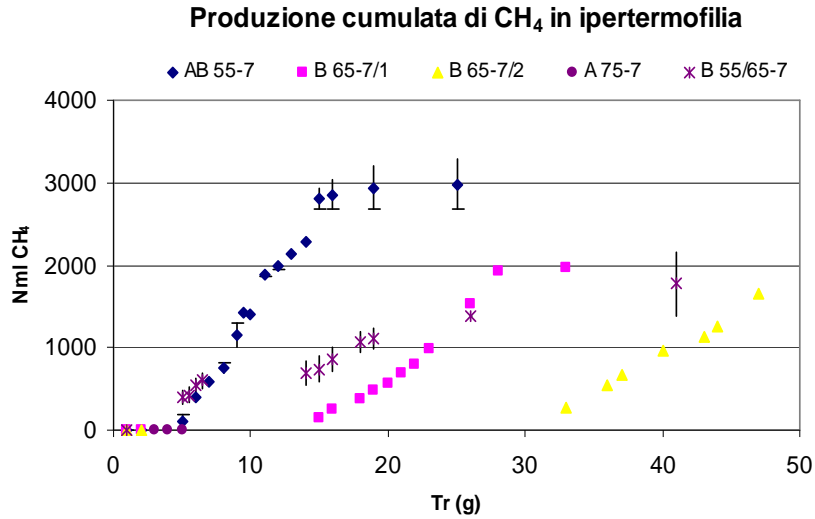


Figura 5.33 Produzione cumulata di metano nelle prove AB in ipertermofilia

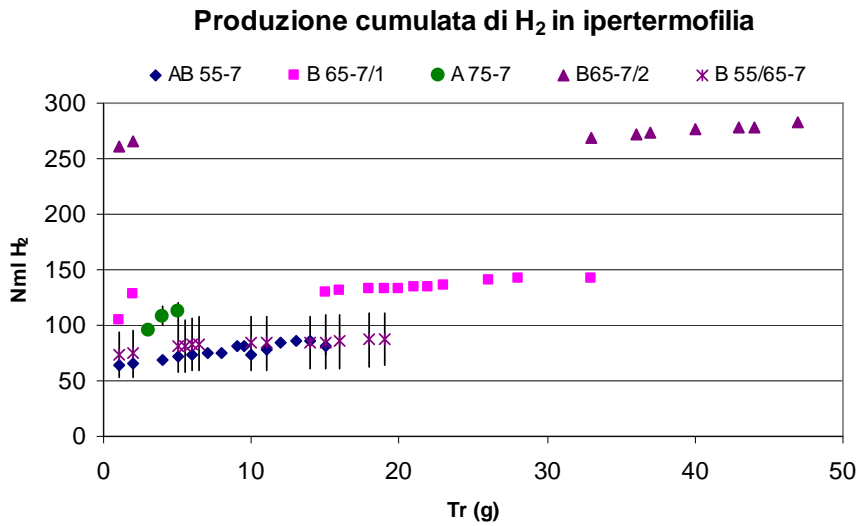


Figura 5.34 Produzione cumulata di idrogeno nelle prove in ipertermofilia

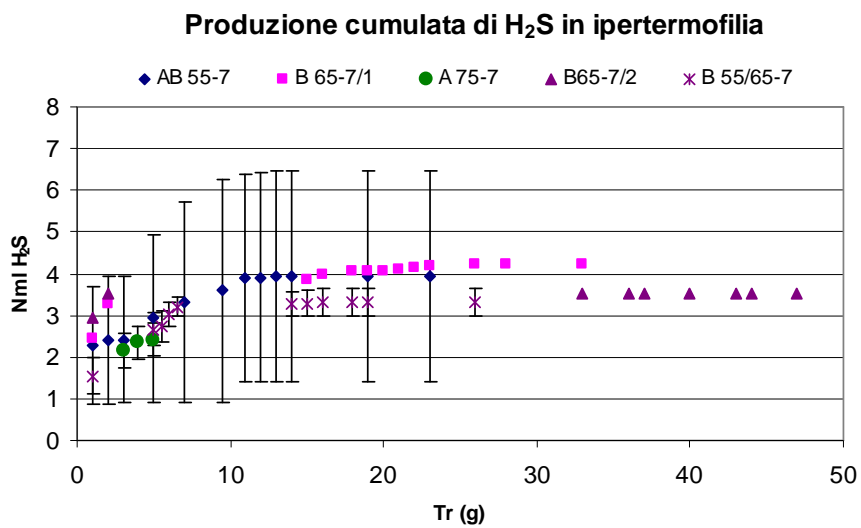


Figura 5.35 Produzione cumulata di idrogeno solforato nelle prove in ipertermofilia

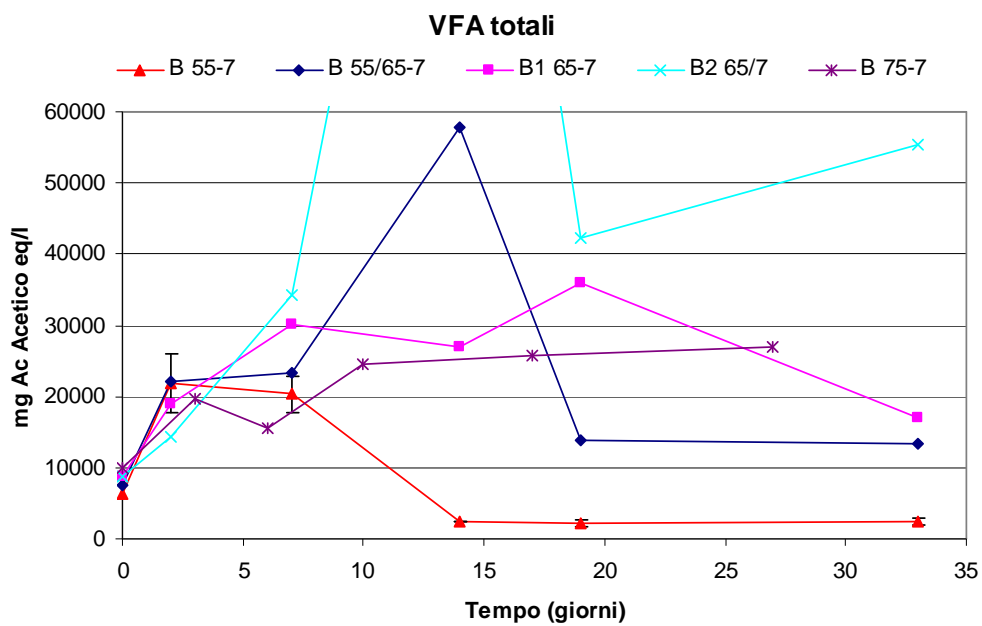


Figura 5.36 Sviluppo dei TVFA nelle prove in ipertermofilia a 75°C

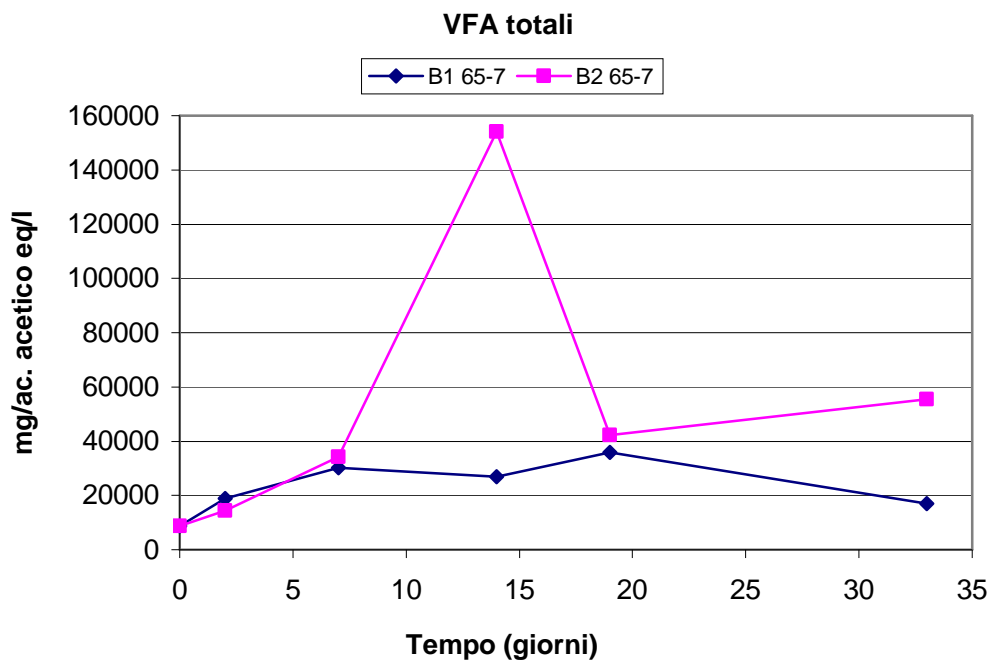


Figura 5.37 Sviluppo dei TVFA nelle prove in ipertermofilia a 65°C

Portando la temperatura di processo oltre il valore di 55°C, le rese energetiche dell'idrolisi sembrano migliorare in quanto aumenta la quantità di H₂ prodotta. L'H₂S resta sostanzialmente stabile mentre la metanogenesi, in condizioni così estreme, risulta inibita. Il dato è stato avvalorato anche dai risultati delle analisi microbiologiche: si è determinata un'eccessiva selezione delle specie batteriche presenti, in particolare dei metanogeni, provocando un accumulo di VFA.

Anche per gli eubatteri si è verificata una forte riduzione della ricchezza in specie (Rr) rispetto alle altre prove, che probabilmente sono più specializzate (basso evenness) nella produzione di acido acetico ed H₂. Infatti, nelle prove condotte a 65°C si raggiungono 18-34 g/L di acido acetico e 260 Nml H₂ prodotti, con percentuali di H₂ nel gas superiori al 30%. Nelle prove condotte a 75°C, invece, la produzione di H₂ torna sui 100 Nml, con un contenuto del 20% nell'effluente gassoso e la produzione di acido acetico si ferma sotto i 30 g/L. Sebbene in uno dei due test avviati a 65°C si siano rilevate concentrazioni di acidi grassi maggiori rispetto a quelle rilevate nelle prove avviate a 75°C, il primo sistema (65°C) è stato in grado di ripartire ed iniziare la metanogenesi al contrario del secondo, (75°C) in cui tale fase non si è mai instaurata. I valori molto bassi di diversità e di evenness (inferiori a 0,50) e l'alto valore di organizzazione funzionale evidenziano le condizioni estremamente selettive delle prove a 75°C e sottolineano la più alta ricchezza in specie dei replicati a 65°C. E' ipotizzabile pertanto una correlazione diretta tra accumulo di VFA e minor numero di specie microbiche presenti, che porta di conseguenza ad un ritardo della metanogenesi.

Nella prova B 55/65-7, condotta in due step successivi di termofilia con innalzamento di temperatura, si assiste ad un forte incremento di produzione di acido acetico, in corrispondenza dell'aumento di temperatura a 65°C: questo lascerebbe supporre la presenza di eubatteri in grado di acclimatarsi a 65°C in breve tempo e di compiere gli stadi di idrolisi, acidogenesi ed acidogenesi con una maggior rapidità rispetto a condizioni di temperatura inferiori. Al contrario, gli archeobatteri metanogeni non risultano favoriti in queste condizioni: l'alta temperatura e gli elevati livelli di acidi grassi totali hanno determinato una temporanea stasi nella comunità di metanogeni, come osservabile dall'andamento della produzione di metano, in relazione alla concentrazione dei VFA totali.

È possibile cercare di contrastare la formazione di H₂S o di precipitare il solfuro, una volta formato, intervenendo sui parametri del processo o tramite l'aggiunta di sostanze specifiche: in letteratura è riportato l'impiego di molibdato, carboni attivi, sali di ferro o una moderata ossigenazione del reattore (Hasnain Isa et Anderson 2005, Yuan et Bandosz 2007, van der Zee et al 2007), ma l'efficacia di questi trattamenti è da verificare ed è probabile sia necessario dover sottoporre in ogni caso il gas ad un passaggio di purificazione spinta, data la bassa soglia di tolleranza della cella all'idrogeno solforato.

Nel nostro caso abbiamo voluto verificare i livelli di abbattimento raggiungibile con i Sali di ferro. Di seguito (Figura 5.38 e 5.39) si riportano i risultati ottenuti per le prove avviate a pH 7; quelle a pH 6 non sono state riportate in quanto in tali condizioni non avviene la precipitazione del solfuro ferrico.

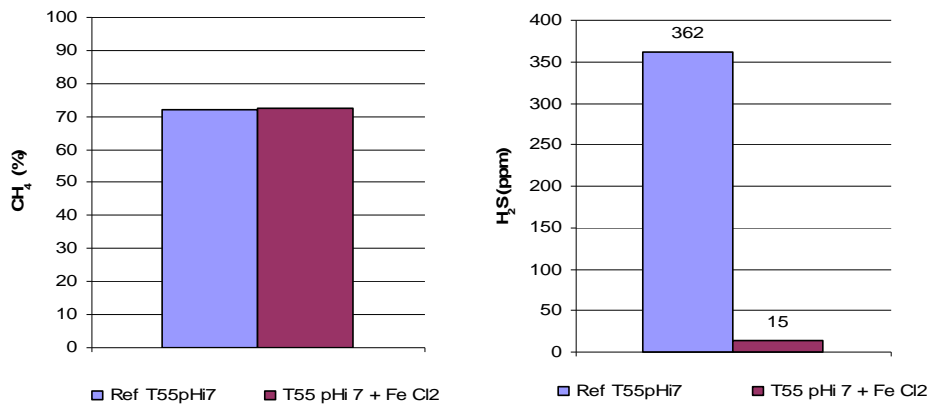


Figura 5.38 Effetto dell'aggiunta di Sali di ferro sul contenuto in metano ed idrogeno solforato del biogas

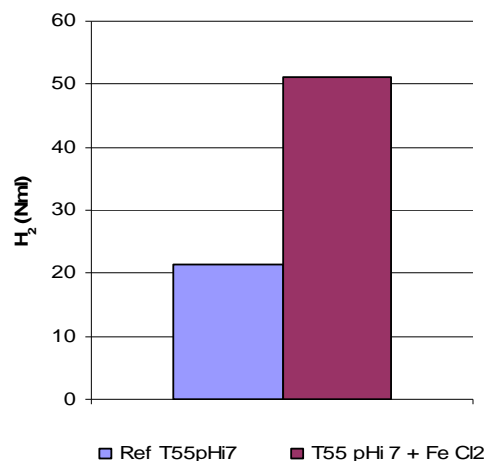


Figura 5.39 Effetto dell'aggiunta di Sali di ferro sulla produzione di idrogeno

Come si può notare, il contenuto in metano è rimasto lo stesso (72%) ma si è fortemente ridotta la concentrazione dell'idrogeno solforato prodotto durante la metanogenesi dai 360 ppm ai 15 ppm, valore molto prossimo al limite di 10 ppm che consentirebbe di semplificare e rendere più economica la sezione di clean up, passando da un sistema a doppio stadio ad uno a singolo stadio. Inoltre, l'aggiunta di ferro bivalente si è dimostrato avere effetti positivi sulla produzione microbica di idrogeno (Zhang et al., 2005; Lee et al, 2009), in quanto probabilmente ha stimolato la

ferredoxina e l'idrogenase, enzimi che catalizzano la formazione di idrogeno molecolare Hwang J.-H. et al. (2009).

I risultati più significativi ottenuti in questa prima fase sperimentale sono riassunti nella tabella 5.9, dove la misura dell'efficienza di conversione raggiunta dalle varie prove è stata calcolata come il volume di metano prodotto in funzione dei grammi di COD rimosso. Il massimo valore di efficienza di conversione raggiungibile (teorico) è di 350 Nml di metano per grammo di COD (de la Rubia et al 2006), come di seguito illustrato.

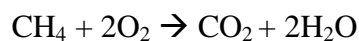
Sulla base del bilancio di massa :

$$\text{COD}_{\text{substrato rimosso}} = \text{COD}_{\text{prodotti}} + \text{COD}_{\text{biomassa}}$$

Assumendo trascurabile, in prima approssimazione, il COD della biomassa in ragione delle basse rese di crescita, si può scrivere:

$$\text{COD}_{\text{substrato rimosso}} = \text{COD}_{\text{prodotti}} \text{ (principalmente metano)}$$

Il contenuto di COD della sostanza organica degradata è trasferito pressoché interamente al metano (la CO₂ ha COD nullo perché completamente ossidata)



Da cui si ricava che 1 mole di CH₄ è pari a 2 moli di O₂ e quindi 16 g di CH₄ = a 64 g di COD. Inserendo il fattore di conversione teorico tra COD e metano (0,25 kgCH₄ kgCOD degradato-1) nell'equazione dei gas perfetti deriva che ad una temperatura di 0°C e ad una pressione di 1 atm corrisponde un volume di gas metano di 0,35 Nm³ CH₄ kgCODdegradato-1 (Henze 1995).

:

Batch	Volume CH₄ Nml	Efficienza energetica Nm³CH₄/gCOD rim	Termine produzione biogas giorni
A 35-7	1222 ± 54	86 ± 4	27
B 35-6	1827 ± 243	107 ± 24	46
A 55-6	3963 ± nd	194 ± 16	27
B 55-6	2979 ± 387	164 ± 10	28
A 55-7	3287 ± 79	252 ± 13	25
B 55-7	2677 ± 300	259 ± 6	23
B 55/65-7	1389 ± 3	169 ± 69	46
B 65-7	1812 ± 158	155 ± 27	46
A 75-7	0	0	3

Tabella 5.10 Rese energetiche

I risultati ottenuti offrono un contributo all'approfondimento della complessità del processo anaerobico e della conoscenza delle dinamiche delle comunità microbiche coinvolte.

Integrando i risultati ottenuti in termini di produzione quantitativa e qualitativa del biogas, riduzione della sostanza organica, rese energetiche (Tabella 5.10), con le informazioni desunte dagli indici ecologici, possiamo concludere che:

- a parità di temperatura, adottare un valore di pH_i 6 favorisce la produzione di H_2 ed H_2S ; in tali prove è stata riscontrata una minor ricchezza in specie ed una maggior dinamicità della comunità, che potrebbe portare ad instabilità (non rilevata nel presente studio). In queste condizioni di pH_i si sono sviluppati meno metanogeni e si sono raggiunte alte percentuali di riduzione della sostanza organica, ma con minore efficienza di conversione;
- l'attività di solfato-riduzione è maggiore in condizioni mesofile, con pH_i 6; in generale, l'andamento della produzione di H_2S suggerisce che i batteri solfato riduttori siano in grado di competere con maggior successo nelle prime fasi della digestione e mostrano un'affinità per i vari substrati nell'ordine $H_2 > \text{acido propionico} > \text{acetico}$;
- la termofilia ha effetti positivi, oltre che sulla riduzione del tempo di digestione, sulla produzione sia di H_2 che di CH_4 , ostacolando la formazione di H_2S ;
- le prove condotte a $65^\circ C$ offrono spunti interessanti per la produzione di H_2 , ma sfavoriscono lo sviluppo di metanogeni;
- l'adozione di una temperatura di digestione pari a $75^\circ C$ è fortemente sconsigliata per l'eccessiva selezione che tali condizioni estreme operano sulla comunità microbica;
- l'aggiunta di Sali di ferro permette di ottenere basse concentrazioni di idrogeno solforato (15 ppm) durante la metanogenesi;
- le condizioni operative ottimali per la produzione di un biogas con elevato contenuto in CH_4 e basso contenuto di idrogeno solforato sono risultate essere quelle termofile ($55^\circ C$) avviate a pH_i 7, in virtù di una maggior ricchezza in specie e di una maggior organizzazione funzionale delle comunità batteriche con poche specie dominanti e molte resilienti, indice di stabilità.

5.2 PRODUZIONE DI IDROGENO

Il principale obiettivo di questa fase sperimentale è stato quello di ottimizzare la produzione di idrogeno da liquami suinicoli, variando i parametri operativi del processo anaerobico (temperatura, pH e pretrattamenti dell'inoculo); per monitorare il processo sono stati analizzati l'evoluzione degli

Acidi Grassi Volatili (VFA) e la composizione del biogas. In particolare, abbiamo voluto verificare le rese in idrogeno raggiungibili in mesofila (39°C) e termofila (55°C) adottando diversi valori del pH iniziale, l'influenza del controllo del pH durante l'idrogenogenesi e l'effetto di due pretrattamenti dell'inoculo anaerobico: una sedimentazione per 24 ore e l'integrazione tra tale sedimentazione ed una scottatura a 100°C per 30 minuti in stufa; nell'ultimo set abbiamo provato ad utilizzare l'elio come gas carrier per monitorare l'eventuale denitrificazione durante la fermentazione. In figura 5.40 viene rappresentato uno schema sintetico delle prove.

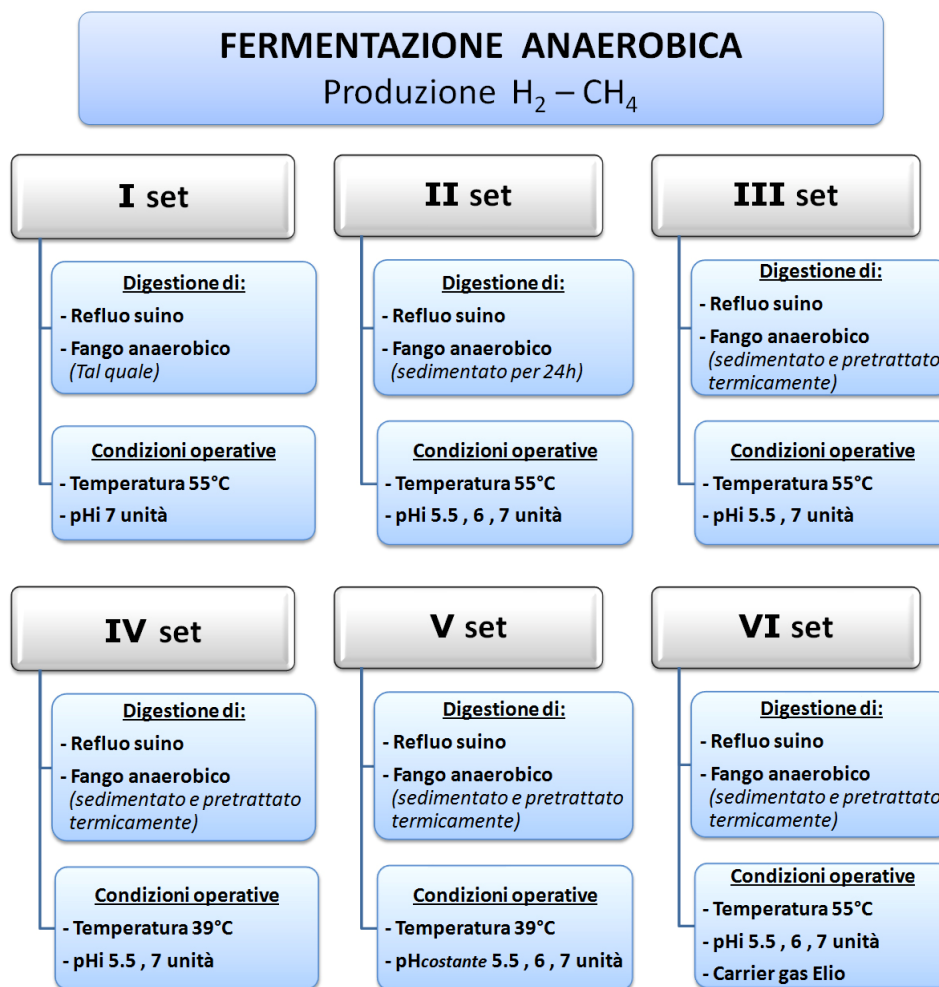


Figura 5.40 Schema delle prove.

Anche per queste prove la miscela di alimentazione è costituita da 350 g di refluo suino e 350 g di inoculo anaerobico.

5.2.1 PRIMO SET DI PROVE

Di seguito (Tabella 5.11) si riportano le caratterizzazioni chimico-fisiche dell'inoculo, delle biomassa e della miscela avviata a digestione anaerobica.

MATRICE/PROVA	pHi	ST	SV	TKNi	NH ₄ ⁺ i
		(%)	(%ST)	mg/l	mg/l
Refluo suino	6,7	2,90	64,5	1850	895
Fango anaerobico tal quale	7,2	2,5	56,2	1160	610
pHi 7 – 55°C	7,0	1,1	65,8	680	540

Tabella 5.11 Caratterizzazione del primo set di prove.

Questa prima prova è stata protratta fino alla fine della digestione per valutare anche la potenzialità di biometanazione, che sarà analizzata nella prossima fase sperimentale come riferimento per il confronto con il potenziale di produzione di metano della FORSU o da loro miscele.

Come si può notare dai grafici riportati in figure 5.41 e 5.42, tali test hanno mantenuto da subito un pH elevato (7-8); tale condizione e le caratteristiche chimiche del refluo, ovvero quelle attribuibili ad un materiale parzialmente digerito, hanno favorito l'avvio della metanogenesi già dai primi giorni della digestione, facendo quindi rilevare una bassa produzione di idrogeno molecolare.

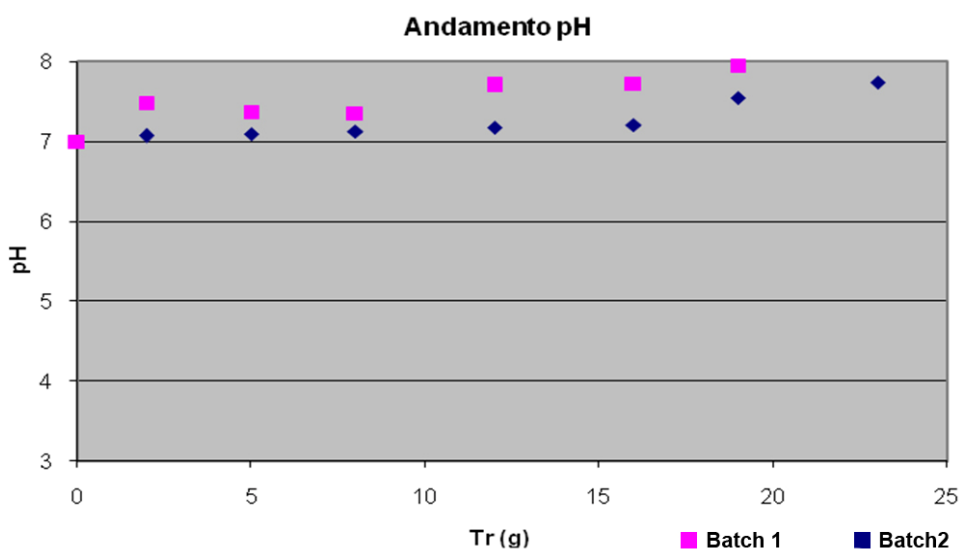


Figura 5.41 Andamento del pH nel primo set di prove

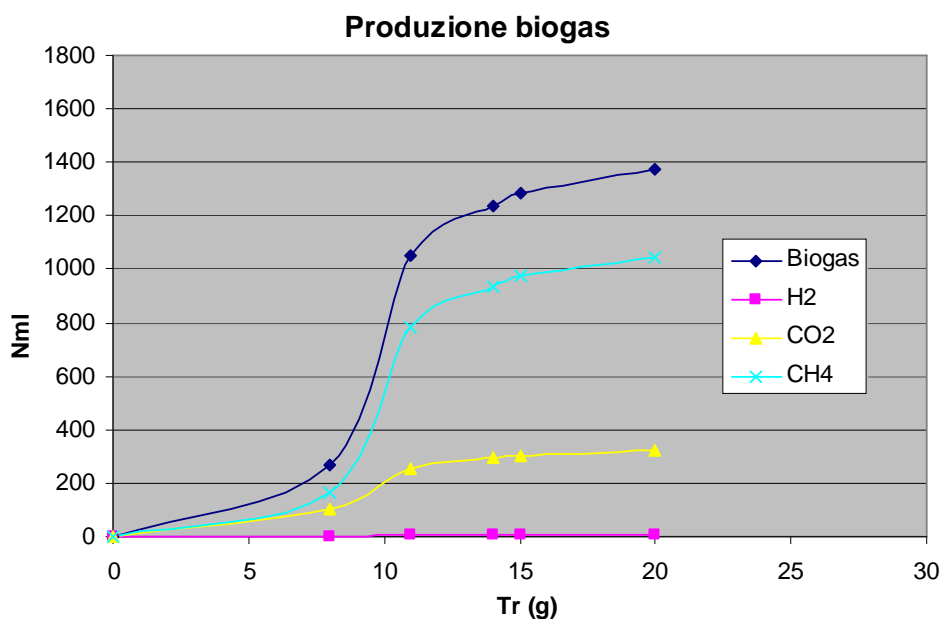


Figura 5.42 Produzione di biogas nel primo set di prove

5.2.2 SECONDO SET DI PROVE

Questo set di prove è caratterizzato da una temperatura di processo pari a 55°C (come il precedente) e dall'uso di fango anaerobico sedimentato; in queste condizioni è stato fatto anche un bianco, ovvero una prova di produzione di idrogeno dal solo inoculo.

Come si può notare dalla tabella 5.12, con la sedimentazione per gravità siamo riusciti ad aumentare del 76% il contenuto in solidi dell'inoculo.

MATRICE/PROVA	pHi	ST	SV	TKNi	NH ₄ ⁺ i
		(%)	(%ST)	mg/l	mg/l
Refluo suino	7,3	1,25	76,0		
F. anaerobico sedimentato	7,0	4,4	58,0		
pHi 5,5 – 39°C	5,5	3,2	61,6	1600	576
pHi 6 – 39°C	6,0	2,7	59,1	1460	582
pHi 7 – 39°C	7,0	3,1	59,5	2100	684

Tabella 5.12 Caratterizzazione del secondo set di prove.

Dai grafici di figura 5.43 e 5.44 si nota che le maggiori produzioni di biogas si hanno in corrispondenza di pH elevati; tuttavia, osservando le produzioni dei singoli gas si nota che i batch a pH 6 e 7 entrano quasi subito nella fase metanigena, infatti si nota maggior produzione di metano, mentre il batch a pH 5.5 si mantiene prevalentemente nella fase acidogena producendo il maggior quantitativo di idrogeno.

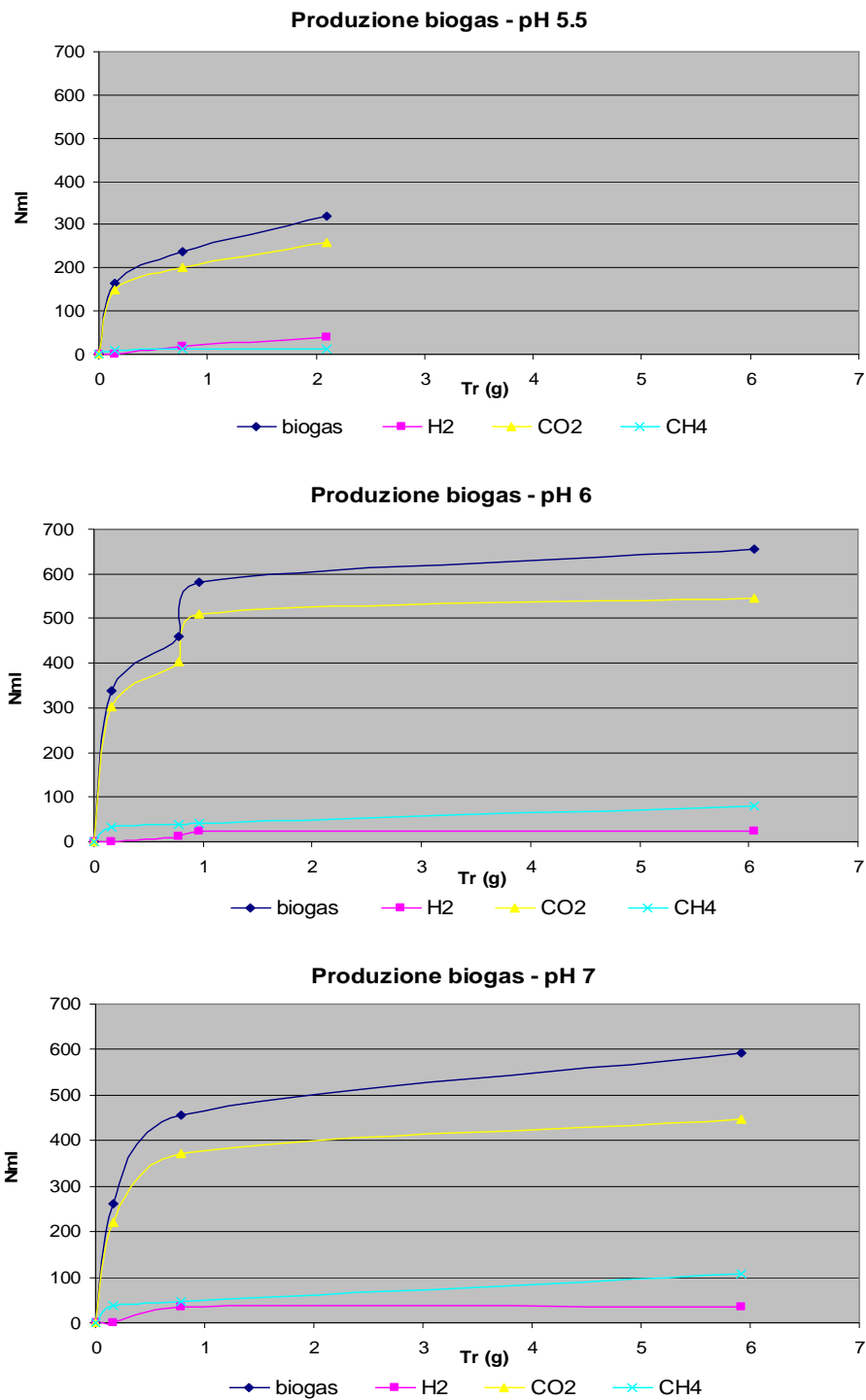


Figura 5.43 Produzione di biogas nel secondo set di prove

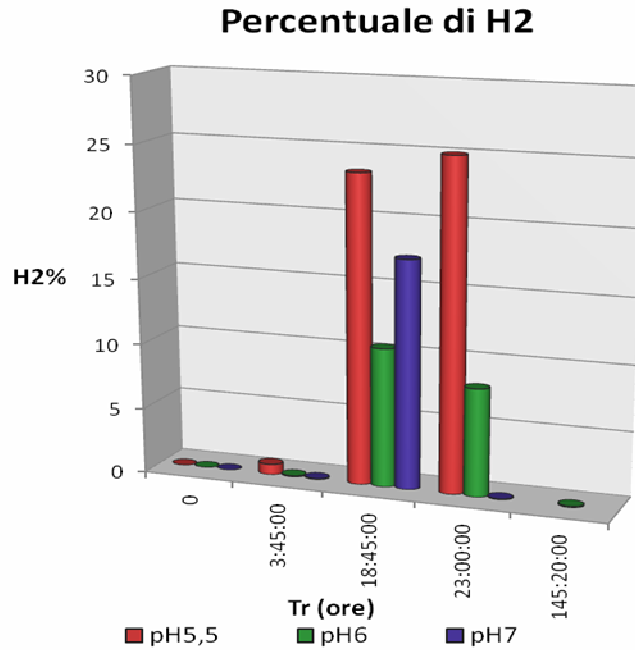
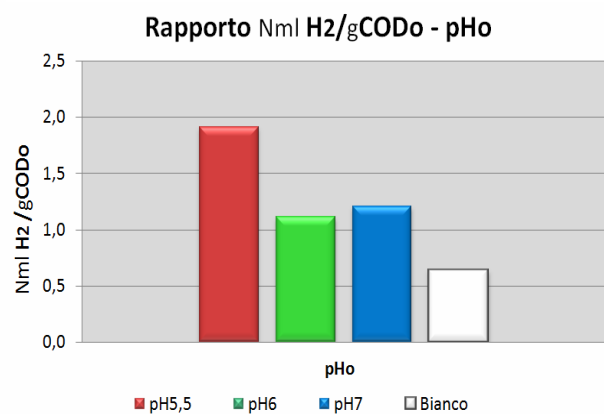
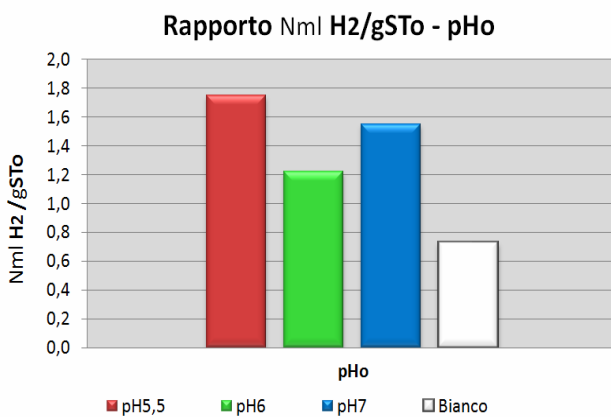


Figura 5.44 Produzione di idrogeno nel biogas prodotto

Osservando i grafici sotto riportati (Figura 5.45), che esprimono le produzioni specifiche e le percentuali di idrogeno ottenute, si evidenzia che il batch avviato a pH 5.5 ha raggiunto la maggior produzione sia in termini quantitativi (40 Nml) che qualitativi (25%); probabilmente tale risultato è dovuto al duplice effetto di una miglior solubilizzazione del substrato e, soprattutto, ad una maggior selezione di batteri idrogenoproduttori.



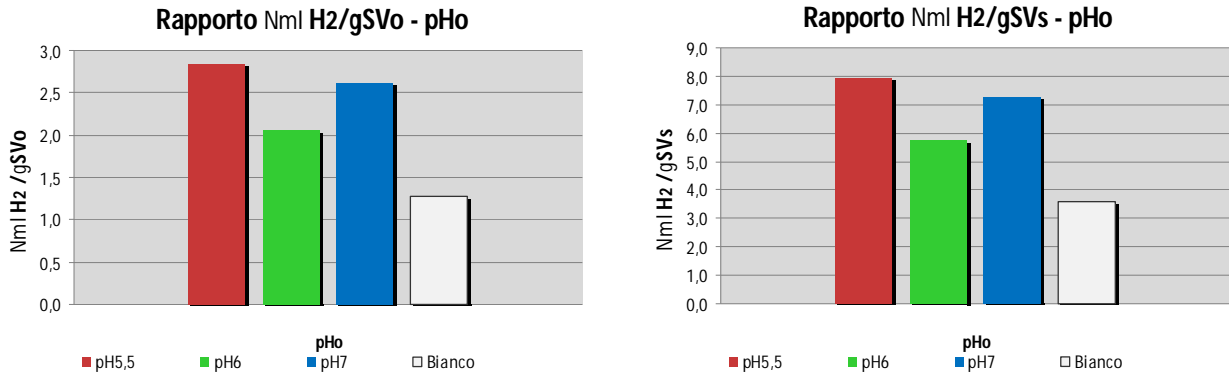


Figura 5.45 Produzioni specifiche di idrogeno

Siamo andati poi a graficare la variazione della produzione di idrogeno in funzione del rapporto tra COD/Alcalinità e si è notato che l'idrogenogenesi è favorita da valori elevati, fra quelli testati di tale rapporto, ovvero vicini a 10 (Figura 5.46).

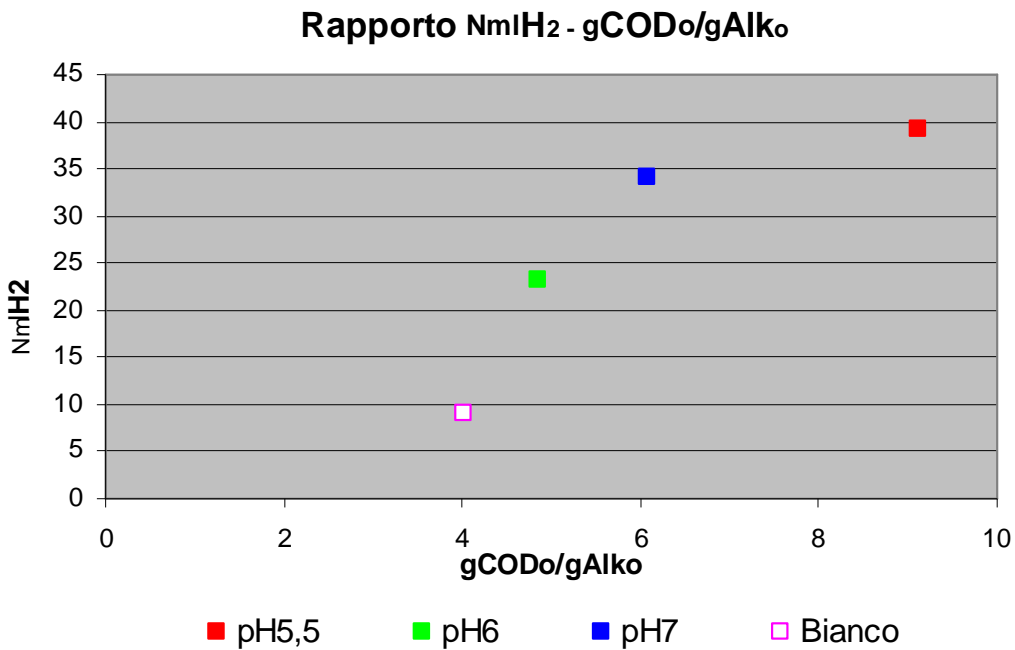


Figura 5.46 Relazione tra produzioni di idrogeno e rapporto COD0/Alk0.

Di seguito si riportano i grafici inerenti lo sviluppo/consumo dei principali acidi grassi volatili monitorati (Figure 5.47, 5.48, 5.49, 5.50, 5.51, 5.52).

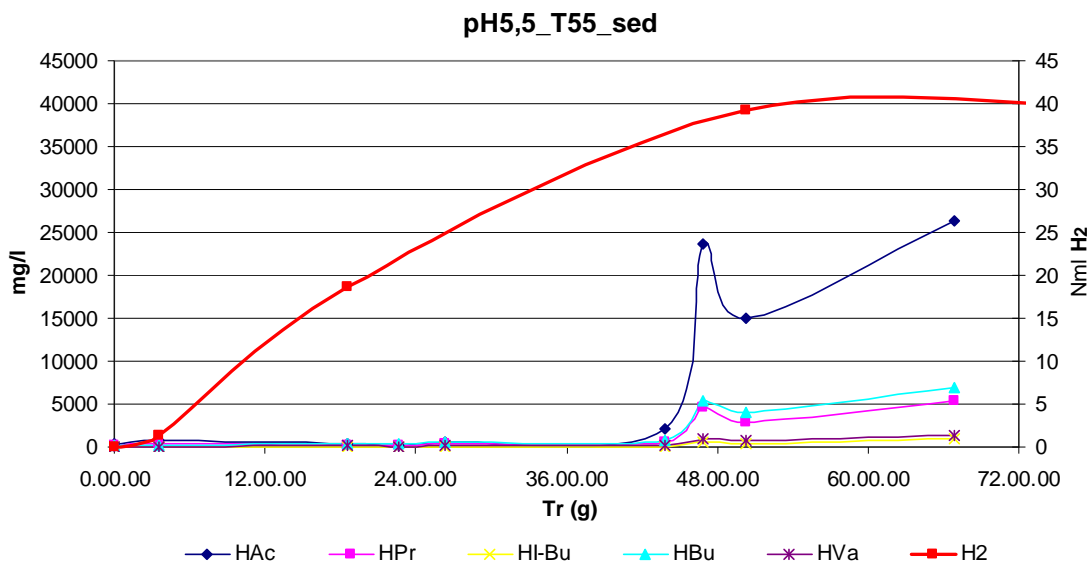


Figura 5.47 Sviluppo dei VFA nelle prove con pH 5,5.

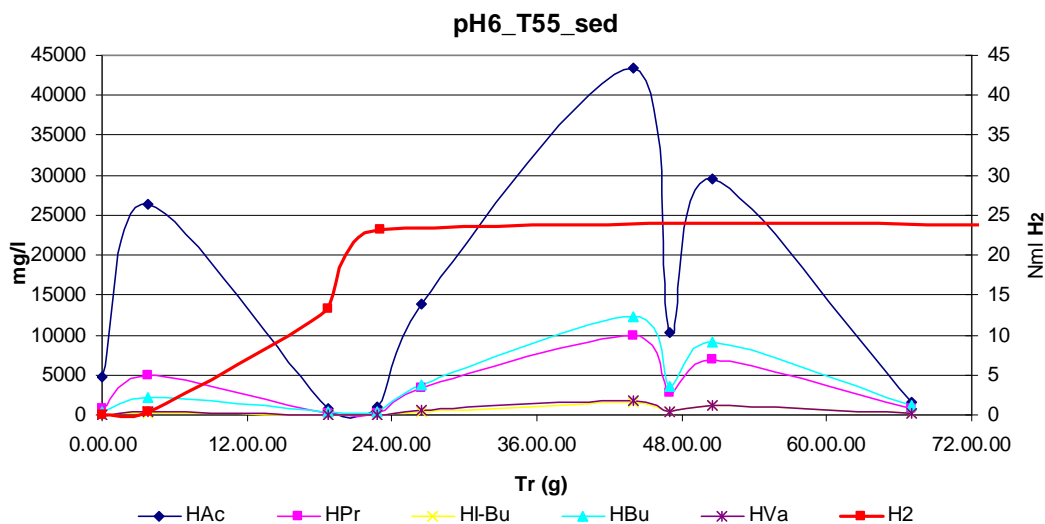


Figura 5.48 Sviluppo dei VFA nelle prove con pH 6.

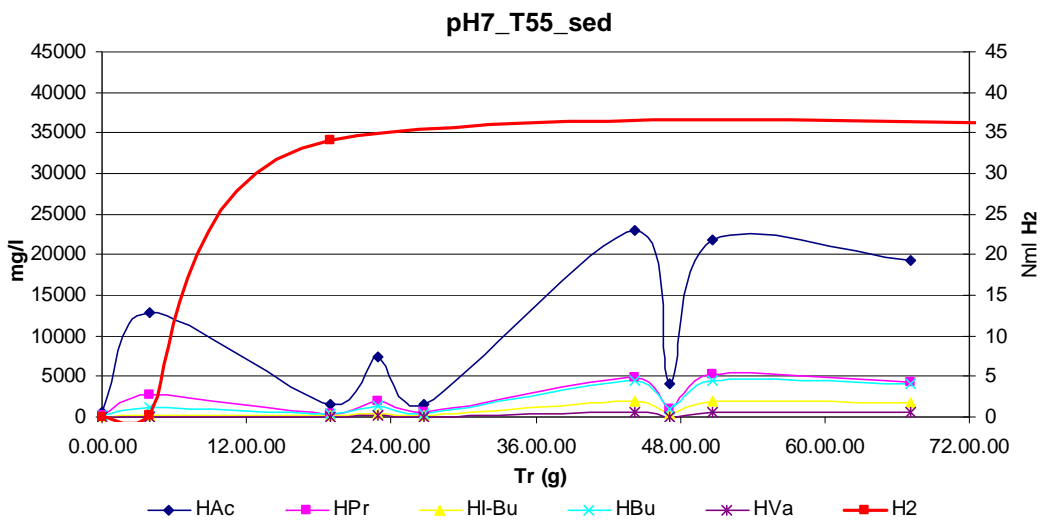


Figura 5.49 Sviluppo dei VFA nelle prove con pH 7.

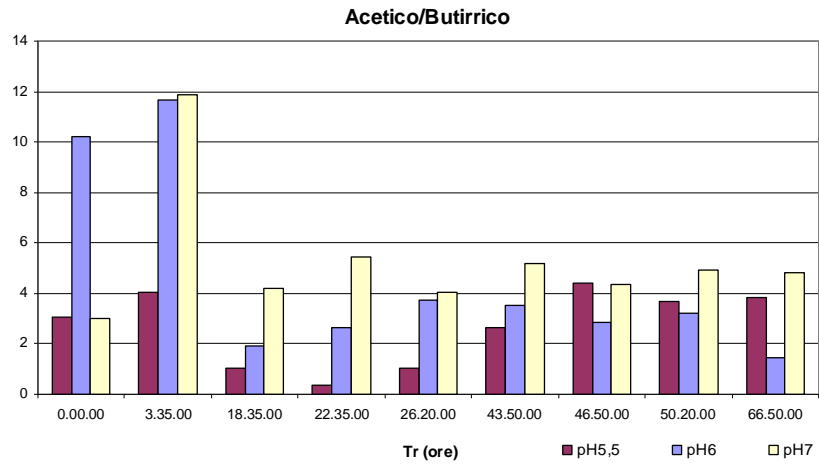


Figura 5.50 Rapporti tra acido acetico e butirrico.

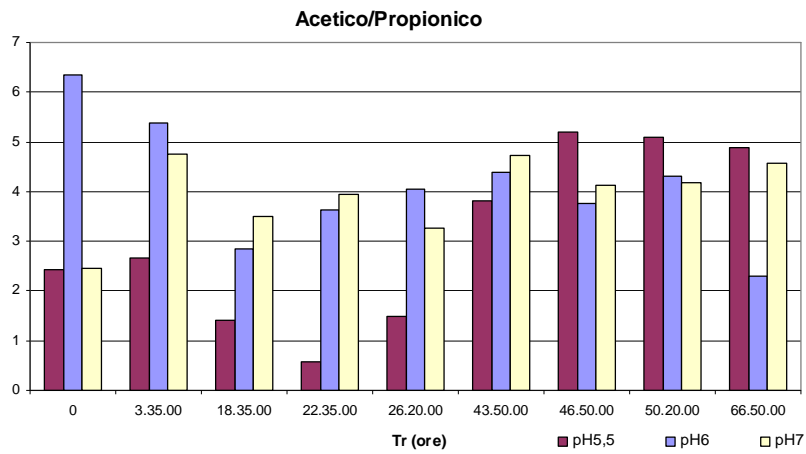


Figura 5.51 Rapporti tra acido acetico e propionico.

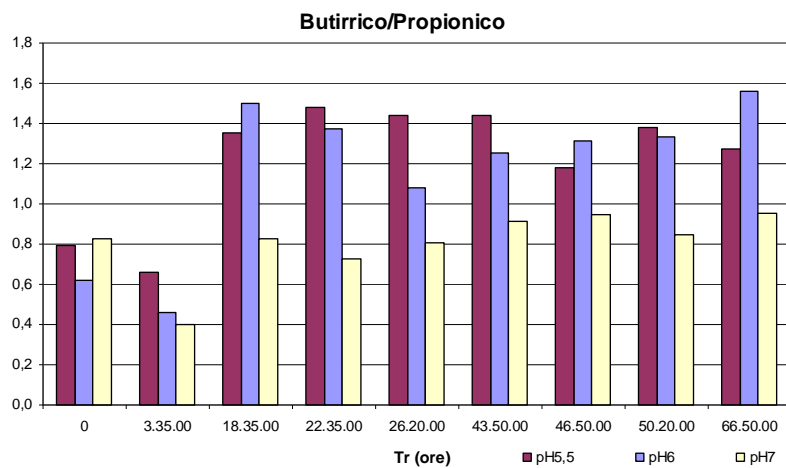


Figura 5.52 Rapporti tra acido butirrico e propionico.

Osservando lo sviluppo di acido acetico, acido butirrico ed acido propionico e la variazione dei loro rapporti nei tre casi, si deduce che in tutti i test si ha una fermentazione prevalentemente acetica, con una minima componente di acido butirrico per le prove avviate a pH 7, dove il secondo acido dominante è il propionico, che risulta invece più elevata e determinante per le prove avviate a pH acido, in corrispondenza di una maggior produzione di idrogeno. Queste correlazioni, positiva tra fermentazione butirrica e produzione di idrogeno, e negativa tra produzione di acido propionico e idrogeno, sono in accordo con quanto già trovato da Hawkes et al., 2002.

5.2.3 TERZO SET DI PROVE

Questo set di prove è caratterizzato da una temperatura di processo pari a 55°C (come i precedenti) e dall'uso di fango anaerobico sedimentato e pretrattato termicamente a 100°C per 30 minuti in una stufa.

Come si può notare dalla tabella 5.13, effettuando la scottatura del fango siamo riusciti ad aumentare di un ulteriore 24% il suo contenuto in solidi e, soprattutto, ad indurre una più spiccata selezione all'interno della comunità microbiologica.

MATRICE/PROVA	pHi	ST	SV	TKNi	NH ₄ ⁺ i
		(%)	(%ST)	mg/l	mg/l
Refluo suino	6,7	1,25	76,0		
F. A. Sedimen. e pretratt. term.	7,2	5,0	57,3		
pHi 5,5 – 55°C	5,5	3,6	62,7	2100	480
pHi 7 –55°C	7,0	3,1	62,4	1680	475

Tabella 5.13 Caratterizzazione del terzo set di prove.

In questo caso, diversamente da quanto è accaduto nei test precedenti con inoculo tal quale o solo sedimentato, la metanogenesi impiega almeno 15 giorni prima di instaurarsi nella prova con pH iniziale pari a 7, come si nota nei grafici seguenti (Figura 5.53 a 5.57).

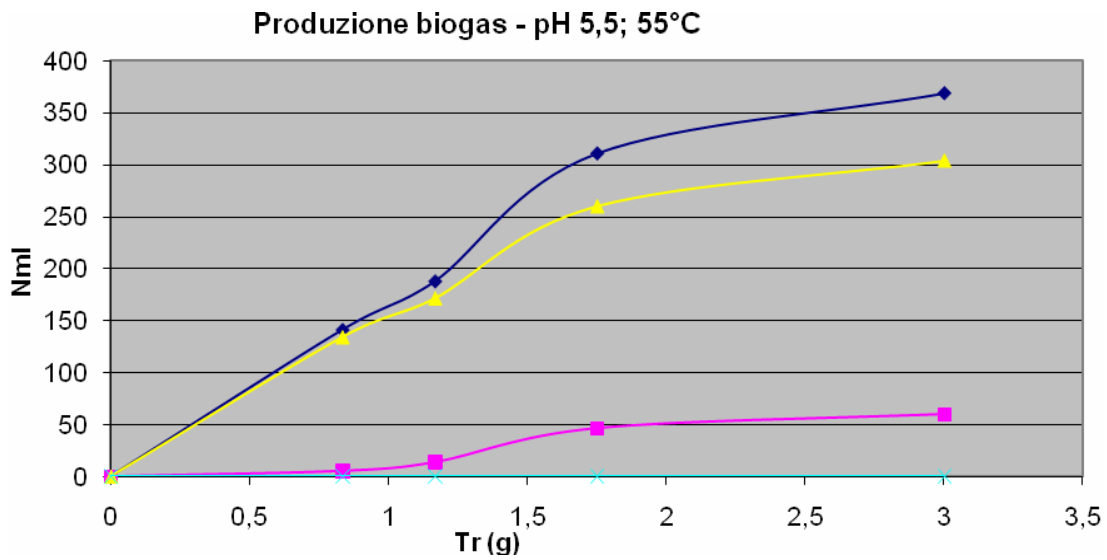


Figura 5.53 Produzione di biogas nelle prove a pH 5.5.

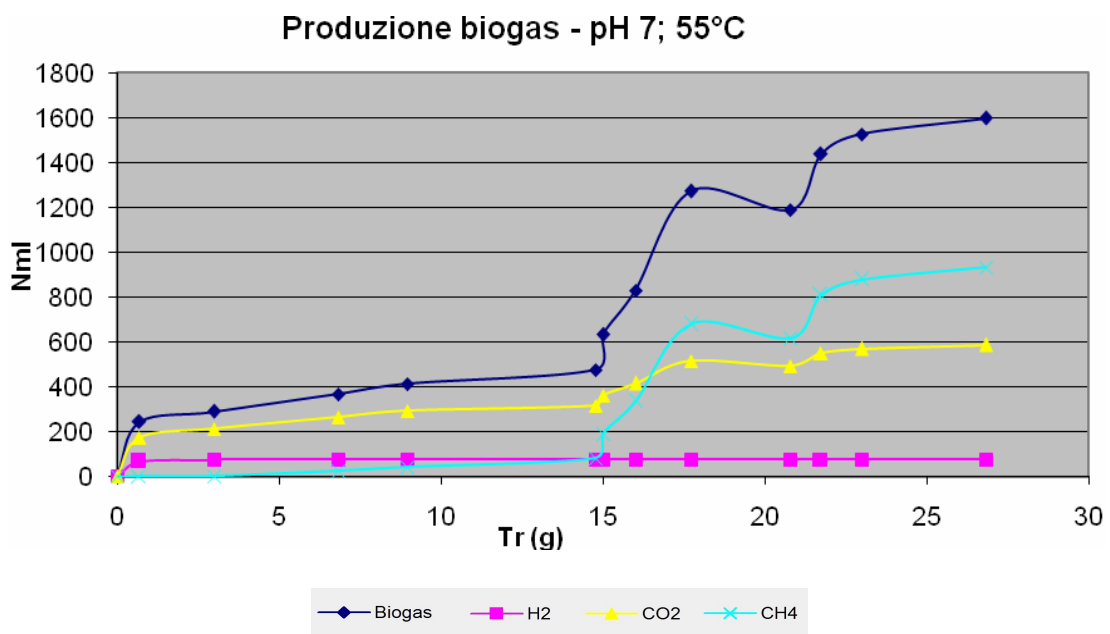
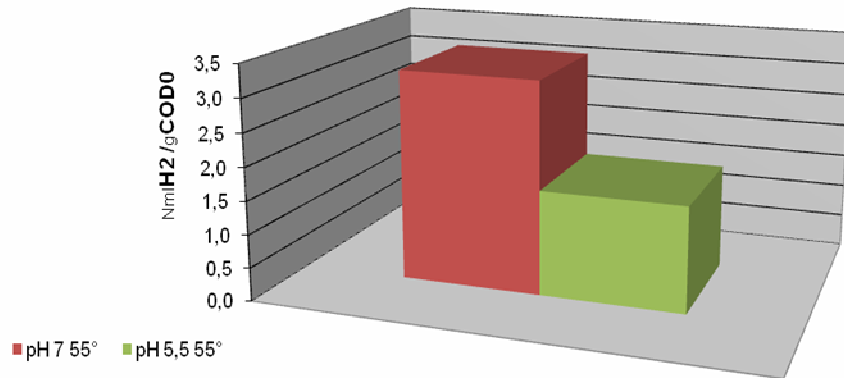
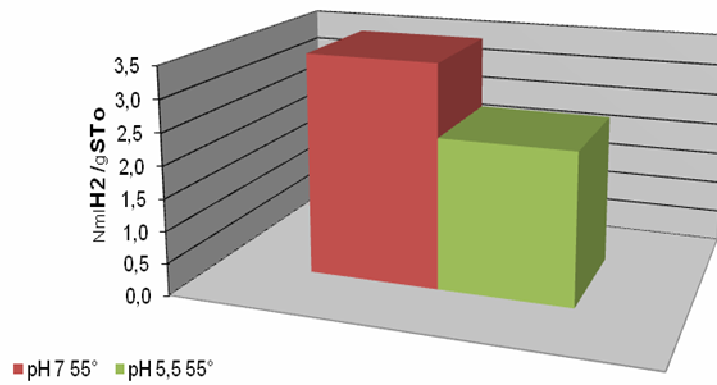


Figura 5.54 Produzione di biogas nelle prove a pH 7.

Rapporto NmIH₂ / gCOD₀ - pH₀ (55°C)



Rapporto NmIH₂ / gST₀ - pH₀ (55°C)



Rapporto NmIH₂ / gSV_s - pH₀ (55°C)

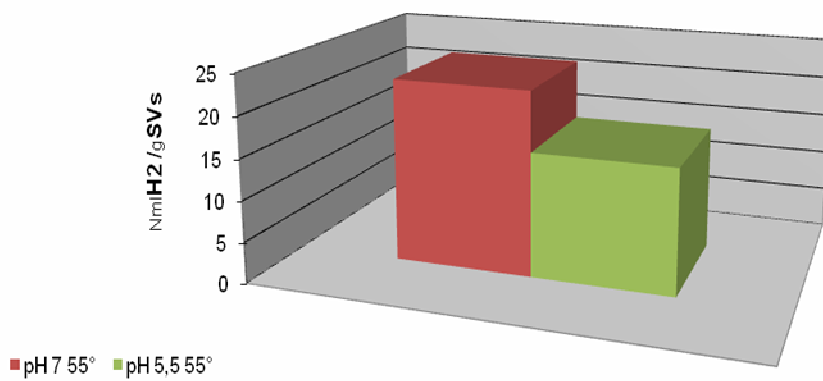


Figura 5.55 Produzioni specifiche di idrogeno.

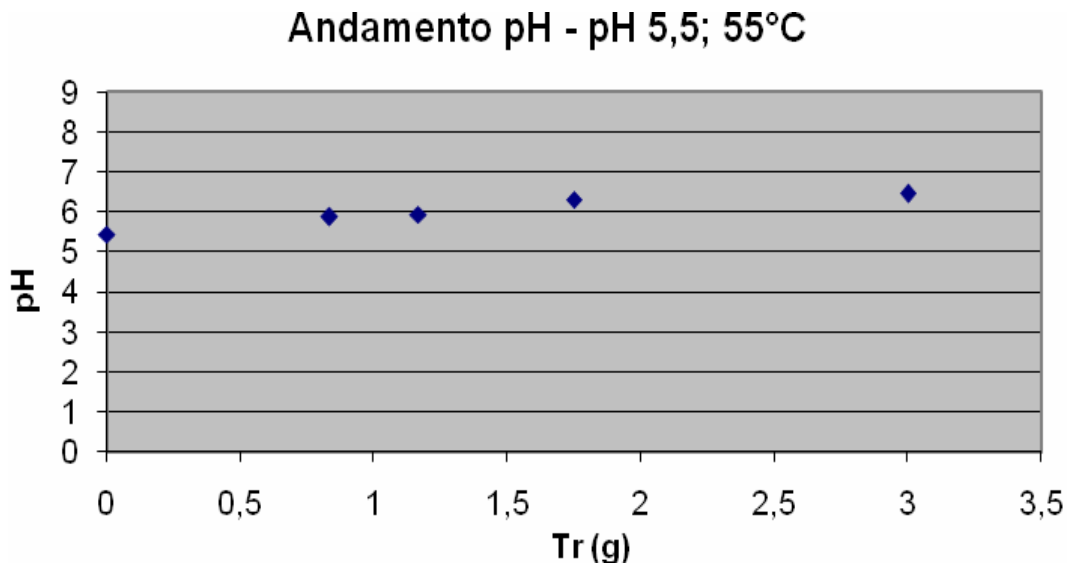


Figura 5.56 Andamento del pH nelle prove a pH 5,5.

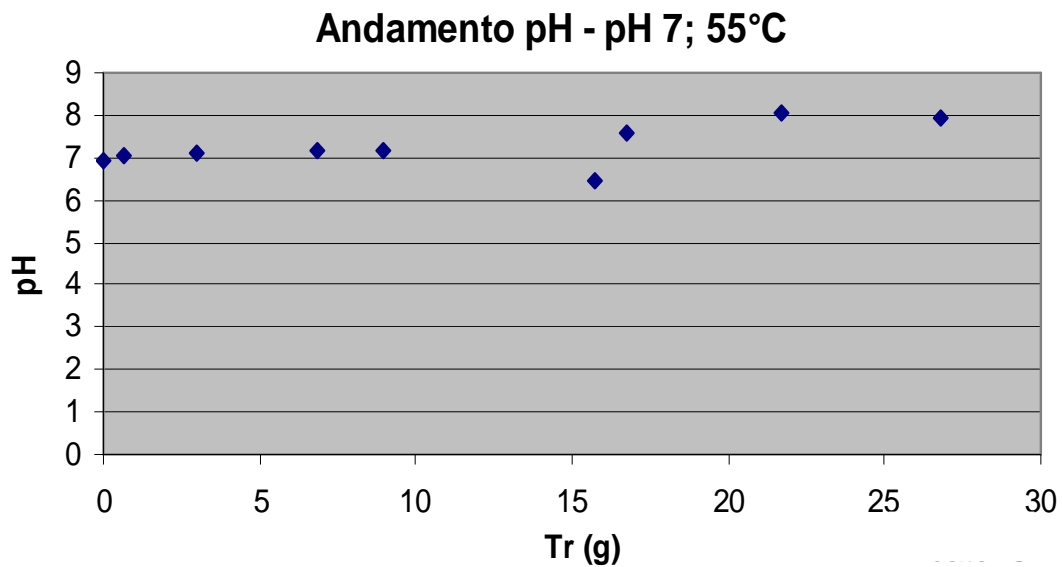


Figura 5.57 Andamento del pH nelle prove a pH 7.

In queste condizioni, con una biomassa idrogenoproduttrice presumibilmente selezionata mediante pretrattamento termico e dall'adozione di una temperatura di processo in campo termofilo, le produzioni specifiche migliori si sono raggiunte nei test avviati con pH iniziale pari a 7.

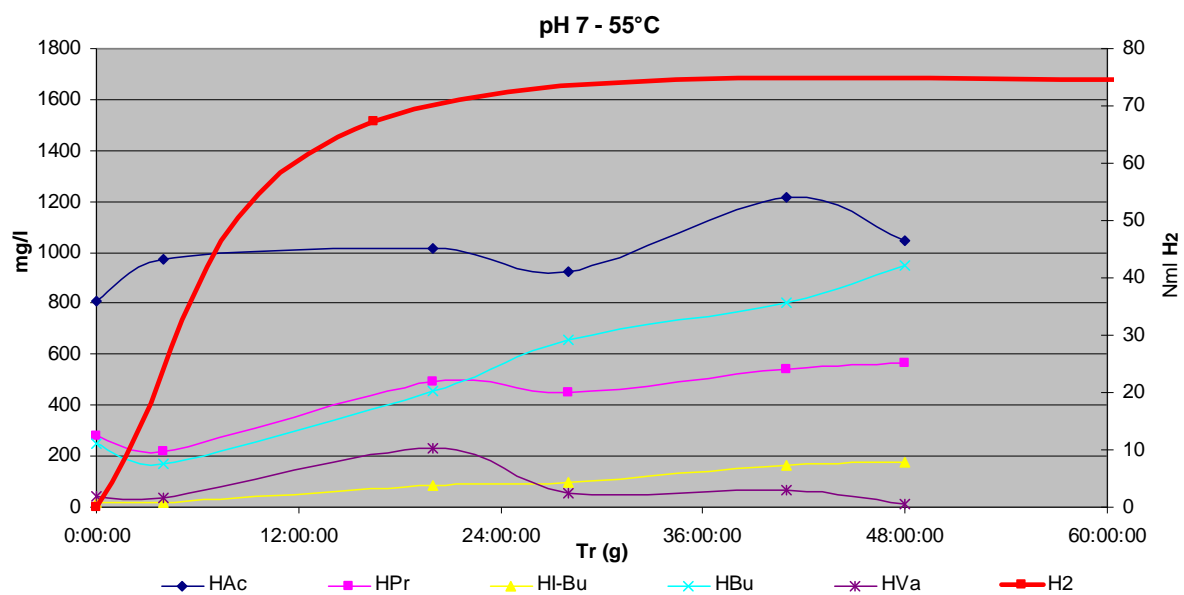
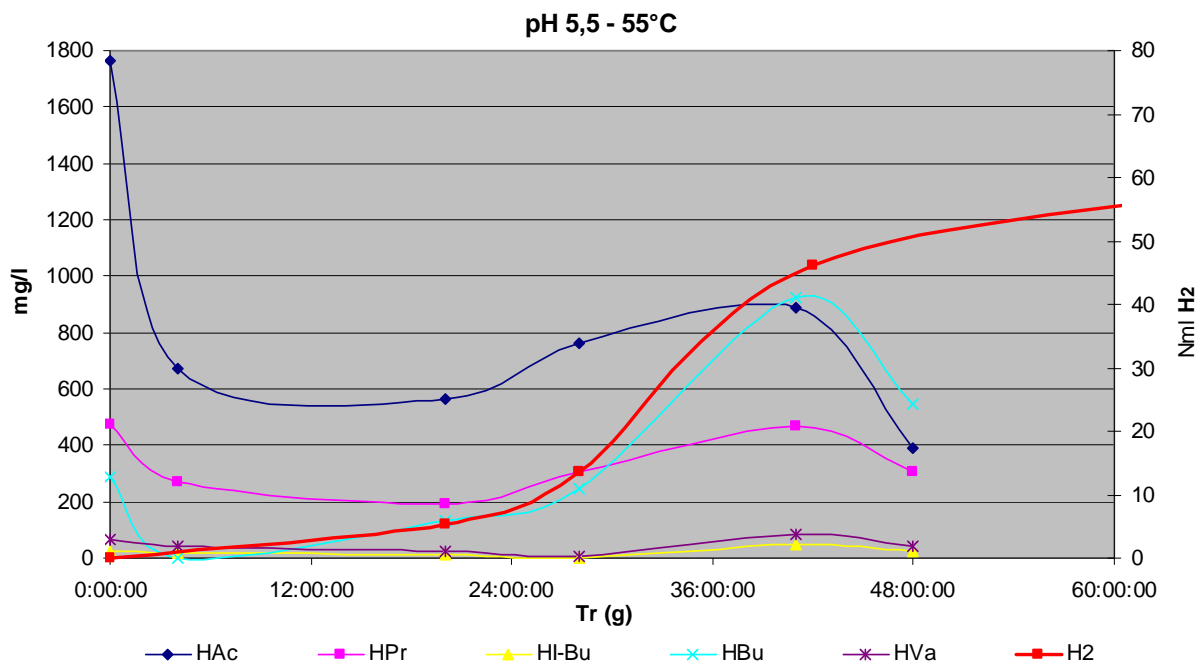


Figura 5.58 Sviluppo dei VFA.

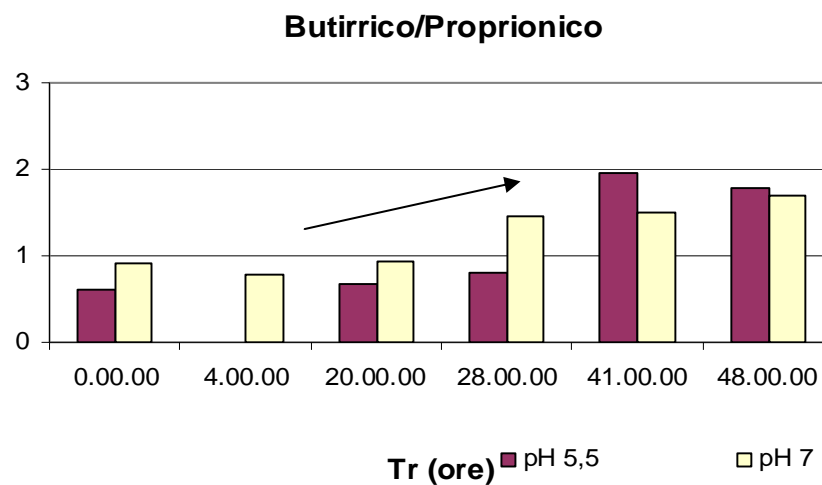
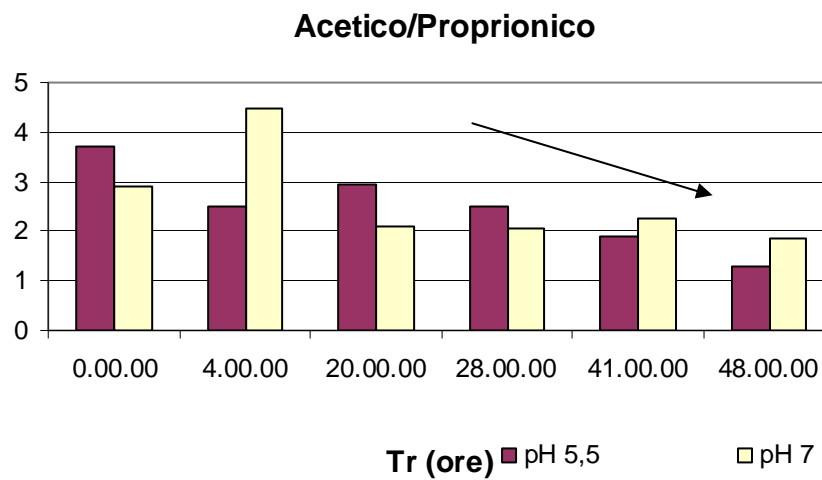
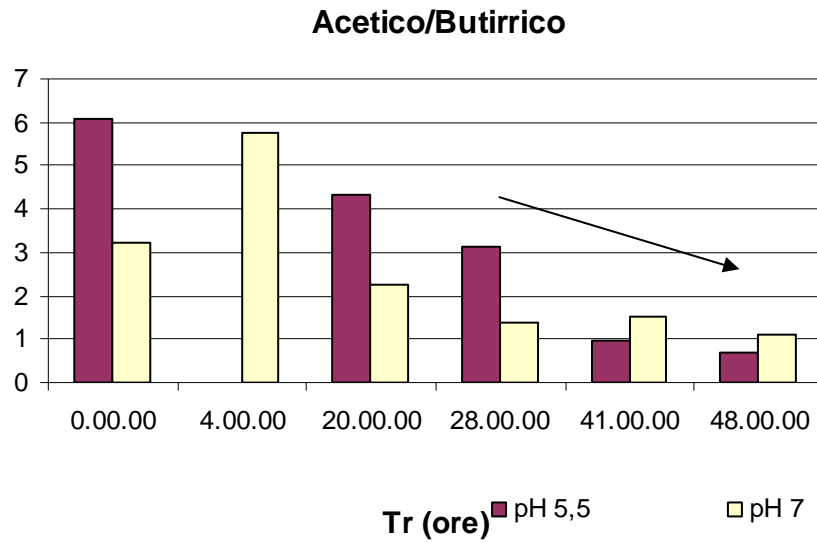


Figura 5.59 Relazioni tra acido acetico, propionico e butirrico.

Dai grafici sopra riportati (Figure 5.58 e 5.59) si nota che la produzione di idrogeno nelle prove avviate con pH iniziale pari a 5,5 si manifesta con circa 24 ore di ritardo (in corrispondenza del

superamento del valore di pH 6) rispetto alle prove con pH iniziale pari a 7; inoltre, nei test avviati a pH acido, la produzione di idrogeno è contemporanea ad uno shift metabolico, infatti si passa da una fermentazione acetica ad una butirrica, mentre nelle prove a pH neutro, la produzione di idrogeno sembra legata a quella dell'acido acetico (prime venti ore), cui stechiometricamente competerebbe una produzione di idrogeno doppia rispetto a quella associata all'acido butirrico. Comunque, per entrambe le prove, si osserva che la produzione di idrogeno si arresta quando il rapporto tra acido acetico ed acido butirrico scende al di sotto del valore 3, risultato riscontrato anche in letteratura Khanal S.K et al (2004).

5.2.4 QUARTO SET DI PROVE

Questo set di prove (Tabella 5.14) è caratterizzato da una temperatura di processo pari a 39°C, che in letteratura è indicata come quella ottimale per la produzione di idrogeno (H. Yokoi et al., 1995), e dall'uso di fango anaerobico sedimentato e pretrattato termicamente a 100°C per 30 minuti in una stufa.

MATRICE/PROVA	pHi	ST	SV	TKNi	NH₄⁺i
		(%)	(%ST)	mg/l	mg/l
Refluo suino	6,7	1,25	76,0		
F. A. Sedimen. e pretratt. term.	7,2	5,0	57,3		
pHi 5,5 – 39°C	5,5	3,9	68,5	1740	350
pHi 7 – 39°C	7,0	3,8	42,8	1340	490

Tabella 5.14 Caratterizzazione del quarto set di prove.

In questo caso, ovvero in condizioni mesofile, probabilmente la selezione dovuta al pretrattamento non è bastata per inibire i batteri metanogeni, infatti nelle prova a pH neutro la metanogenesi si avvia già dal 6° giorno, raggiungendo quindi basse produzioni di idrogeno come mostrato in figura 5.60.

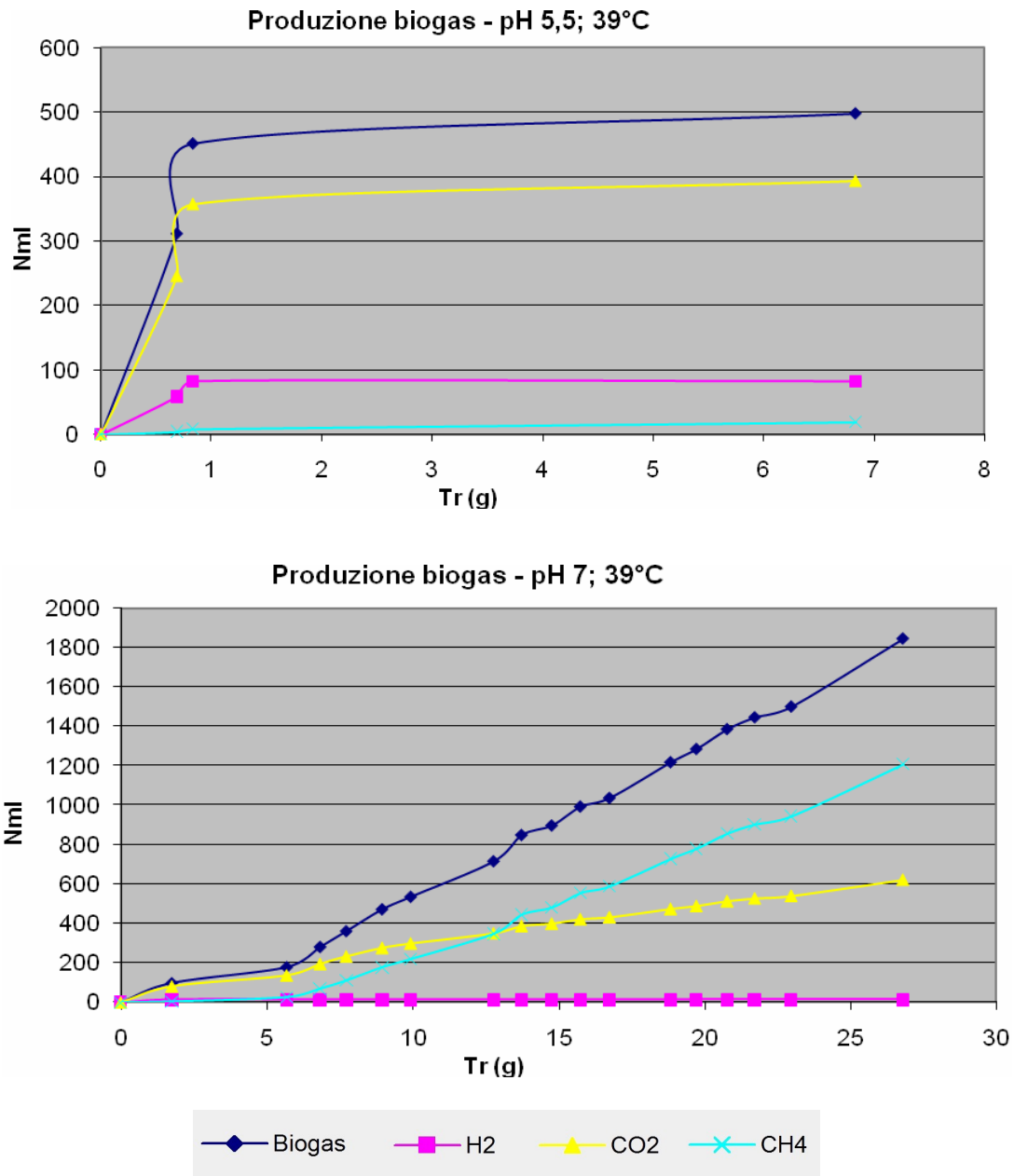


Figura 5.60 Produzioni di biogas.

Anche in questo caso è stato fatto un bianco di controllo, cioè una digestione anaerobica di solo inoculo e, come si può verificare dai grafici riportati in figura 5.61, in tali condizioni operative la produzione di idrogeno ottenuta dalle prove a pH iniziale 7 è analoga a quella del bianco.

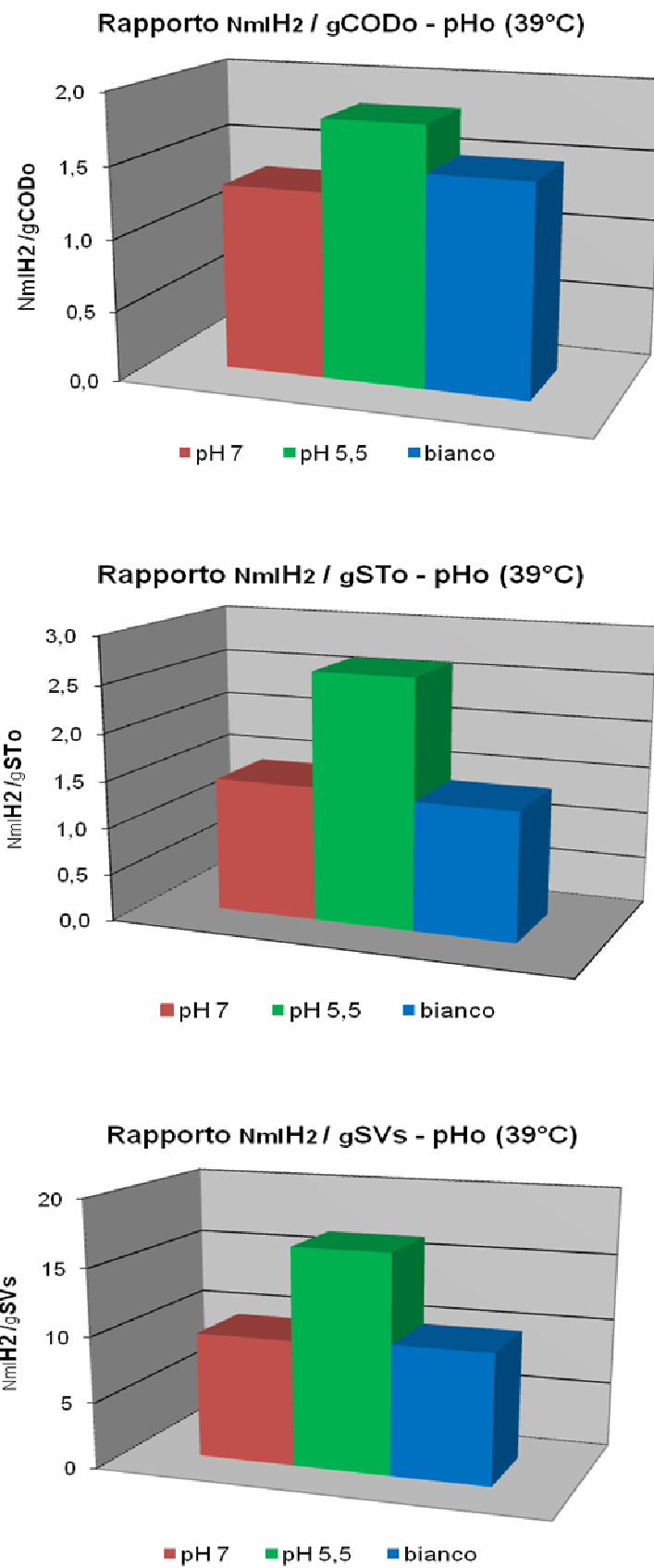


Figura 5.61 Produzioni specifiche di idrogeno.

Anche in condizioni mesofile assistiamo ad uno shift metabolico, anche se meno marcato, da una fermentazione acetica ad una butirrica; tuttavia, una cosa importante che si nota dai grafici in figura 5.62 e 5.63 e che giustifica la minor produzione ottenuta rispetto alle prove in termofila, è che la produzione di acido propionico, metabolita indesiderato, è analoga a quella dell'acido butirrico (il rapporto in peso tra i due acidi è circa uguale ad 1). Tale andamento si verifica sia in caso di pH iniziale neutro che acido. La ragione per cui le prove a pH iniziale pari a 5,5 ha raggiunto una produzione tre volte maggiore di quella a pH 7, probabilmente per la maggior selezione microbica avvenuta.

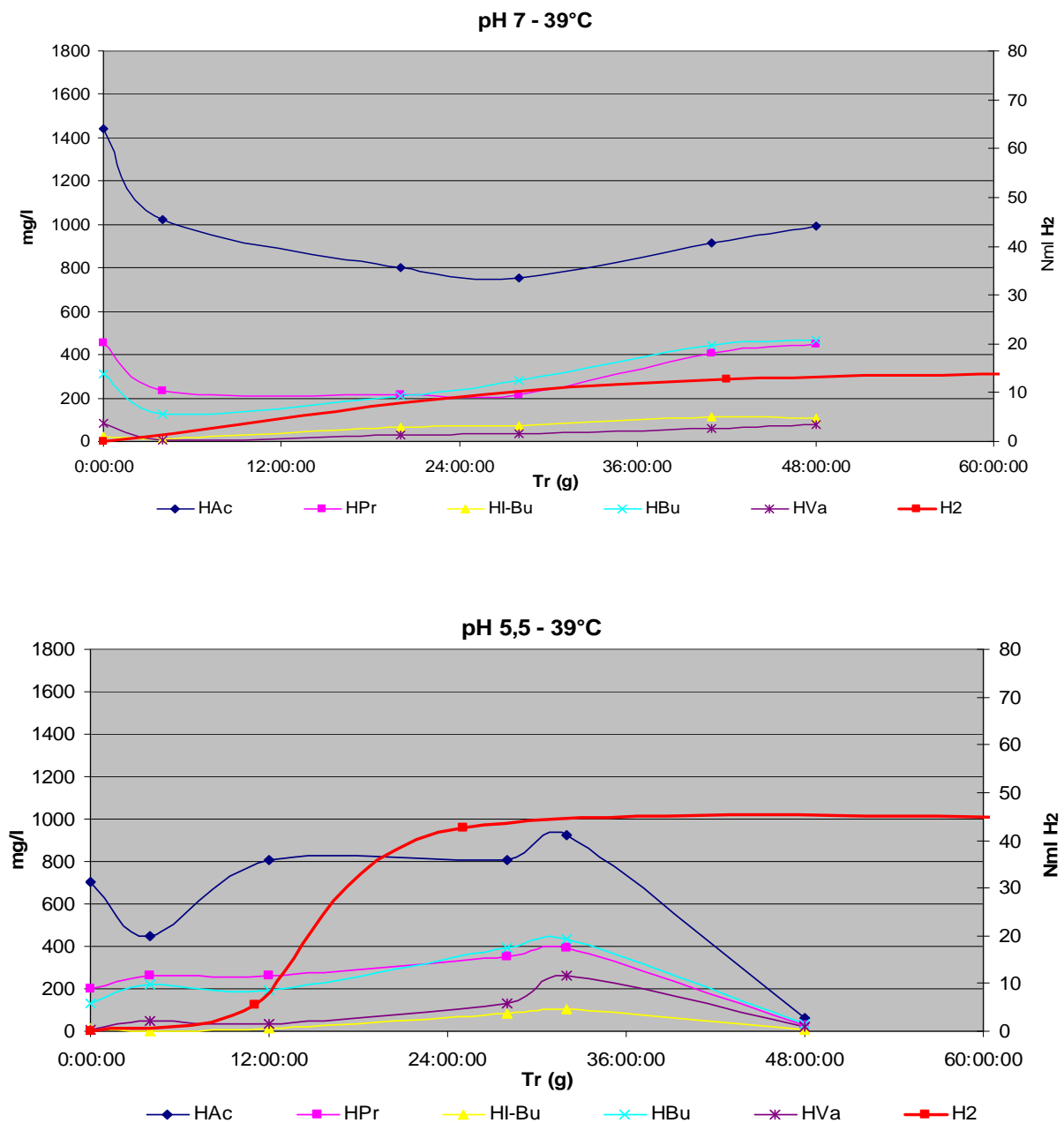


Figura 5.62 Sviluppo dei VFA.

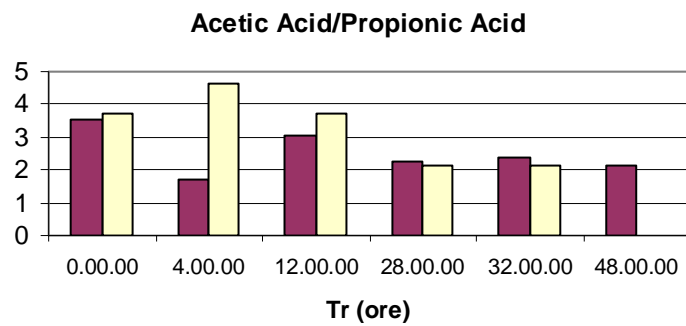
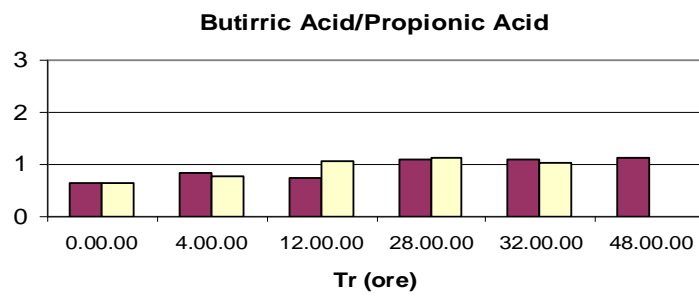
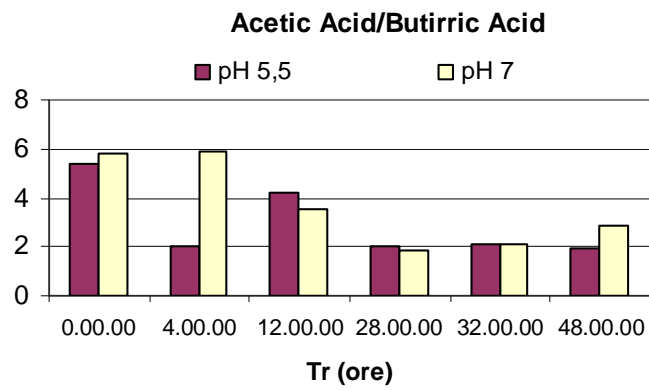


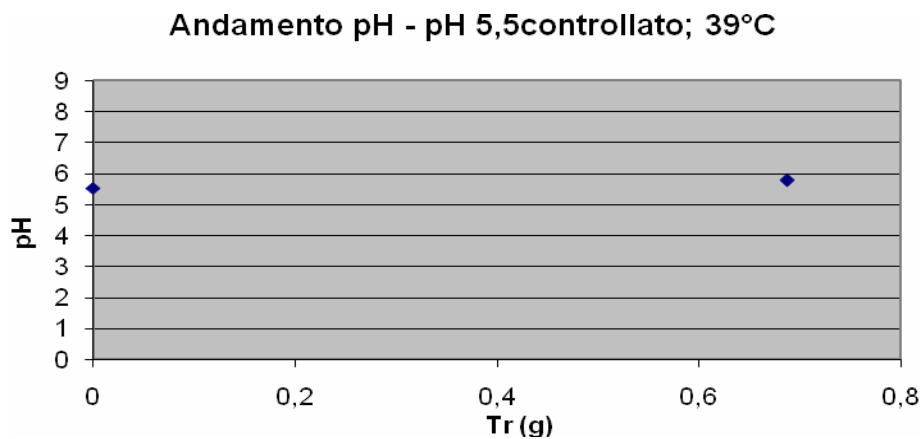
Figura 5.63 Relazioni tra acido acetico, propionico e butirrico.

5.2.5 QUINTO SET DI PROVE

Questo set di prove è caratterizzato da una temperatura di processo pari a 39°C con fango anaerobico sedimentato e pretrattato termicamente, come la precedente, ma con controllo del pH, come confermano i grafici sottostanti (Tabella 5.15 e figura 5.64).

MATRICE/PROVA	pHi	ST	SV	TKNi	NH ₄ ⁺ i
		(%)	(%ST)	mg/l	mg/l
Refluo suino	6,7	1,25	76,0		
F. A. Sedimen. e pretratt. term.	7,2	5,0	57,3		
pHc 5,5 – 39°C	5,5	2,9	59,7	1640	310
pHc 6 – 39°C	6,0	2,8	60,3	1220	440
pHc 7 – 39°C	7,0	3,3	63,8	2000	435

Tabella 5.15 Caratterizzazione del quinto set di prove.



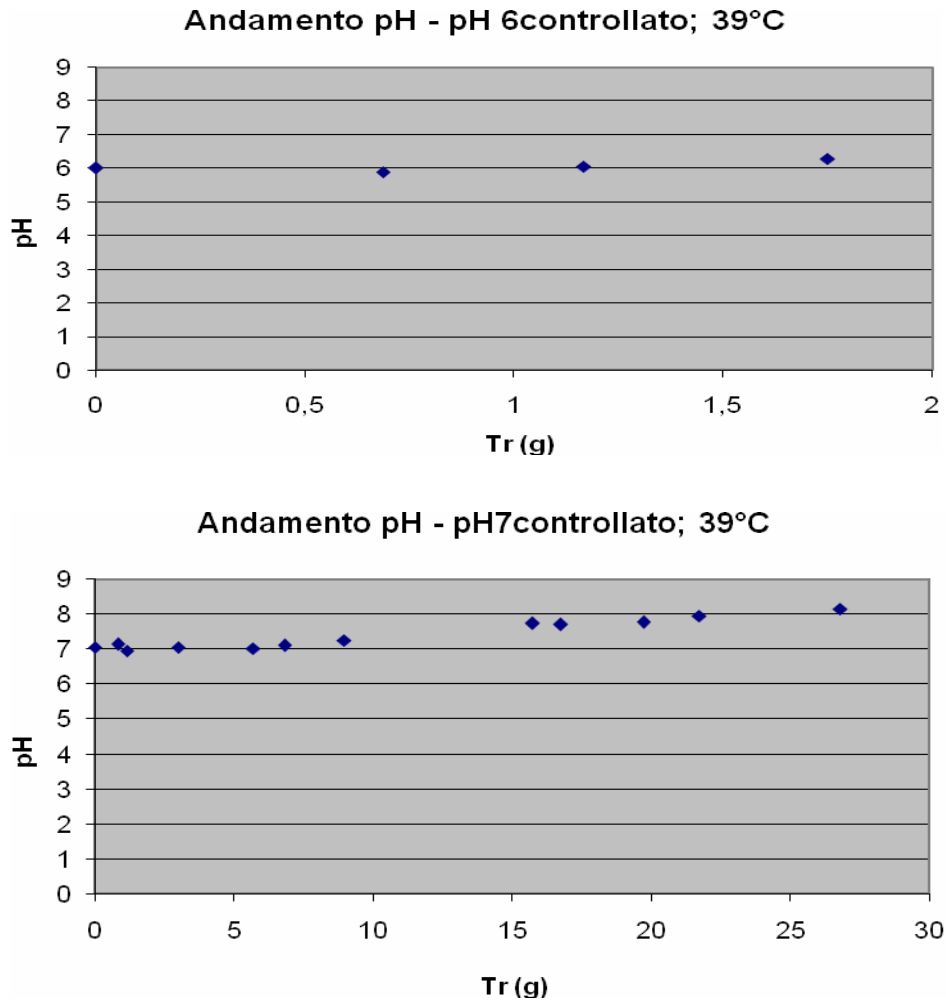
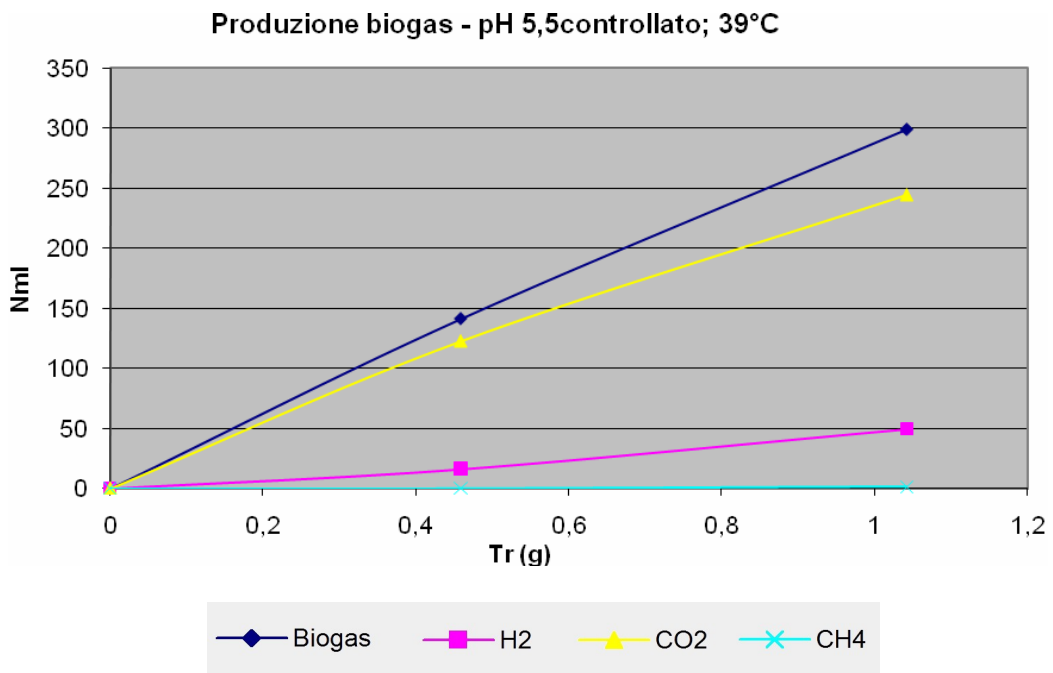


Figura 5.64 Evoluzione del pH.



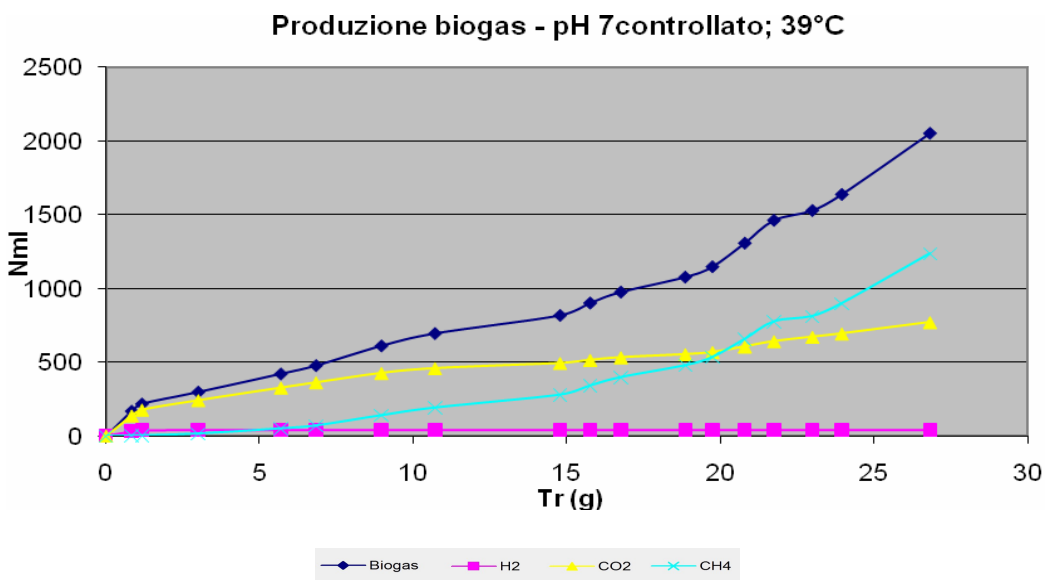
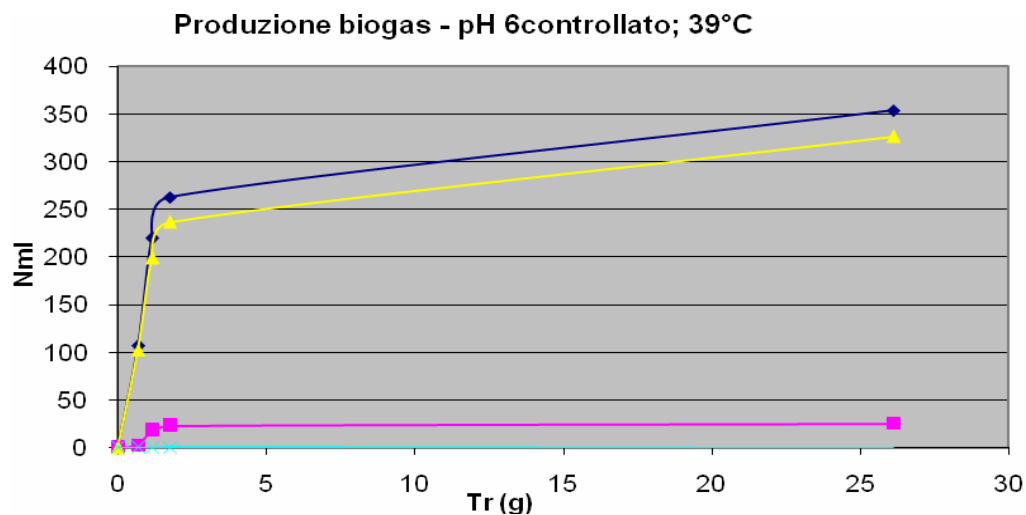


Figura 5.65 Produzioni di biogas.

Osservando i grafici di produzione di biogas (Figura 5.65) e dell'andamento del pH pressoché costante visto il controllo durante la prova, si nota un'inibizione della fase metanogenica sia nel batch con pH pari a 5.5 che quello con pH 6, mentre il batch a pH 7 entra nella fase metanigena stabile con conseguente maggior produzione di metano e minor produzione di idrogeno come si può verificare dai sottostanti grafici (Figura 5.66), che rappresentano le produzioni di idrogeno specifiche ottenute.

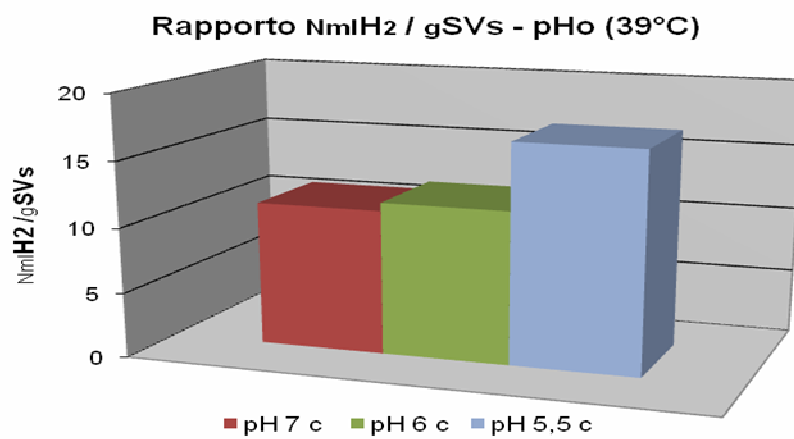
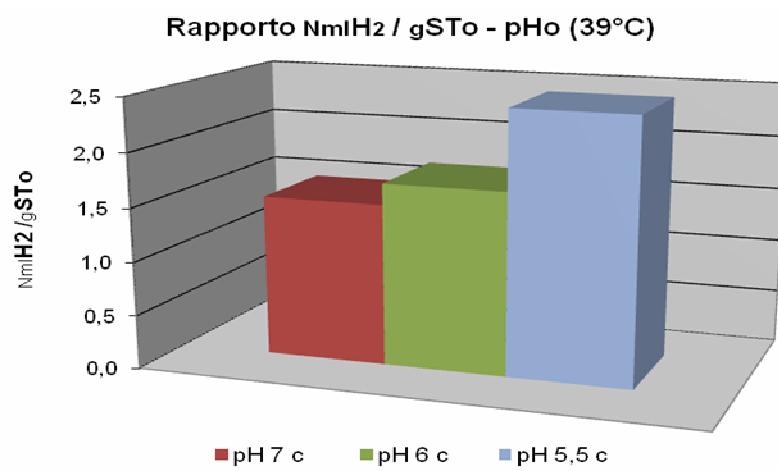
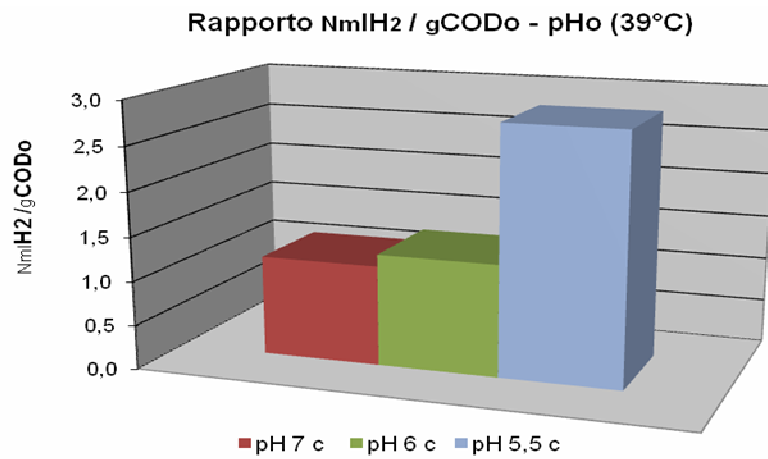


Figura 5.66 Produzioni specifiche di idrogeno.

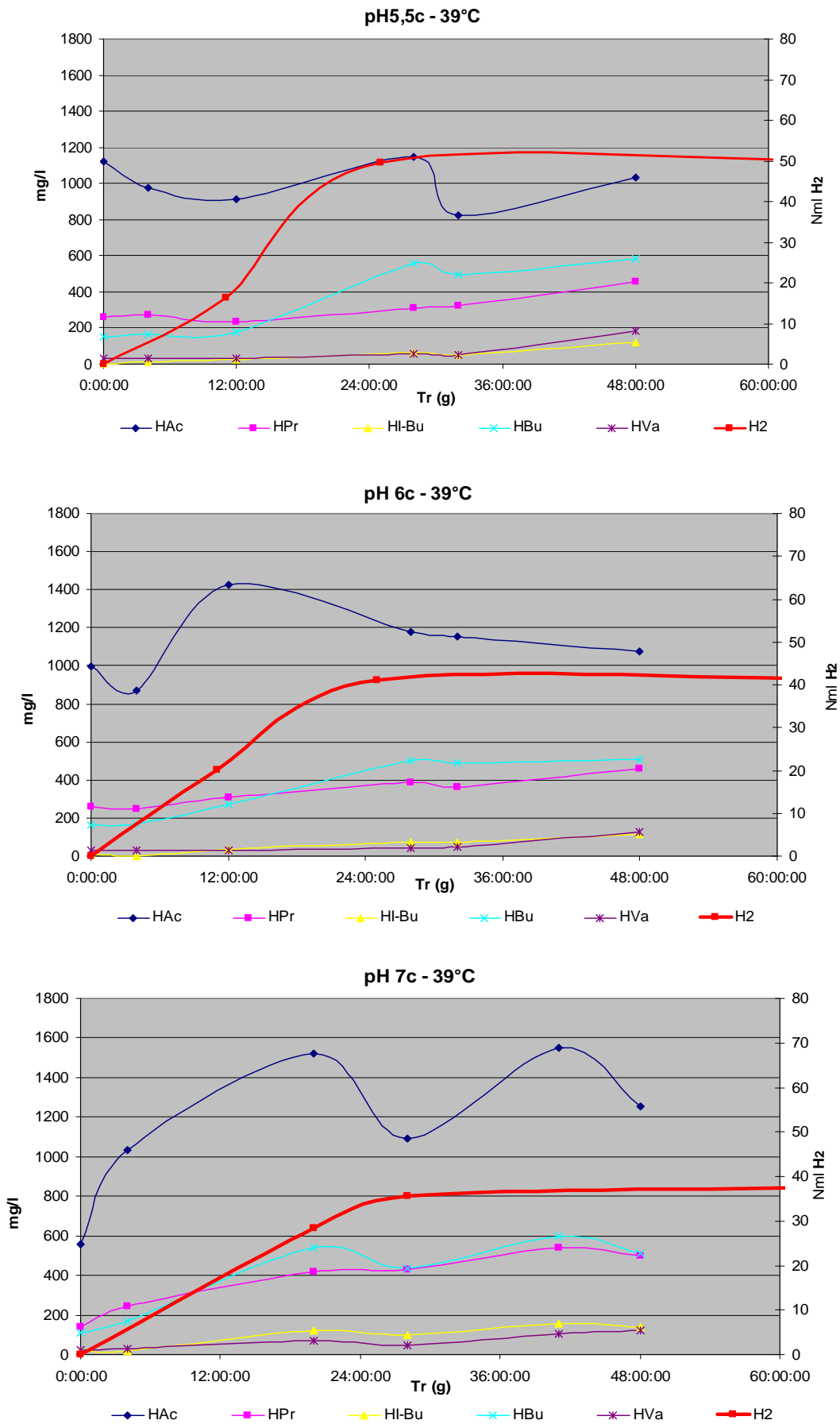


Figura 5.67 Sviluppo di VFA.

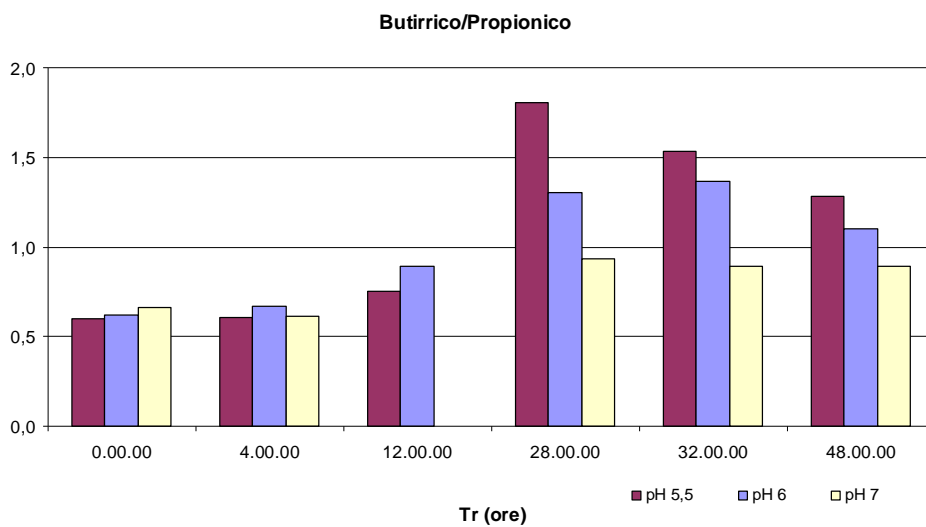
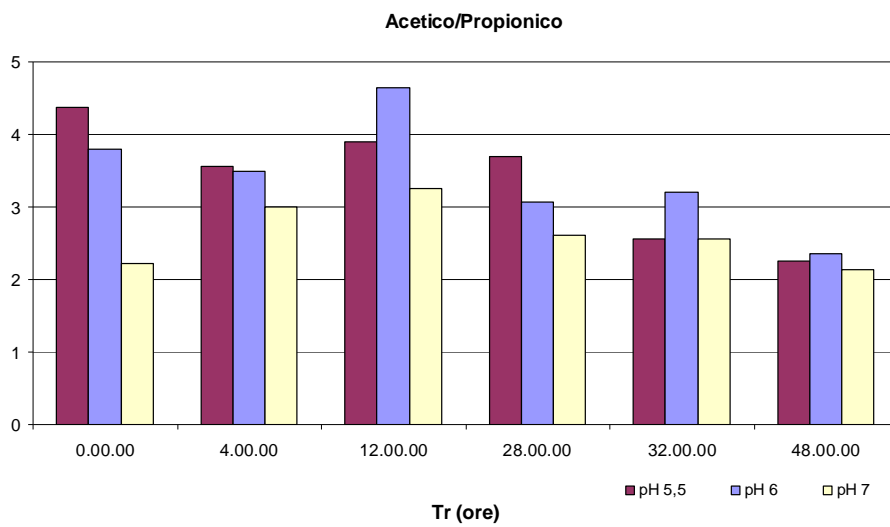
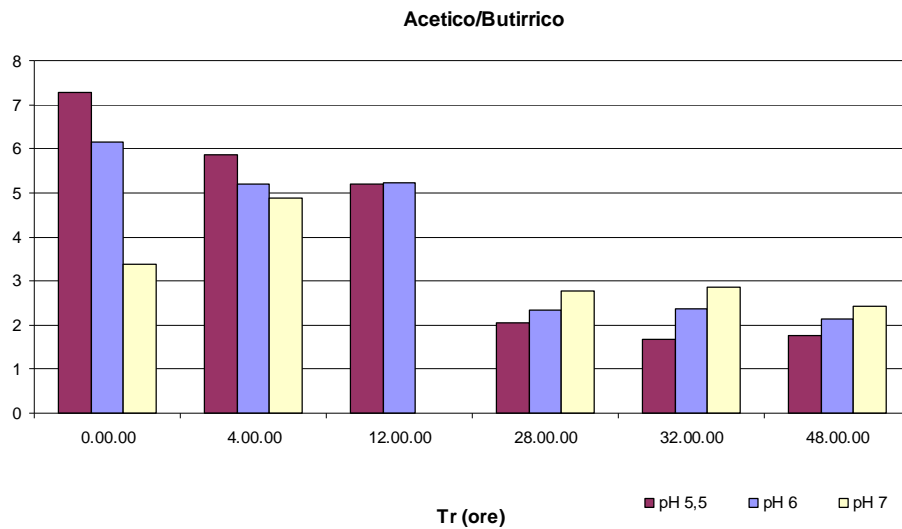


Figura 5.68 Relazione tra acido acetico, propionico e butirrico.

Come si nota dallo studio dello sviluppo dei VFA (Figura 5.67), anche in questo caso la produzione di idrogeno risulta maggiore nella prova a pH 5,5 in corrispondenza di un maggiore rapporto tra acido butirrico ed acido propionico (Figura 5.68).

I risultati confermano che le miscele a pH bassi siano più favorevoli allo sviluppo di biomassa acidogenica, al contrario di quelle con valori di pH alto più idonee allo sviluppo dei batteri metanogeni.

5.2.6 SESTO SET DI PROVE

Questo set di prove (Tabella 5.16) è caratterizzato da condizioni operative analoghe a quelle del quarto set di prove, temperatura di processo pari a 39°C e fango anaerobico sedimentato e pretrattato termicamente, ma si differenzia da esso nel gas utilizzato per garantire le condizioni anaerobiche: l'elio.

MATRICE/PROVA	pHi	ST	SV	TKNi	NH ₄ ⁺ i
		(%)	(%ST)	mg/l	mg/l
Refluo suino	7,3	1,25	76,0		
F. A. Sedimen. e pretratt. term.	7,0	3,1	56,1		
pHi 5,5 – 39°C	5,5	2,63	58,1	1840	530
pHi 6 – 39°C	6,0	2,4	57,6	2540	1340
pHi 7 – 39°C	7,0	1,71	54,1	1780	1250

Tabella 5.16 Caratterizzazione del sesto set di prove.

In questo caso i risultati sono in contrasto con quelli ottenuti quando è stato utilizzato l'azoto per instaurare l'anaerobiosi; tuttavia, osservando le scarse rese specifiche ottenute (Figura 5.69) ci si rende conto che evidentemente l'elio ha causato inibizione di alcuni processi metabolici fondamentali.

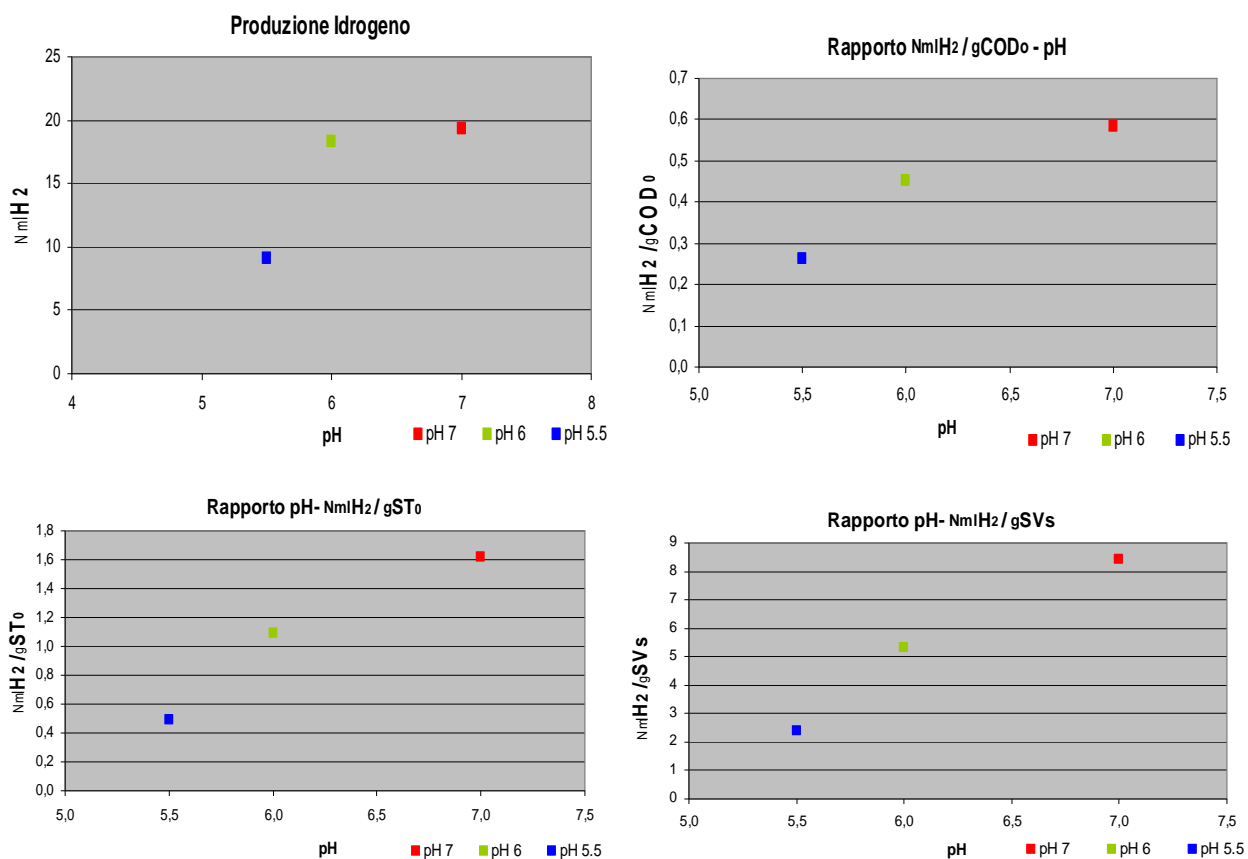


Figura 5.69 Produzioni specifiche di idrogeno.

5.2.7 RISULTATI GENERALI E DISCUSSIONE

Le prove volte alla produzione di H₂ gassoso hanno richiesto un attento controllo delle condizioni sperimentali, per quanto attiene sia la necessità di un pretrattamento finalizzato alla inibizione degli eventuali microrganismi metanigeni presenti, sia ai valori dei parametri operativi mantenuti durante la digestione, e soprattutto quelli imposti nella fase iniziale.

In merito alla tipologia del pretrattamento da applicare, la principale metodologia utilizzata per inibire i microrganismi metanigeni, permettendo quindi una maggior produzione di idrogeno nella prima fase di digestione del substrato, è la scottatura della miscela a 100°C per almeno 30 minuti (Muntoni et al.,2005).

Un'altra alternativa è l'impiego di additivi quali il bromoetansulfonato (BES).

In questa sperimentazione abbiamo voluto verificare gli effetti di una sedimentazione e del pretrattamento termico sopra descritto.

Come si può vedere dai risultati di seguito riportati (Tabella 5.17 e figura 5.70 – 5.71), è stata confermata la maggior efficacia del pretrattamento termico nei confronti dell'inibizione dei batteri metanogeni, che in esperienze regresse è stata confermata dalle analisi sulla composizione della comunità microbologica:

Condizioni	Inoculo	PIG	H2 cum	Max%	CH4 cum	CH4%
	%	%	Nml	%	Nml	%
pH7,55°C T.Q.	50	50	5,88	1,21	910,62	65,94
pH7,55°C Sed.	50	50	34	17	107,54	18,18
pH7,55°C Sed.+Term.	50	50	75,16	27,74	933	58,38

Tabella 5.17 Risultati delle prove sui pretrattamenti dell'inoculo.

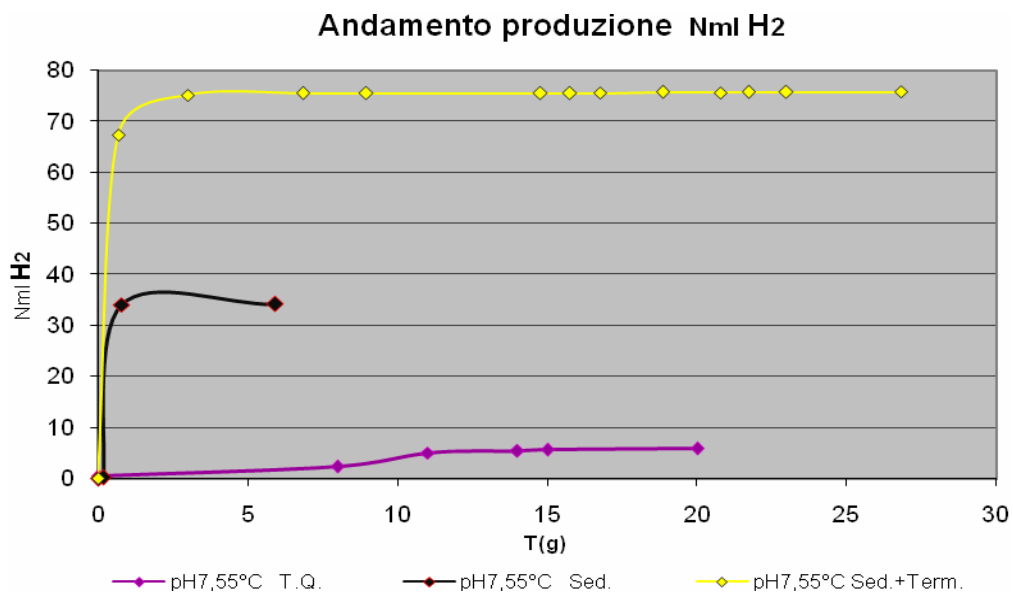


Figura 5.70 Produzioni cumulative di idrogeno.

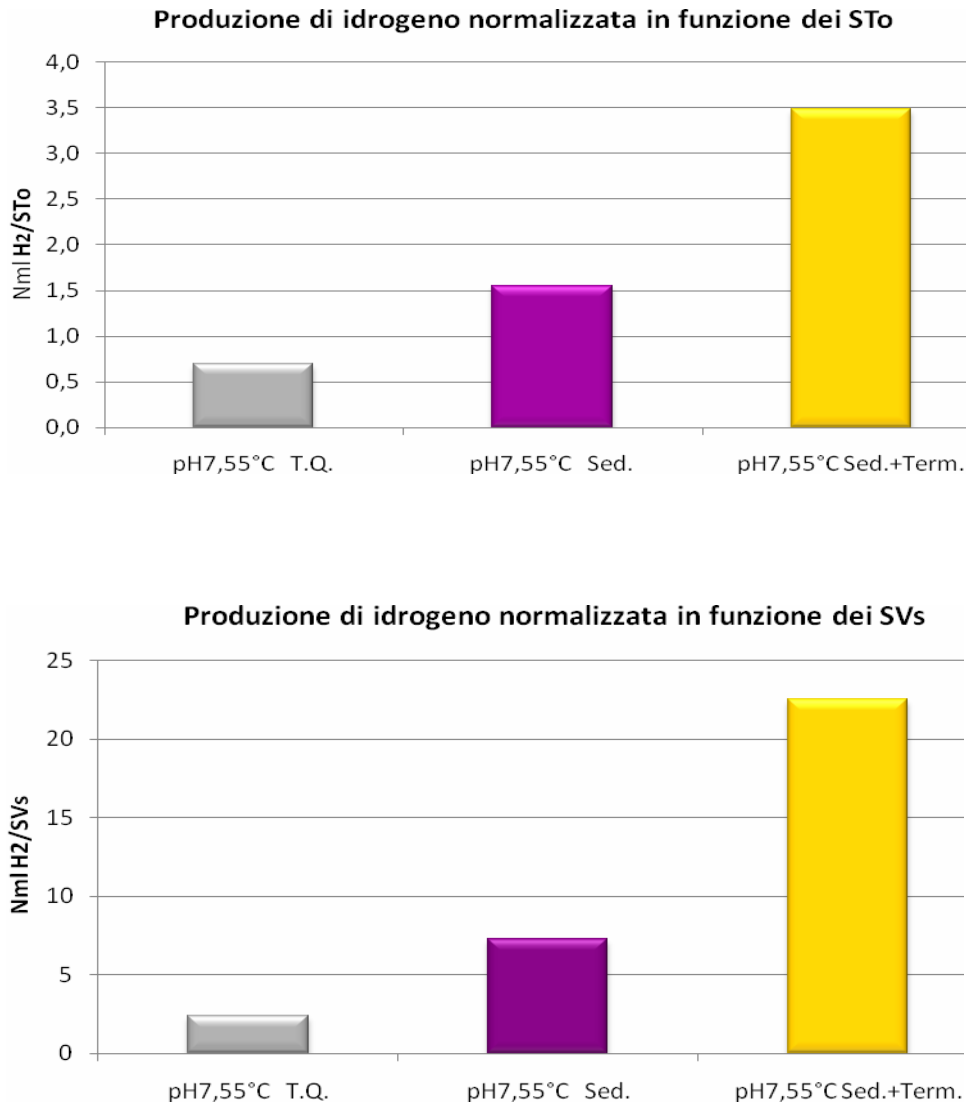


Figura 5.71 Produzioni specifiche di idrogeno.

Per quanto riguarda le prove condotte in mesofila con diversi valori del pH iniziale, in accordo con i dati di letteratura Lay J.J., et al. (1999) il valore di pH cui corrisponde la massima produzione specifica di idrogeno (15 Nml H₂/g SVs) è 5,5; inoltre, in esperienze fatte sul medesimo substrato, si è visto che tale miglioramento è da attribuirsi ad una selezione più spinta di batteri idrogenoproduttori, in particolare, dei Clostridia.

In generale, si è osservato che sia la temperatura che il pH iniziale influenzano le fasi di idrolisi ed acidogenesi (Kyazze et al., 2007; Shin et al., 2004).

Confrontando i risultati ottenuti in mesofila per le prove con pH controllato o imposto solo inizialmente, si nota che l'effetto del pH iniziale sulla produzione di H₂ sembra essere più rilevante di quello prodotto dal controllo del pH durante l'idrogenogenesi, come illustrato in figura 5.72 e

5.73; ciò suggerisce che l'effetto benefico sulla resa del processo deve essere attribuita alla promozione dell'idrolisi delle molecole organiche complesse, indotta all'inizio del processo attraverso il controllo del pH iniziale (Khanal SK et al., 2004). Prolungare il controllo del pH durante il processo, non ha provocato ulteriori miglioramenti della generazione di H₂, anche quando il pH iniziale era controllato a 5,5, suggerendo così che il miglioramento della fase di idrolisi risulta effettivo se il controllo del pH viene applicato durante lo start-up, ma, terminata tale fase, si sviluppano fenomeni aggiuntivi che ostacolano l'aumento della produzione di H₂. Al contrario, per valori di pH superiori a 5,5, è stato rilevato un lieve effetto positivo, ma non troppo significativo, del controllo del pH durante il processo.

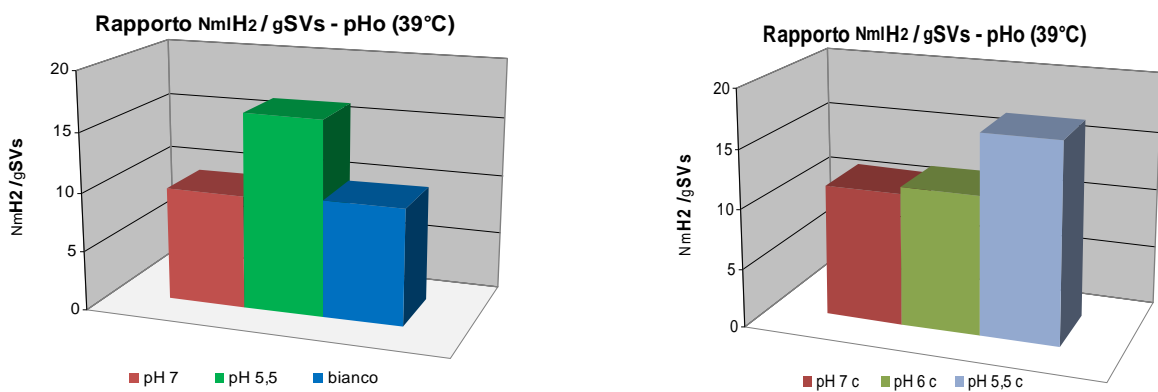


Figura 5.72 Produzioni di idrogeno a 39°C per prove con pH controllato o imposto in fase iniziale

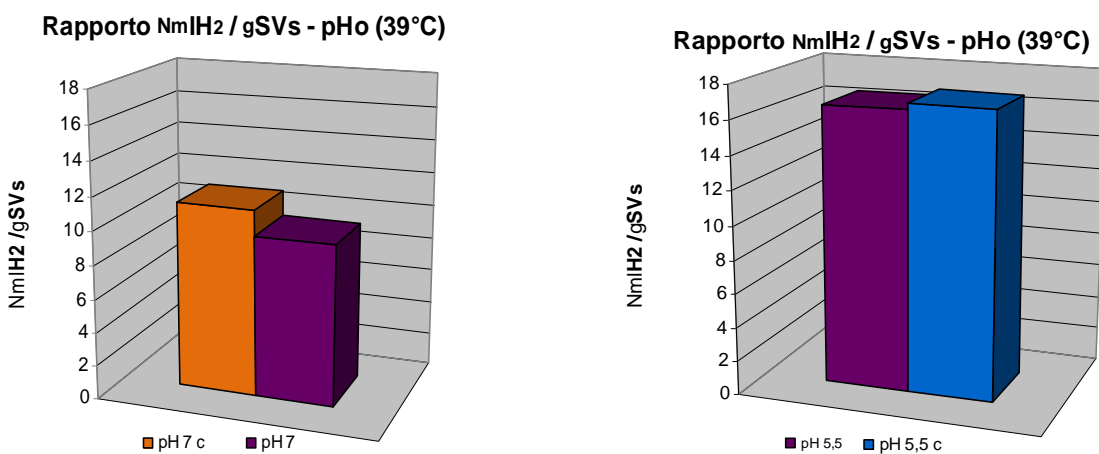


Figura 5.73 Effetto del controllo del pH sulle produzioni di idrogeno a 39°C per prove con pH 5,5 e 7.

In condizioni termofile (55 ° C) un aumento dei tassi di produzione H₂ è stato rilevato per la prova con valore iniziale di pH pari a 7 (Figura 5.74). Valdez-Vasquez (2005) ha riferito che tale temperatura esercita due effetti principali sulla produzione di H₂: (i) favorisce l'idrogenasi, enzima chiave coinvolto nella conversione reversibile di protoni ad idrogeno molecolare e (ii) (Koesnadar et al 1991.) promuove lo sviluppo dei Clostridium sp, responsabili della produzione di H₂ (Fang et al., 2002 et. Liu al, 2002). I rendimenti di produzione di H₂ ottenuti a pH 7 e 5,5 dimostrano che i microrganismi idrogenogenici possono adattare il loro metabolismo ad entrambi i valori di pH. Tuttavia, un'indagine più approfondita è necessaria al fine di esplorare le dinamiche delle specie microbiche e la selezione indotta dalle diverse condizioni operative.

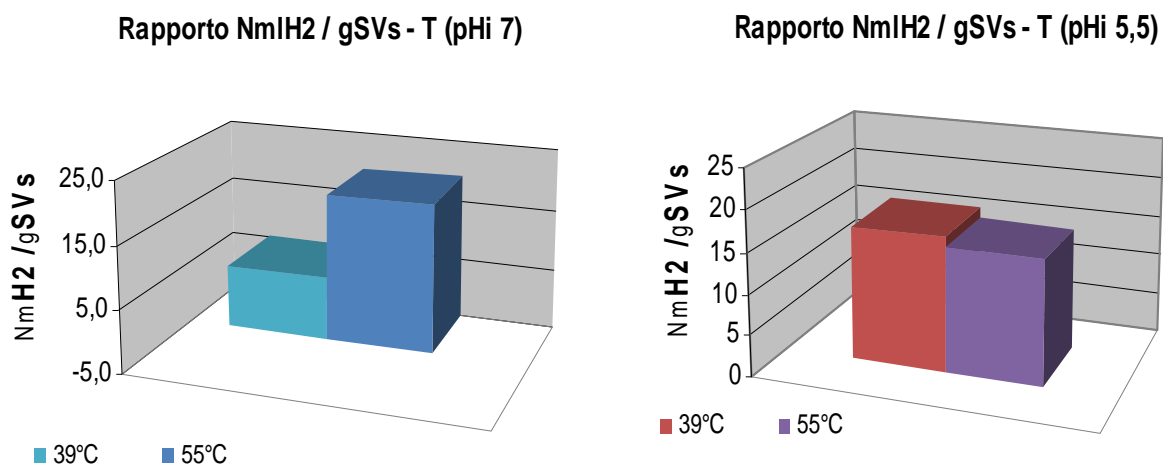


Figura 5.74 Effetto della temperatura sulle prove con pH 5,5 e 7.

Nelle prove di digestione anaerobica, l'idrogeno può formarsi sia per la degradazione degli zuccheri, che durante quella delle proteine; in quest'ultimo caso, solitamente, oltre allo sviluppo di acidi e H₂, si ha il contemporaneo rilascio di ammoniaca che può tamponare la soluzione, evitando il brusco calo di pH, sfavorevole ai microrganismi produttori di idrogeno, che si verificherebbe altrimenti.

La fermentazione degli zuccheri (o dei carboidrati) avviene principalmente secondo le reazioni :

Acetic acid production



Butyric acid production



Propionic acid production



Questo è il metabolismo più diffuso dei Clostridia, la specie predominante identificata nelle prove. Durante il processo anaerobico, l'idrogeno è prodotto durante la fase di crescita esponenziale dei microrganismi, ma quando questa arriva a regime stazionario, la reazione passa dalla produzione di idrogeno a quella di solventi (con consumo di idrogeno), come nello schema di seguito riportato in figura 5.75.

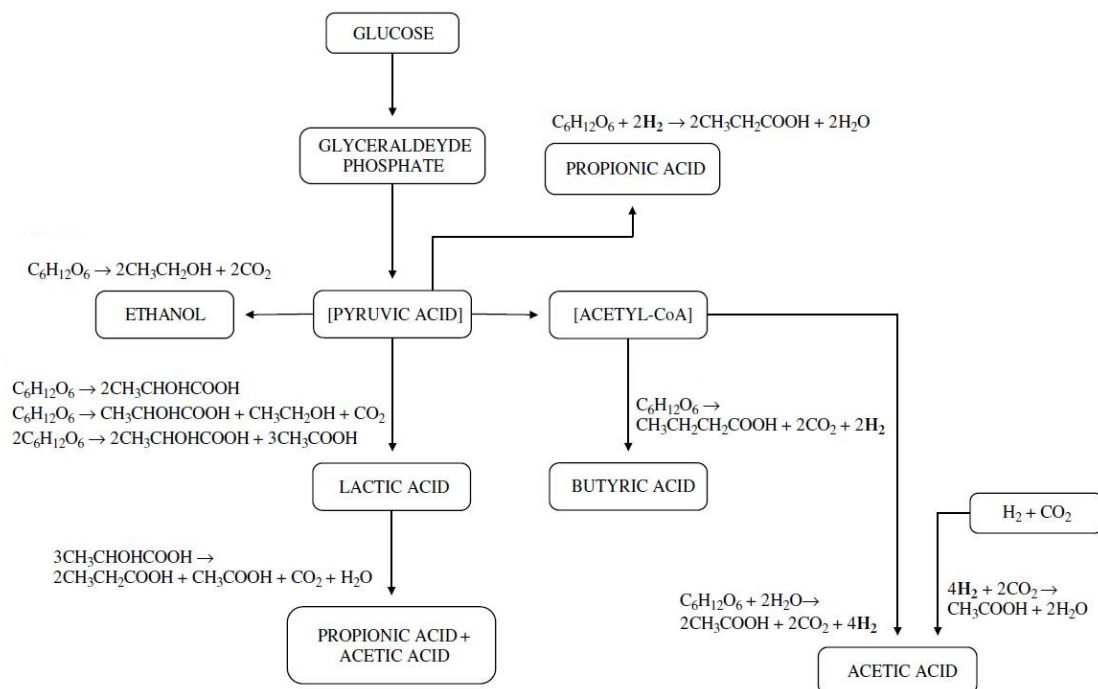


Figura 5.75 Percorso degradativi dei VFA (Antonopoulou G. et al., 2008).

Apparentemente questo cambiamento della direzione del metabolismo verso un prodotto di reazione piuttosto che un altro, può essere dovuta all' accumulo di VFA; biologicamente questo fenomeno si spiega con un particolare meccanismo proprio di molti microrganismi (Clostridia, Butyribacterium, Enterobacter, Bacillus, Bacteroidetes, Ruminococcus, Peptostreptococcus, Acidobacter, Rhodobacter, Butyrvibrio,...), trovati in prove analoghe condotte un paio di anni fa, detto anche "valvola di idrogeno", secondo cui, a pressioni parziali di H₂ che variano tra 10⁻³ e 10⁻⁴ atm a secondo della specie coinvolta, il metabolismo cambia trasformandosi, per così dire, da idrogeno

produttore ad idrogenofilo (un citocromo responsabile di tale meccanismo è la ferredoxina che, in assenza di Fe, viene inibita).

Questa è la ragione per cui, solitamente, i batteri idrogeno produttori vivono più a lungo in simbiosi con metanigeni o, in generale, con consumatori di idrogeno.

In accordo con i risultati di Wang et al. (2009), la concentrazione di VFA è aumentata con la produzione di H₂. In particolare, durante la fase iniziale del processo di fermentazione, acido acetico e propionico e sono i più abbondanti in soluzione; dopo 24 ore, il percorso fermentativo cambia direzione spostandosi verso la produzione di acido acetico e butirrico (Anotonopoulou et al., 2008), in corrispondenza alla massima produzione di idrogeno. In particolare, uno sviluppo crescente di acido butirrico è stato osservato nelle prove a pH 5,5 e in termofila a pH 7; minori produzioni di idrogeno si sono rilevate nelle prove in cui c'era una buona produzione di acido propionico, in rapporto circa unitario rispetto al butirrico.

Circa il 30% dei percorsi degradativi passa attraverso l'acido propionico (Speece et al. 2006), in particolare tutti quelli originati da polimeri con un numero dispari di atomi di carbonio e da alcuni zuccheri. Il propionato è indicato da molti come il più difficile degli acidi grassi volatili da degradare e diverse cause sono state indicate come responsabili. In generale, una maggior velocità di produzione di acido propionico si verifica ad un pH di circa 5,5, ma nelle prove descritte nel presente lavoro di tesi l'accumulo si è riscontrato in corrispondenza soprattutto delle prove a pH 6 e a pH 7 a 39°C. Alcuni studi hanno messo in relazione l'aumento della velocità di produzione di acido propionico con un'elevata pressione parziale di idrogeno: una maggiore produzione di idrogeno potrebbe dunque avere effetto negativo sulla successiva fase di metanogenesi, con una riduzione delle rese ed una minore efficacia globale sull'abbattimento della sostanza organica utilizzata come substrato (Boone 1982, Fynn e Syafila 1990). Altri studi tuttavia smentiscono la precedente interpretazione, riscontrando una relativa indipendenza tra concentrazione di acido propionico e pressione parziale di idrogeno (Ren et al 1997, Inanc et al 1996).

Secondo un'ipotesi alternativa l'accumulo di acido propionico è determinato da alte concentrazioni di NADH. Il mantenimento del corretto rapporto NADH/NAD⁺ è essenziale per il corretto funzionamento delle cellule e la riossidazione del NADH accoppiata alla produzione di acido propionico, in ambiente anaerobico, produce un numero maggiore di molecole di NAD⁺, rispetto alla produzione di acido butirrico (Cohen et al 1984, Dinopoilou et al 1988, Ren et al 1997). Sebbene gli studiosi siano concordi nell'indicare l'accumulo di propionato quale sintomo di un qualche problema nell'andamento della digestione, esiste una certa discrepanza in letteratura circa le cause di tale accumulo.

In conclusione, possiamo dire che il refluo suinicolo, per sua natura, non presenta caratteristiche di idoneità alla produzione di idrogeno per il suo scarso contenuto in zuccheri; tuttavia, il suo forte potere tampone lo rendono un preferibile cosubstrato per la codigestione con materiali ricchi di frazioni rapidamente fermentescibili come la frazione organica dei rifiuti urbani, che tratteremo nel prossimo capitolo.

5.3 RIDUZIONE DEL CONTENUTO IN IDROGENO SOLFORATO

Abbiamo già precedentemente commentato il potere corrosivo dell'idrogeno solforato ed i metodi più utilizzati per ridurne il contenuto nel biogas prodotto durante la digestione anaerobica ed abbiamo valutato gli abbattimenti raggiungibili in batch, concentrandoci soprattutto sulla fase metanigena. In questo caso, nell'ottica di utilizzare un processo a due fasi, con l'ottimizzazione della produzione di idrogeno nel primo stadio e di metano nel secondo, tenendo presente che la maggior parte dell'idrogeno solforato viene prodotta durante l'idrogenogenesi (Figura 5.76 in cui si rappresentano i risultati degli esperimenti discussi nei paragrafi precedenti), abbiamo voluto testare di nuovo l'abbattimento di tale composto mediante precipitazione chimica di solfuro ferroso, focalizzandoci, però sulla fase idrogenogenica.

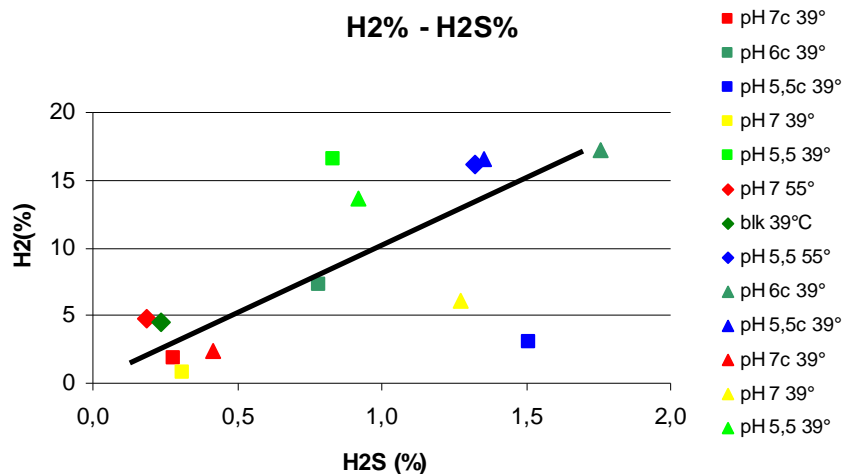
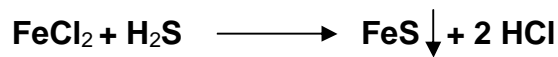


Figura 5.76 Relazione lineare tra la produzione di H₂ e H₂S durante prove di produzione di idrogeno da digestione anaerobica di refluo suinicolo.

Il cloruro ferroso (utilizzato in concentrazione pari a 4,4 mmol/l) reagisce con lo ione solfuro (S²⁻), derivante dall'idrogeno solforato, secondo la seguente reazione:



Il solfuro ferroso formatosi precipita, avendo un prodotto di solubilità molto basso, permettendo la rimozione dell'idrogeno solforato dalla miscela e quindi dal biogas effluente dal reattore.

L'acido cloridrico (HCl), prodotto dalla reazione, non crea problemi al sistema, sia per le basse concentrazioni di H₂S presenti (ppm) sia in merito alla buona capacità tampone del substrato utilizzato.

Abbiamo per tanto avviato prove analoghe a quelle discusse nel capitolo precedente, replicando in particolare i test con pH iniziale pari a 7 in condizioni mesofile e termofile e quella a 39°C con controllo del pH (riassunte in Tabella 5.18), aggiungendovi i Sali di ferro menzionati. La miscela di alimentazione è stata mantenuta costante rispetto alle prove precedenti, 350 g di liquame suino e 350 g di fango anaerobico, in modo da poter confrontare i risultati ottenuti. Le prove hanno avuto una durata di 10 giorni.

T	Controllo pH
39°C	-
55°C	-
39°C	X

Tabella 5.18 Schema delle prove per la riduzione del contenuto di H₂S durante la produzione di idrogeno da digestione anaerobica di refluo suinicolo.

Come si nota in figura 5.77, la produzione di H₂S inizia almeno dopo 24 ore dall'avvio delle prove, cioè quando si manifesta un aumento di concentrazione di acido propionico e la massima produzione di H₂ giornaliera. I batteri solfato riduttori (SRB), infatti, non sono in grado di idrolizzare substrati organici complessi come biopolimeri, carboidrati, lipidi e proteine (Hansen, 1993), e presentano maggiore affinità per H₂ (Rinzema et Lettiga, 1988; Visser et al, 1993; Harada et al, 1994) e propionato (Visser et al, 1993;. Colleran et al, 1998) rispetto alle altre specie sintrofiche.

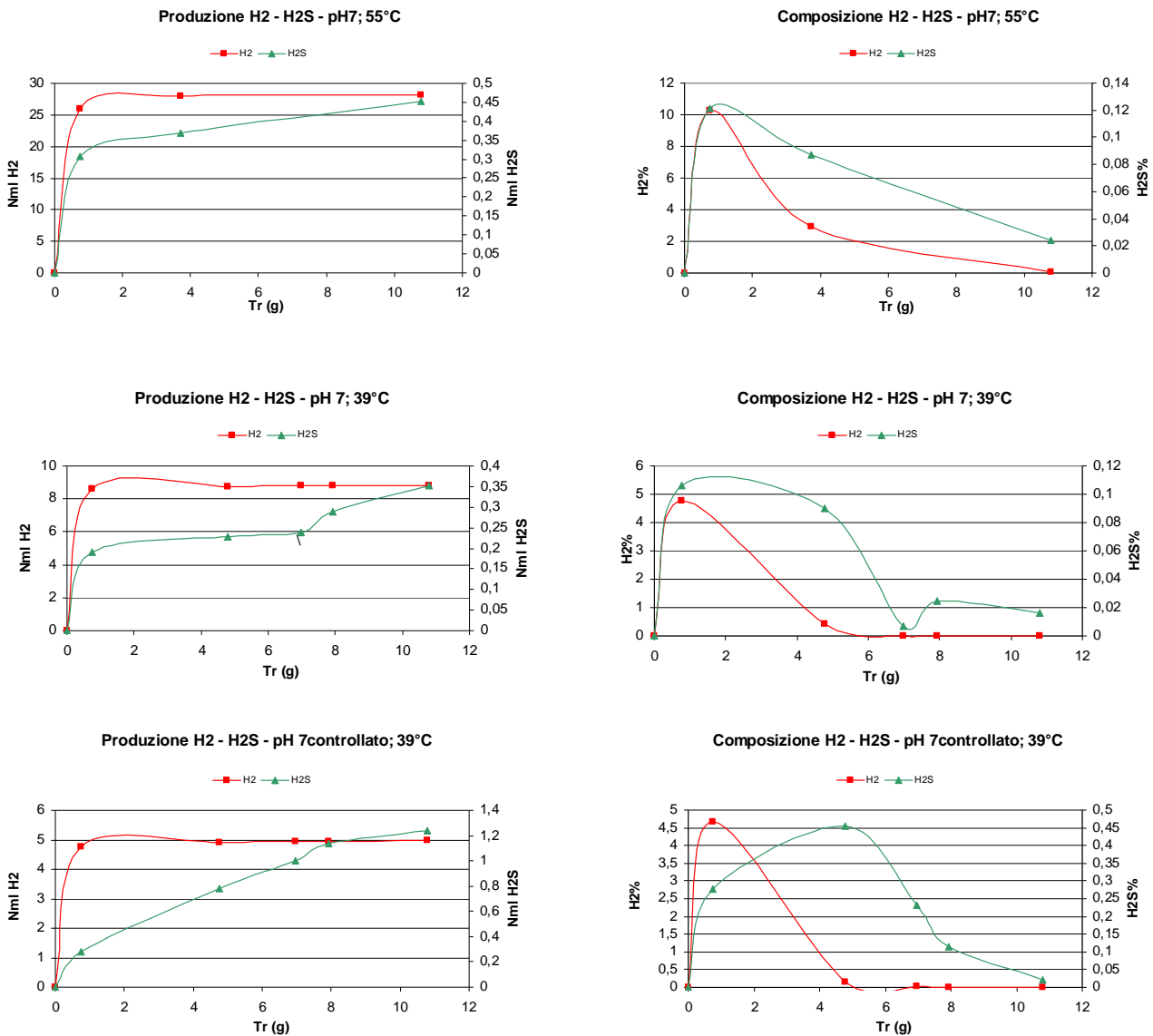


Figura 5.77 Produzione e composizione in H₂ e H₂S durante le prove di produzione di idrogeno da digestione anaerobica di refluo sunicolo con aggiunta di Sali di ferro.

In figura 5.78 vengono riportati i risultati, in termini di concentrazione media finale e massima concentrazione giornaliera, ottenuti nelle prove con e senza aggiunta di Sali.

Dal confronto appaiono evidenti le buone efficienze di abbattimento dell'idrogeno solforato conseguite, anche se i picchi di concentrazione raggiungono valori ancora troppo elevati (0,11-0,45%). In accordo con quanto già discusso nel cap. 6, in condizioni di termofila si registrano produzioni inferiori di H₂S rispetto a quelle ottenute in mesofila.

Le efficienze di rimozione più elevate si sono ottenute in condizioni mesofile senza controllo di pH.

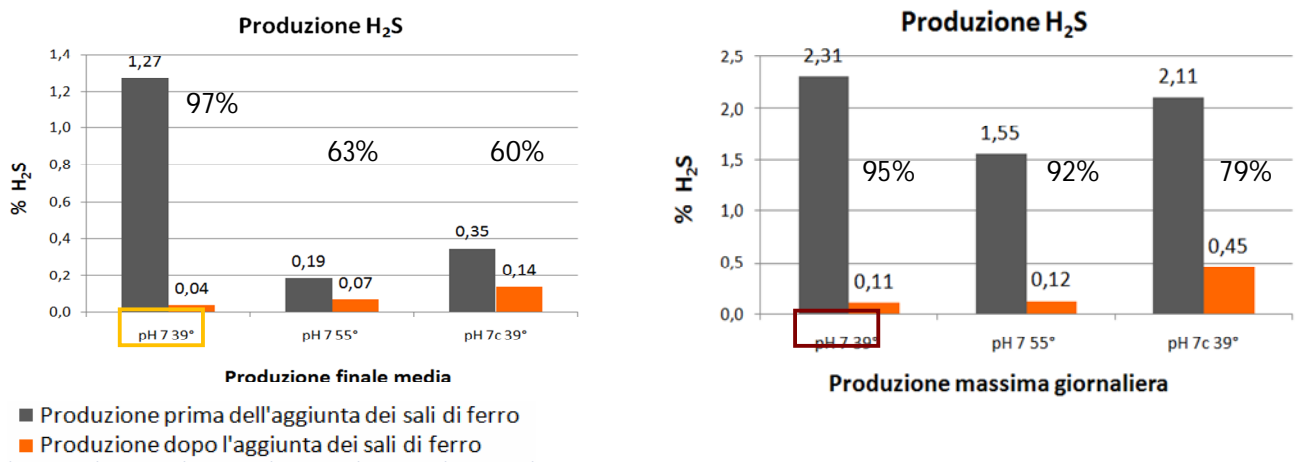


Figura 5.78 Confronto fra le concentrazioni finali medie e massime giornaliere di H₂S nel biogas nelle prove con e senza Sali di ferro.

6 STUDIO DELLA CODIGESTIONE IN DOPPIO STADIO DI LIQUAMI SUINICOLI E FORSU IN REATTORI TIPO BATCH

Nonostante sia molto povero dal punto di vista energetico, il liquame suino (LS) è considerato un substrato adatto per la produzione di metano attraverso digestione anaerobica per le sue caratteristiche fisiche e chimiche ed in particolare per la omogeneità ed elevata capacità di tampone. Al contrario, la frazione organica dei rifiuti solidi urbani (FORSU) mostra un elevato contenuto di energia specifica, ma è molto eterogenea ed è soggetta ad una rapida diminuzione del pH durante le fasi iniziali della fermentazione anaerobica. Tale fenomeno, se non adeguatamente controllato, può ripercuotersi negativamente sulle fasi successive di digestione inibendo i batteri metanogeni e riducendo la resa di produzione di biogas (Sang-Hyoun Kim et al, 2004; DY Lee et al ., 2010). Le ragioni di questi effetti negativi sono da attribuirsi al valore modesto del tasso di crescita ed alla maggiore sensibilità agli stress ambientali (Demirer GN Chen et S., 2004) come improvvisi cambiamenti di pH o alti carichi organici, dei batteri metanogeni rispetto agli acidogeni. Al fine di conseguire una buona stabilità di processo e produzione di biogas, è quindi essenziale scegliere un opportuno substrato e carico organico e mantenere costanti le condizioni ambientali. A questo proposito, diverse opzioni possono essere adottate singolarmente o in combinazione, come la codigestione dei diversi substrati organici, l'attuazione di una fase di pre-trattamento, il controllo in continuo del pH, la regolazione del tempo di residenza. L'obiettivo del presente studio è quello di indagare le rese di produzione di H_2 e CH_4 ottenibili dalla codigestione di liquami suini e FORSU con un processo anaerobico a doppio stadio; le rese sono state dunque confrontate con quelle ottenibili dalla digestione dei due substrati singolarmente così da verificare se la codigestione fosse in grado di incrementare la stabilità del processo e la conversione della sostanza organica in biogas. Inizialmente sono state avviate alcune prove di produzione di idrogeno da FORSU utilizzando quali inoculi rispettivamente fango aerobico ed anaerobico, così da poter valutare quale dei due tipi di inoculo fosse più idoneo al processo studiato; in seguito l'inoculo anaerobico è stato sottoposto a diversi pretrattamenti per individuare il più efficiente in termini di miglioramento delle rese di produzione di idrogeno.

6.1 EFFETTI DEL TIPO DI INOCULO SULLE RESE DI PRODUZIONE DI H₂ TRAMITE DIGESTIONE ANAEROBICA DI FORSU.

Sia il fango aerobico che quello anaerobico sono stati prelevati dall'impianto di trattamento delle acque reflue di Roma Nord.

I due inoculi sono stati sottoposti a sedimentazione per 24 ore e, nel caso del fango anaerobico, a pretrattamento termico per 30 minuti a 100°C.

Le miscele sono state preparate mantenendo costante il rapporto in peso tra l'inoculo e la FORSU (88,9:11,1) regolando il contenuto di acqua (140 ml) per raggiungere le caratteristiche fisiche necessarie per mantenere una buona agitazione all'interno del reattore.

Nelle tabelle 6.1 ed 6.2 sono riportati i risultati ottenuti dalla caratterizzazione degli inoculi, della FORSU, il tipo di pretrattamento adottato ed il rapporto in solidi volatili tra inoculo e substrato di ciascuna prova. Ogni miscela è stata portata a pH 7 aggiungendo NaOH al 40%; la digestione è stata condotta in campo mesofilo (39°C).

	ST	SV	SV
	(%)	(%ST)	(g)
FORSU	26,8	93,5	8,8
IN. AN. SED.	6,3	59,7	10,5
IN. AN. TRATT. TERM.	3,5	61,6	6,0
IN. AE. SED.	2,1	63,6	3,7

Tabella 6.1 Caratterizzazione degli inoculi e della FORSU.

	Inoculo Aerobico	Inoculo Anaerobico	Pretrattamento	FORSU	SVs/SVi	pH naturale	pH iniziale	NaOH
	(g)	(g)		(g)				(ml)
7SAn1	-	280	Sedimentaz.	35	0,83	5,70	7,2	1,8
7SAn2	-	280	Sedimentaz.	35	0,83	5,70	7,2	1,8
7TAn1	-	280	Termico	35	1,46	5,07	7,1	2,5
7TAn2	-	280	Termico	35	1,46	5,07	7,1	2,5
7SAe1	280	-	Sedimentaz.	35	2,36	4,66	7,2	4,0
7SAe2	280	-	Sedimentaz.	35	2,36	4,66	7,2	4,0

Tabella 6.2 Schema delle prove sugli inoculi.

Di seguito (figure 6.1 e 6.2) vengono riportati i risultati ottenuti in termini di produzione cumulata e percentuale di idrogeno, metano ed idrogeno solforato e l'andamento del pH delle prove.

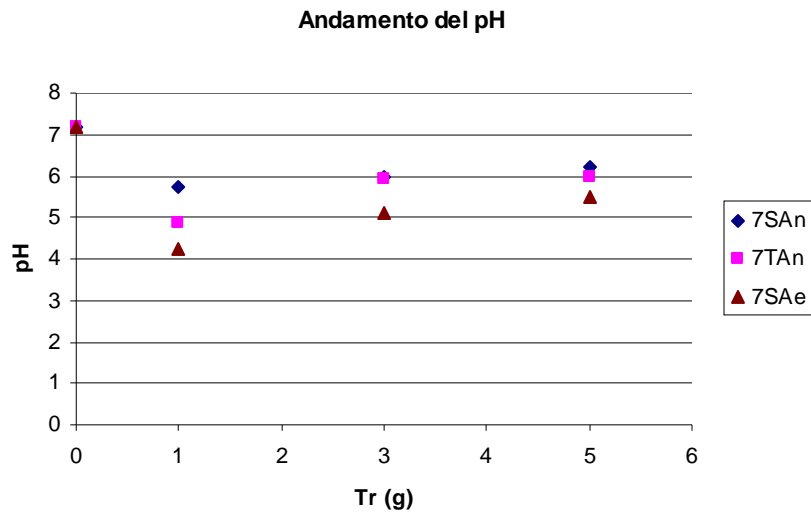
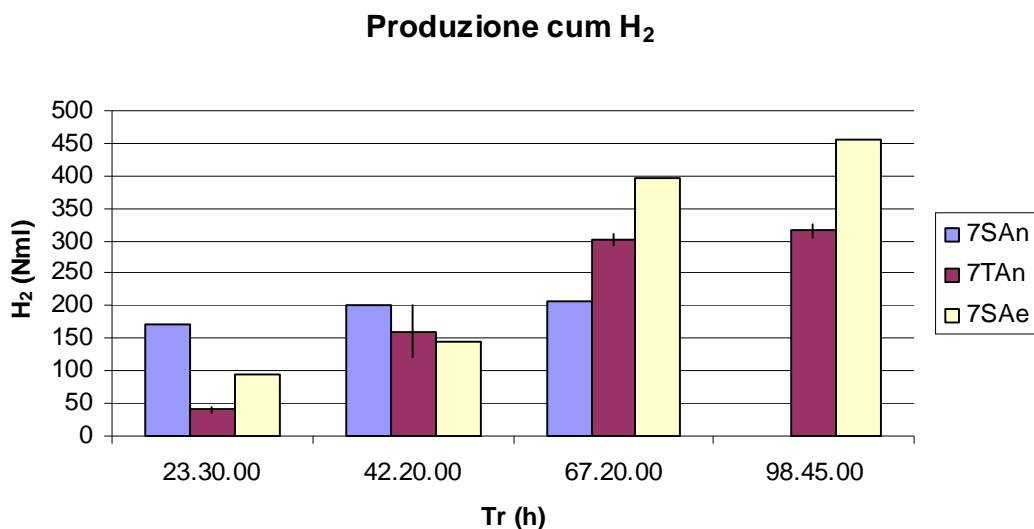


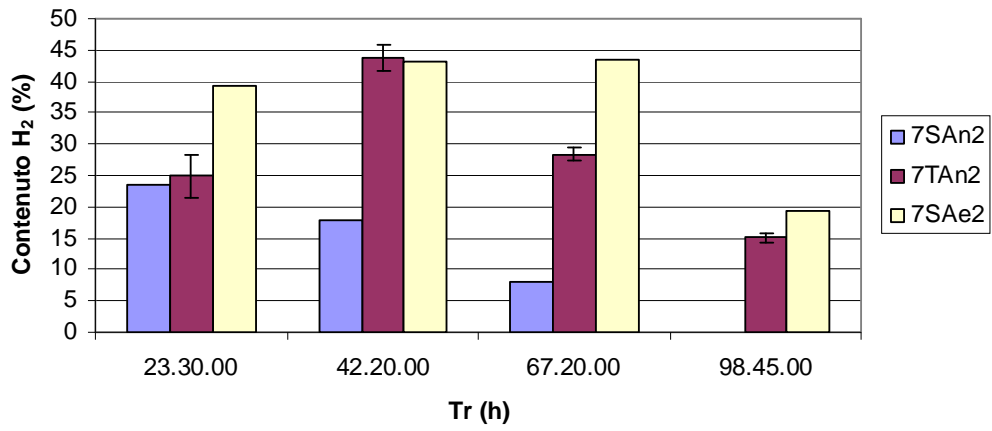
Figura 6.1 Evoluzione del pH.

Come si può notare, nelle prove nelle quali è stato utilizzato fango aerobico si osserva una maggior diminuzione del pH nei primi due giorni; successivamente, il sistema è in grado di esplicare un'azione tampone e riportarsi a valori di pH simili a quelli delle altre prove già a partire dal quinto giorno.

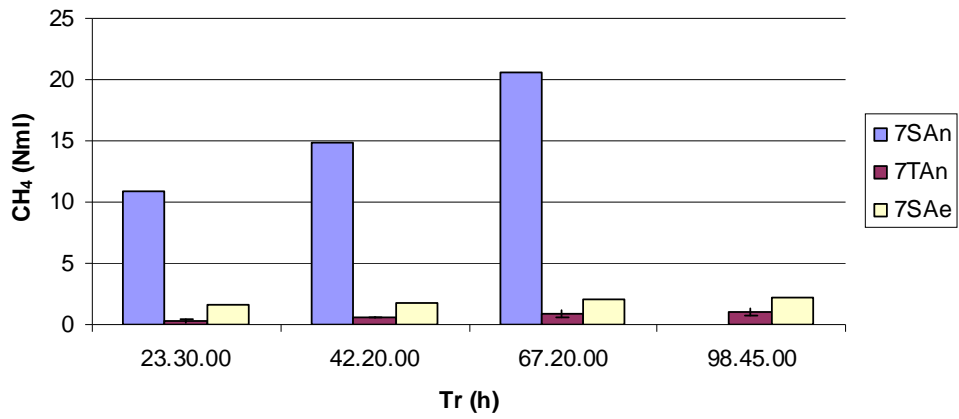
I risultati ottenuti nelle prove 7SAe1 e 7SAn1 non sono stati commentati né riportati nei grafici in quanto ritenuti poco rappresentativi a causa del fatto che nel corso della sperimentazione è stato registrato il cattivo funzionamento del sistema di riscaldamento dei reattori.



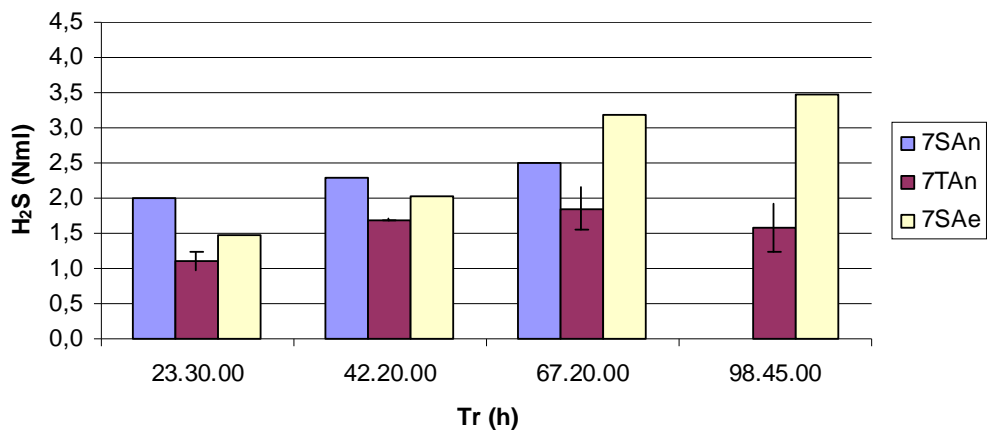
Contenuto in H₂



Produzione cum CH₄



Produzione cum H₂S



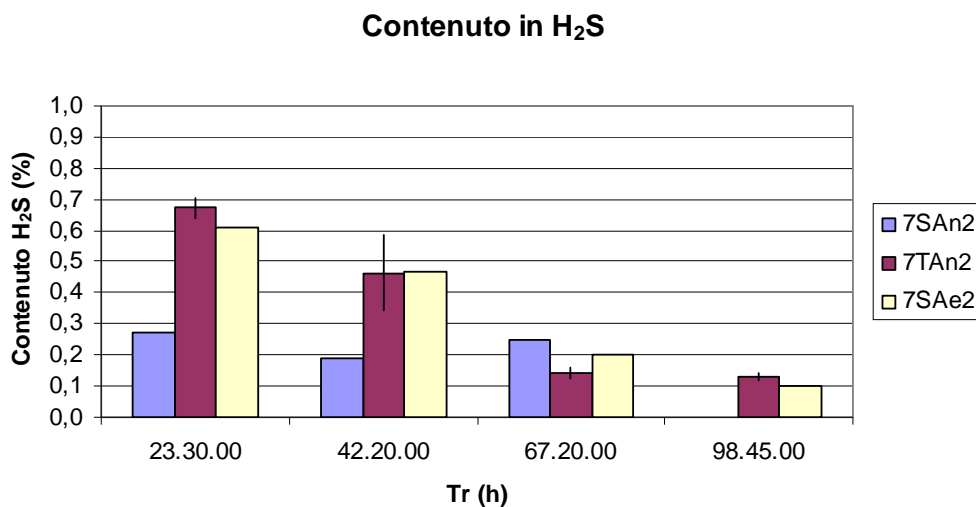


Figura 6.2 Produzioni di H₂, CH₄ ed H₂S.

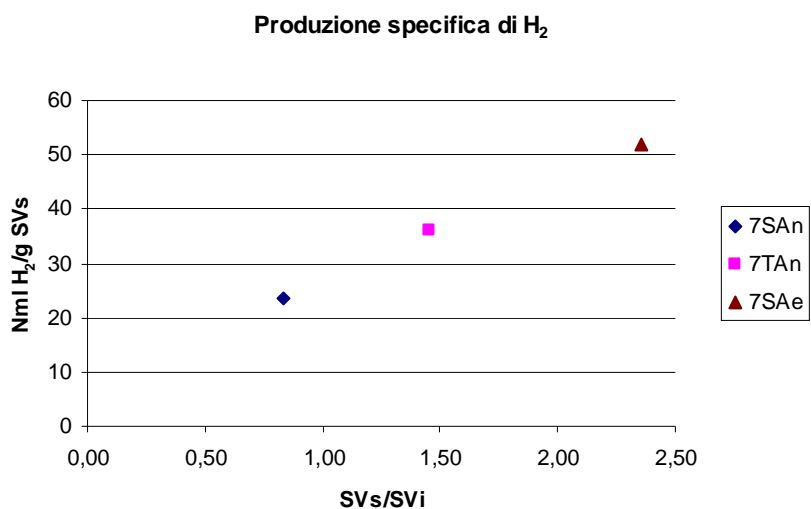


Figura 6.3 Produzioni specifiche di H₂ in funzione del rapporto SVs/SVi.

Come si può notare, dalle prove inoculate con fango anaerobico sedimentato si ottengono le rese minori in idrogeno ed idrogeno solforato, ma si produce metano già nelle prime ore di digestione.

I test avviati con fango anaerobico pretrattato termicamente raggiungono rese in idrogeno più elevate di quelle ottenute dalle prove con inoculo sedimentato, con elevate percentuali di idrogeno (oltre il 40%); inoltre, la bassa produzione di metano osservata conferma l'efficacia del pretrattamento termico nei confronti dell'inibizione dei batteri metanogeni.

Le rese migliori in assoluto (sia come percentuali che come produzioni di idrogeno) sono state ottenute dalle prove inoculate con fango aerobico: 53 Nml H₂/g SVs con 43% di H₂ (figure 6.2 e 6.3), anche se nella valutazione globale bisogna tener presente che in tale prova è stata addizionata una quantità maggiore di soda che potrebbe aver provocato una maggior solubilizzazione del substrato.

Per quanto riguarda l'inoculo, esperienze precedenti (Y.Ueno et al., 1994) hanno dimostrato che in condizioni anaerobiche a 60°C il fango aerobico produce un biogas più ricco di idrogeno rispetto a quello prodotto da un fango anaerobico; in particolare, il biogas ottenuto risultava caratterizzato dalla seguente composizione media: 58% H₂, 42% CO₂, contro una composizione del biogas da fango anaerobico costituita da: 33% H₂, 50% CO₂ e 17% CH₄. Tale differenza può essere spiegata considerando la modesta presenza di batteri metanigeni nel fango aerobico. Come accaduto negli altri test, si rileva la proporzionalità lineare tra contenuto in idrogeno ed idrogeno solforato nei biogas prodotti.

6.2 PRETRATTAMENTO DELL'INOCULO ANAEROBICO

Sebbene i risultati della precedente prova suggerissero una maggiore componente di biomassa idrogenoproduttrice all'interno dell'inoculo aerobico, nel prosieguo delle sperimentazioni si è deciso, per problematiche tecniche inerenti il prelievo, di utilizzare il fango anaerobico.

E' stata quindi nuovamente valutata l'influenza dei pretrattamenti termici e di sedimentazione, nonché l'effetto della temperatura di processo (39°C e 55°C) e delle condizioni di pH iniziale (5,5 e 7) su miscele composte da FORSU e inoculo anaerobico negli stessi rapporti in peso precedentemente usati (tabella 6.4).

Il fango prelevato per questa fase sperimentale presentava caratteristiche di sedimentazione diverse da quelle del fango utilizzato precedentemente, quindi sono risultati piuttosto differenti i contenuti in solidi del fango sedimentato e pretrattato termicamente (quest'ultimo presentava un contenuto in solidi maggiore del primo, contrariamente a quanto accaduto nei test precedenti).

In questo caso sono stati effettuati due trattamenti diversi per la "concentrazione" del fango: una sedimentazione per gravità di 24 ore (prove 7S55) ed una centrifugazione a 3000 rpm per 5 minuti (prova indicata come 7S*39A). Il contenuto in solidi ottenuto tramite tali operazioni è mostrato nella tabella 6.3; bisogna però aggiungere che anche la viscosità dei due prodotti finali era diversa, tanto da dover aggiungere quantitativi diversi di acqua (quindi diluendo il carico organico in modo diverso) per poter garantire la medesima miscelazione all'interno di tutti i reattori.

	ST	SV (%ST)	SV (%tq)	ST batch	SV batch	g SVs/g SVi
FORSU	33,1	93,8	31,1	11,6	10,9	
F.AN. tq	3,2	55,6	1,8	9,0	5,0	2,16
F.AN. SED.	3,8	58,0	2,2	10,6	6,2	1,76
F.AN. CENTR.	7,0	56,0	3,9	19,6	11,0	0,99
F.AN. PRET.TERM.	5,4	49,9	2,7	15,1	7,5	1,44

Tabella 6.3 Caratterizzazione degli inoculi e della FORSU.

	INOCULO	FORSU	INOCULO	FORSU	ACQUA	TOT	pH naturale	pH iniziale	NaOH(40%)	HCl(37%)
	%	%	(g)	(g)	(g)	(g)			(ml)	(ml)
7T39A	88,9	11,1	280	35	35	350	6,82	7,04	0,20	
7T39B	88,9	11,1	280	35	35	350	6,82	7,04	0,20	
5,5T39A	88,9	11,1	280	35	35	350	6,96	5,55		1,01
5,5T39B	88,9	11,1	280	35	35	350	6,96	5,55		1,01
7S55A	88,9	11,1	280	35	405	720	6,86	7,01	0,20	
7S55B	88,9	11,1	280	35	385	700	6,86	7,01	0,20	
7S*39A	88,9	11,1	280	35	235	550	6,82	7,10	0,10	
7tq39B	88,9	11,1	280	35	35	350	6,81	7,03	0,10	

Tabella 6.4 Schema delle prove

Nei grafici delle figure 6.4 e 6.5 si riportano i risultati ottenuti in termini di produzione di idrogeno e l'andamento della temperatura all'interno delle coppie di reattori; ciò al fine di comprendere le ragioni per le quali il batch 7S55A ha raggiunto rese notevolmente inferiori al suo replicato, ovvero perché ha subito uno sbalzo termico di circa 20°C.

Per quanto riguarda, invece, il ritardo nell'avvio della prova 7T39A è da attribuirsi ad una cattiva condizione iniziale di anaerobiosi; una volta ripristinate le condizioni anaerobiche, dopo circa 2-3 giorni, si è avviata regolarmente l'idrogenogenesi raggiungendo le medesime rese energetiche del suo replicato.

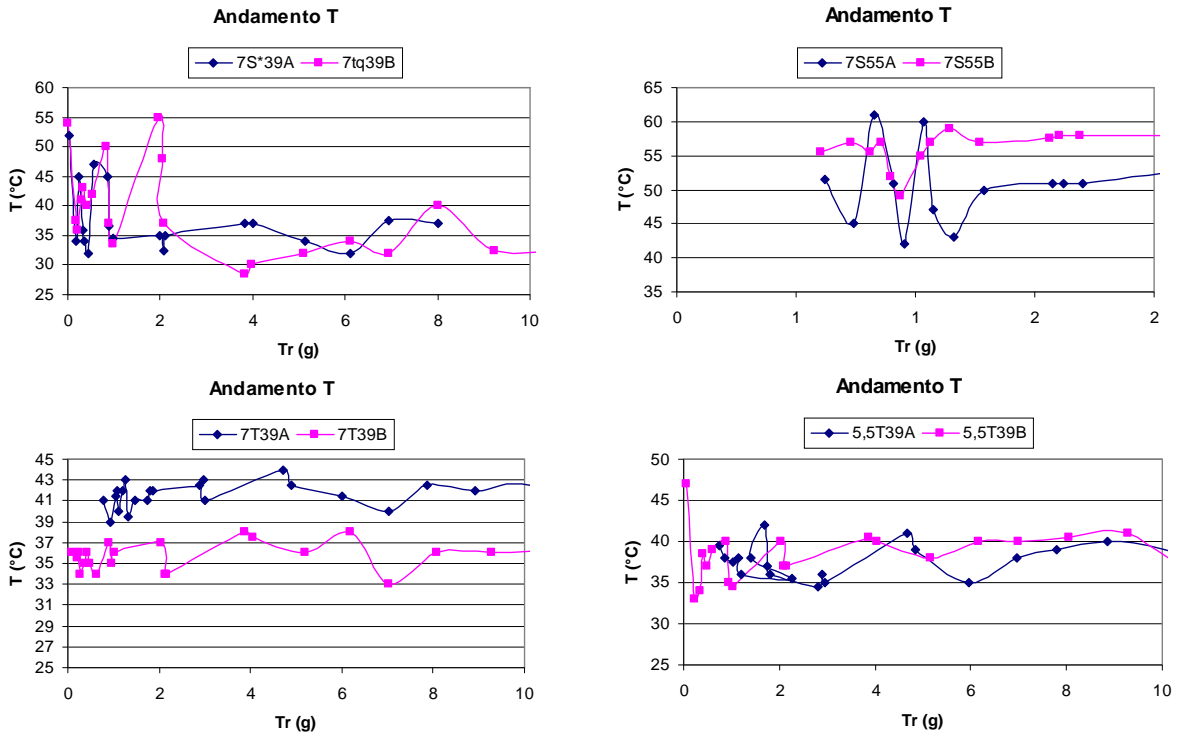


Figura 6.4 Andamento della temperatura.

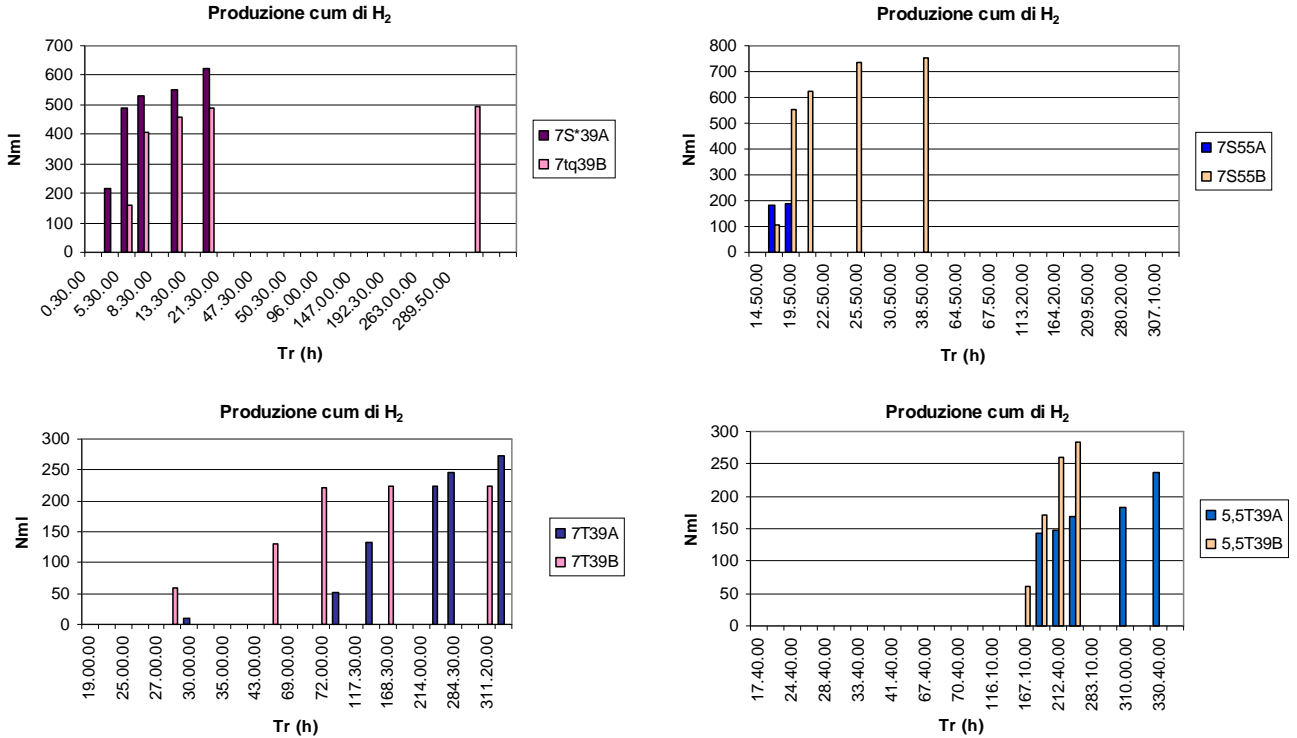


Figura 6.5 Produzioni cumulate di idrogeno.

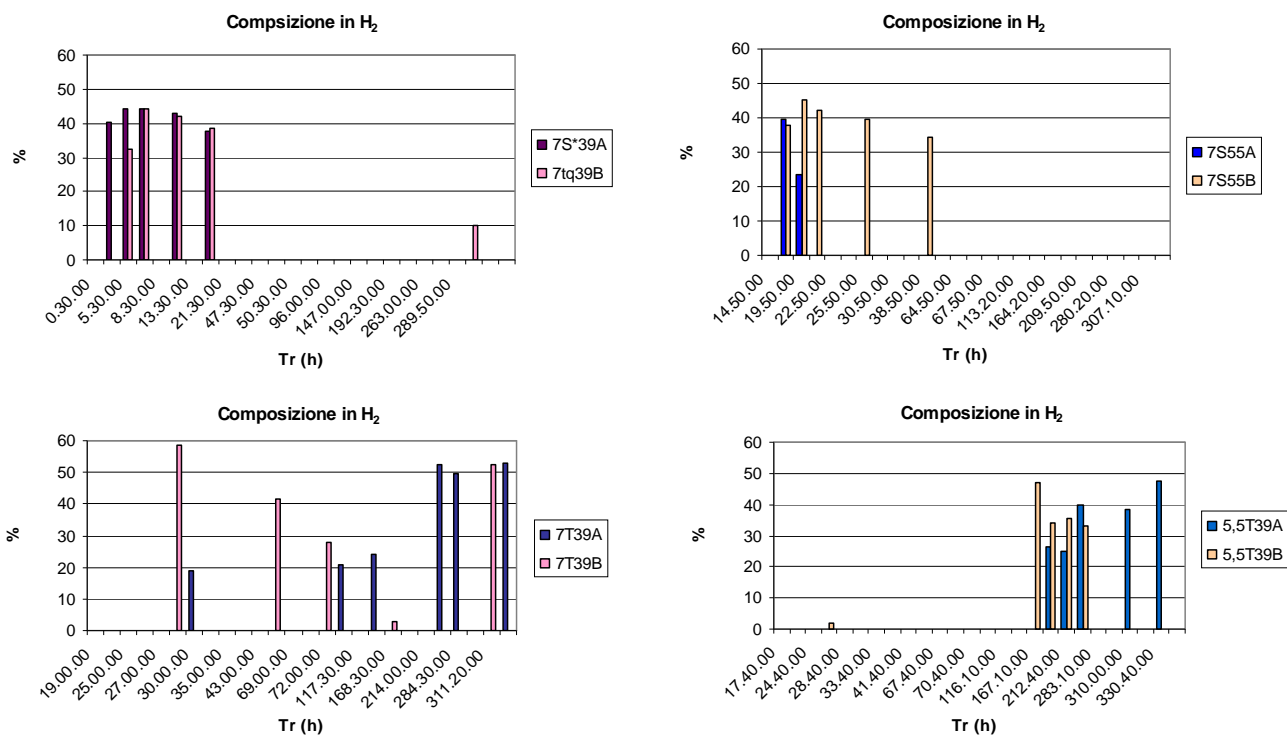


Figura 6.6 Percentuali di idrogeno.

Come si può notare dalla figura 6.5, le prove avviate a 39°C con inoculo sottoposto a pretrattamento termico hanno mostrato una fase di acclimatazione di un giorno per i test con pH iniziale pari a 7, e di 7 giorni per quelli con pH iniziale di 5,5. In queste ultime, la produzione di idrogeno si manifesta contemporaneamente all'aumento del pH ad un valore pari a 6.

Anche se qui non vengono mostrati i dati relativi all'andamento del pH, le prove avviate a pH 7 e a 39°C, inoltre, sono soggette ad un abbassamento di pH maggiore rispetto a quello registrato per i batch a 55°C (i primi arrivano a 6 - 6,2, mentre i secondi non scendono oltre i 6,4), probabilmente per i differenti equilibri chimici che si instaurano alle due diverse temperature per acido carbonico ed ammoniacale, principali responsabili della capacità tampone della miscela.

Tutte le prove raggiungono percentuali di idrogeno medio-alte (Figura 6.6), mantenendosi tra il 40% ed il 50%; si fa notare che le prove con inoculo sottoposto a pretrattamento termico presentano una più elevata variabilità nel contenuto di idrogeno del biogas prodotto, anche se tale fenomeno, probabilmente, diverrà trascurabile passando ad un regime di alimentazione semi-continuo.

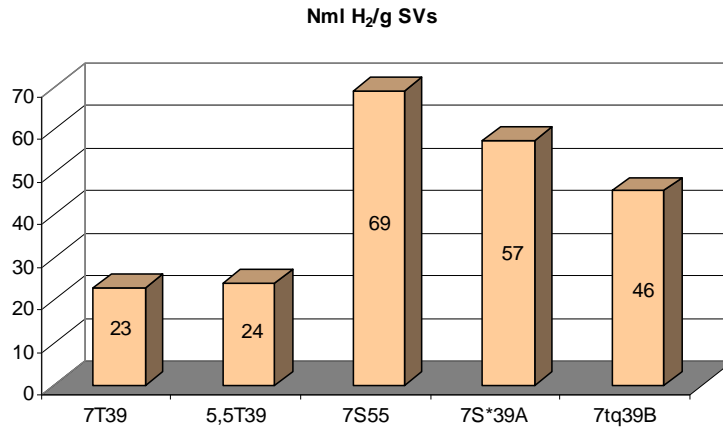


Figura 6.7 Rese specifiche di idrogeno in funzione del tipo di pretrattamento.

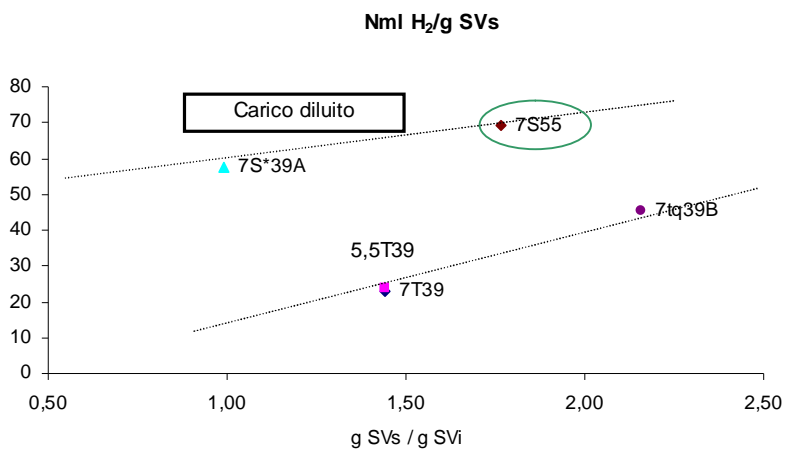


Figura 6.8 Rese specifiche di idrogeno in funzione del rapporto SVs/SVi.

	Nml H ₂	g STs	Nml H ₂ /g STs	g STs/g STi	Nml H ₂ /g SVs	g SVs/g SVi
7T39A	274	11,6	24	0,77	25	1,44
7T39B	225	11,6	19	0,77	21	1,44
5,5T39A	236	11,6	20	0,77	22	1,44
5,5T39B	285	11,6	25	0,77	26	1,44
7S55A	187	11,6	16	1,09	17	1,76
7S55B	751	11,6	65	1,09	69	1,76
7S*39A	625	11,6	54	0,59	57	0,99
7tq39B	496	11,6	43	1,29	46	2,16

Tabella 6.5 Schema riassuntivo dei risultati.

Come si può notare nelle figure 6.7 e 6.8 ed in tabella 6.5, i migliori risultati sono stati ottenuti per le prove a 55°C con inoculo sedimentato per gravità e per i test condotti a 39°C con inoculo centrifugato.

In realtà, vista la scarsa differenza del contenuto in solidi tra l'inoculo tal quale e quello sedimentato per gravità (e quindi anche la conseguente poco significativa differenza nei valori del rapporto tra i solidi volatili del substrato e dell'inoculo, rispettivamente pari a 2,16 e 1,76), il miglioramento della resa energetica ottenuto confrontando la prova 7tq39B con le prove 7S55 sembra da attribuirsi all'effetto della temperatura o alla diluizione del carico organico .

La principale differenza tra le prove a pH iniziale 7 avviate con inoculo tal quale o pretrattato termicamente sta nel fatto che, sebbene il pretrattamento termico inibisca i microrganismi metanogeni (infatti nelle prove senza pretrattamento c'è stato sviluppo di metano), evidentemente, l'influenza maggiore sulla produzione di idrogeno è stata operata dal rapporto tra substrato e biomassa acidogena, rispettivamente pari a 2,16 e 1,44 g SVs/g SVi.

Un'alternativa interessante, tenendo conto del dispendio energetico necessario per mantenere il digestore in condizioni termofile piuttosto che mesofile, è rappresentata dalla prova a 39°C con inoculo centrifugato, anche se, per fare una valutazione globale, bisogna includere nel bilancio energetico anche il consumo delle centrifughe. Si ricorda che tale miscela era caratterizzata da un carico organico diluito rispetto alle altre prove condotte a 39°C e da un rapporto tra solidi volatili del substrato e dell'inoculo pari circa ad 1.

Per verificare se l'idrogenogenesi si fosse arrestata per esaurimento del substrato disponibile o per inibizioni, le prove "B" sono state reinoculate con fango anaerobico tal quale imponendo due diversi valori del rapporto tra substrato ed inoculo, il pH è stato portato al valore 7 e la temperatura di processo è stata impostata al valore di 35°C, per le prove mesofile, e 55°C per le prove che nella prima fase erano state condotte in termofilia, come riportato in tabella 6.6.

	INOCULO	SUBSTR	INOCULO	SUBSTR	TOT	pH naturale	pH iniziale	NaOH(40%)
	%	%	(g)	(g)	(g)			(ml)
7T39B1	0,50	0,50	160	160	320	5,60	7,00	0,70
7T39B2	0,67	0,33	320	160	480	5,87	7,00	1,10
5,5T39B1	0,50	0,50	160	160	320	6,30	7,00	0,30
5,5T39B2	0,67	0,33	320	160	480	6,35	7,00	0,60
7S55B1	0,50	0,50	160	160	320	5,58	7,00	0,70
7S55B2	0,67	0,33	320	160	480	5,50	7,00	1,50
7tq39B1	0,50	0,50	160	160	320	5,60	7,00	0,70
7tq39B2	0,67	0,33	320	160	480	5,60	7,00	1,40

Tabella 6.6 Schema delle prove.

Di seguito in figura 6.9 si riportano i risultati ottenuti in termini di produzione di idrogeno e metano.

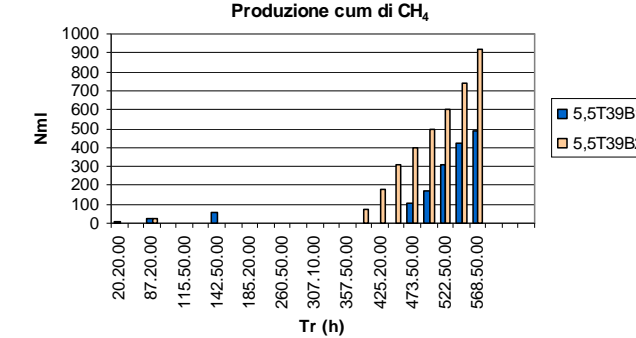
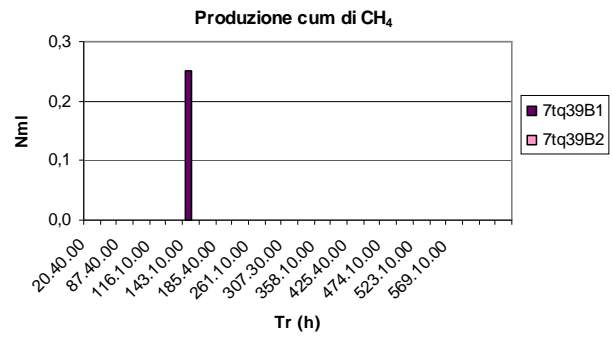
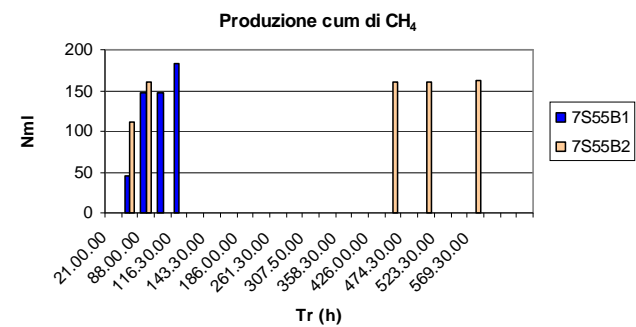
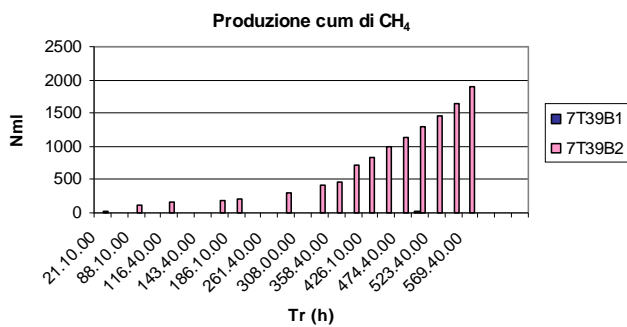
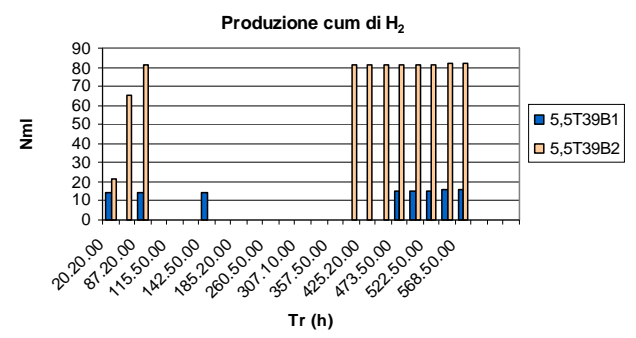
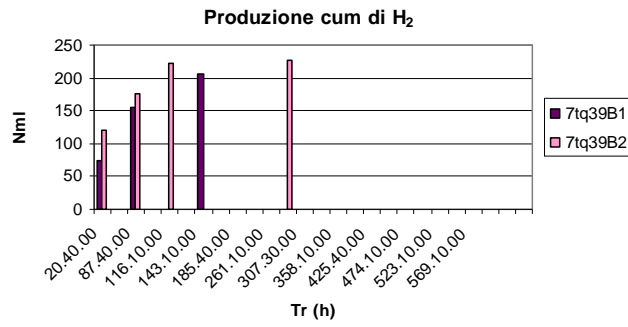
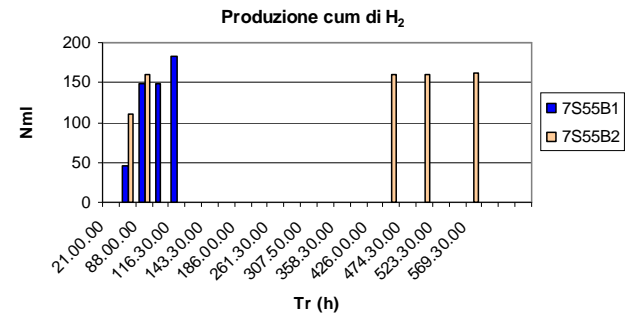
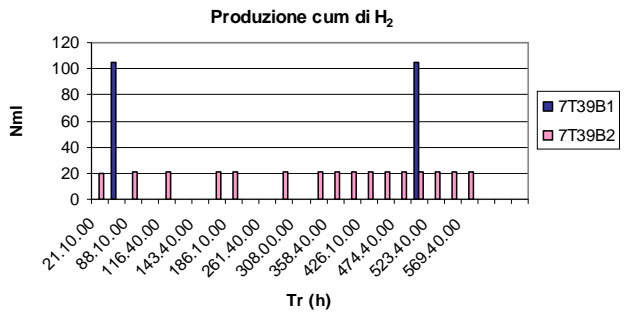


Figura 6.9 Produzioni cumulative e percentuali di H₂ e CH₄.

	STs	STi	STs/Sti	H ₂				CH ₄			
	g	g		Nml	%	g	Nml H ₂ /gSTs	Nml	%	g	Nml CH ₄ /gSTs
7T39B1	11,4	5,1	2,2	105	54	1	9	32	47	21	3
7T39B2	11,4	10,2	1,1	22	14	1	2	1908	75	24	167
5,5T39B1	11,4	5,1	2,2	15	17	1	1	490	67	24	43
5,5T39B2	11,4	10,2	1,1	81	39	4	7	922	74	24	81
7S55B1	4,6	5,1	0,9	182	46	5	39	0			0
7S55B2	4,6	10,2	0,5	160	38	4	35	198	64	24	43
7tq39B1	8,5	5,1	1,7	205	55	6	24	0			0
7tq39B2	8,8	10,2	0,9	222	51	5	25	0			0

Tabella 6.7 Schema riassuntivo dei risultati: produzioni cumulate, specifiche, composizione media e durata della produrine.

Come si osserva nella tabella 6.7, le prove che nel primo stadio erano state inoculate con fango anaerobico sottoposto a trattamento termico, e che non avevano raggiunto buone rese di produzione di idrogeno, danno luogo ad un'ulteriore, poco significativa, produzione di idrogeno ed entrano in metanogenesi; tra queste, la fase metanigena si instaura prima nelle prove riavviate con un maggior quantitativo di inoculo. Nelle prove sul digestato dei precedenti test 7S55B e 7tq39B, sebbene avessero già raggiunto buone rese di idrogeno nel primo stadio, si riavvia l'idrogenogenesi che in questo stadio dura mediamente 5 giorni. Tale risultato fa presupporre che le produzione di idrogeno era stata inibita.

6.3 PRIMO STADIO

Nella prima fase dello studio sulla codigestione anaerobica di liquame suincolo e FORSU si è voluto valutare la produzione di H₂ e CH₄ in funzione del tipo di miscela utilizzato.

Preliminarmente a ciascuna prova di digestione la FORSU è stata sottoposta a pretrattamento meccanico (macinazione e triturazione) al fine di ridurre la pezzatura, incrementando così la superficie esposta all'attacco microbico e semplificando le operazioni di alimentazione ai reattori.

I pretrattamenti, hanno inoltre permesso l'omogenizzazione e la riduzione della percentuale di solidi totali dal 35% al 30%, come mostrato nella tabella successiva (Tabella 6.8).

	CAMPIONE 1 (ST%)	CAMPIONE 2 (ST%)	CAMPIONE 3 (ST%)
Dopo macinazione	34,2	34,3	35,2
	CAMPIONE 4 (ST%)	CAMPIONE 5 (ST%)	
Dopo macinazione e triturazione	29,0	30,6	

Tabella 6.8 Riduzione del contenuto in solidi della FORSU mediante pretrattamento meccanico.

In tabella 6.9 vengono riportate le caratteristiche delle matrici e dell'inoculo utilizzati, in riferimento al valore di pH, COD, rapporto tra nutrienti, azoto totale, azoto ammoniacale e solidi.

MATRICE	pH	COD mg /l	N mg /l	C/N	NH ₄ ⁺ mg/ l	NH ₄ (%TKN)	ST (%)	SV (%ST)
Refluo suino	6,7	34350	1850	6,9	895	48,4	2,90	64,5
FORSU	4,9	272000	470	217,0	113	24,0	29,95	94,2
F. anaerobico	7,2	32700	1160	10,6	610	52,6	5,2	44,0

Tabella 6.9 Caratterizzazione delle matrici e dell'inoculo.

I batch sono stati riempiti con 560 ml di una miscela composta da refluo suino, FORSU e fango anaerobico in proporzioni diverse come riportato in tabella 6.10; ad ogni miscela sono stati aggiunti 200 ml di acqua distillata per poter favorire la miscelazione. Le miscele sono state portate a pH 7 e sono state avviate a digestione anaerobica in campo termofila (55°C).

Sigla	INOCULO	PIG	FORSU	INOCULO	PIG	FORSU	ACQUA	pHnaturale	NaOH (40%)
	%	%	%	(g)	(g)	(g)	(ml)		(ml)
F10:P40	50	10	40	280	56	224	200	5,51	10,00
F25:P25	50	25	25	280	140	140	200	5,86	6,50
F40:P10	50	40	10	280	224	56	200	6,31	3,00
F50:P0	50	50	0	280	280	0	200	6,86	0,50
F0:P50	50	0	50	280	0	280	200	5,13	12,00

Tabella 6.10 Schema riassuntivo delle prove.

Dalla sintesi dell'andamento totale del pH, si deduce che tale parametro rimane stabile per i batch con alto contenuto di refluo suino, in cui vengono assunti valori compresi tra 7 ed 8 (linee gialla e rossa in figura 6.10).

Come ci si aspettava, le miscele con maggior contenuto di FORSU hanno subito una più rapida e marcata riduzione del pH durante l'idrolisi, che ha portato all'inibizione del processo di digestione. Per valori di pH inferiori a 6.2, infatti, il metabolismo dei metanogeni è fortemente rallentato (si determinano condizioni di tossicità), mentre gli acidogeni sono in grado di continuare la loro attività fino a pH pari a 4.5; in queste condizioni la produzione di acidi grassi è molto più veloce della loro rimozione, si consuma alcalinità e potrebbe diminuire ulteriormente il valore del pH, bloccando l'intero processo.

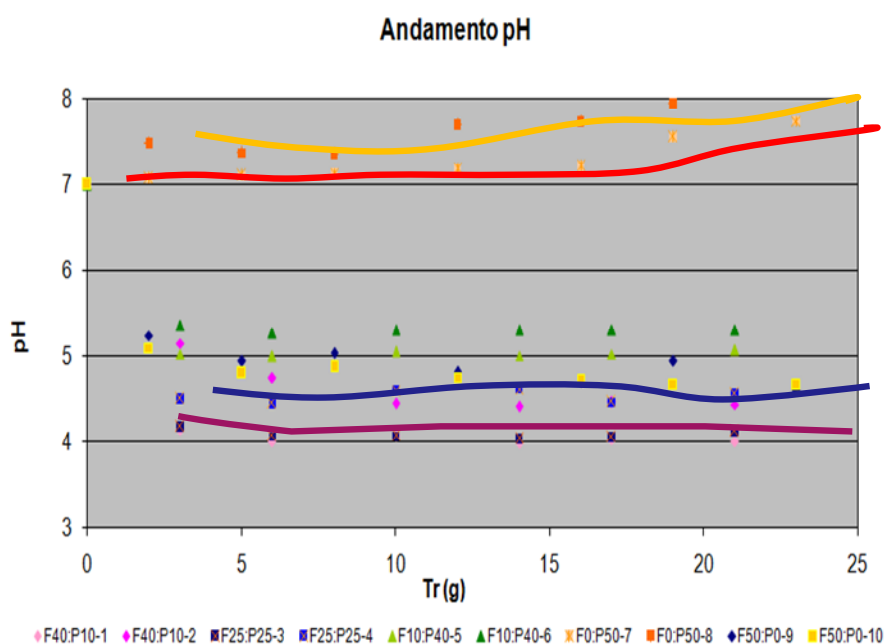


Figura 6.10 Andamento del pH nelle prove di codigestione.

Nel grafico in figura 6.11 vengono riportati i valori medi dell'evoluzione dei VFA , in funzione del tipo di miscela utilizzato, dai quali si può notare il comportamento particolare delle miscele contenenti rispettivamente 0% e 50% di FORSU.

Analizzando l'evoluzione dei VFA della miscela costituita dal 50% di refluo suino (F0:P50) si può notare come, dopo aver raggiunto un picco di circa 4 g/l (di entità inferiore rispetto alle altre miscele), si abbia una rapida diminuzione della concentrazione cui è associato l'instaurarsi di condizioni di metanogenesi stabile.

Nel caso di miscela costituita esclusivamente da FORSU (cfr. linea rossa delle figure 6.10 e 6.11) si osserva che in 15 giorni si è verificato un continuo accumulo di acidi grassi volatili, che ha provocato una forte diminuzione del valore di pH con conseguente inibizione del processo.

Nei casi intermedi F40:P10, F25:P25, F10:P40, indicati rispettivamente con il colore blu, giallo e fucsia, c'è un alternanza di tratti ascendenti e discendenti che denota situazioni di produzione e degradazione degli acidi seppur in maniera limitata visto che nella maggior parte dei casi gli esperimenti risultano essere inibiti dopo il primo stadio.

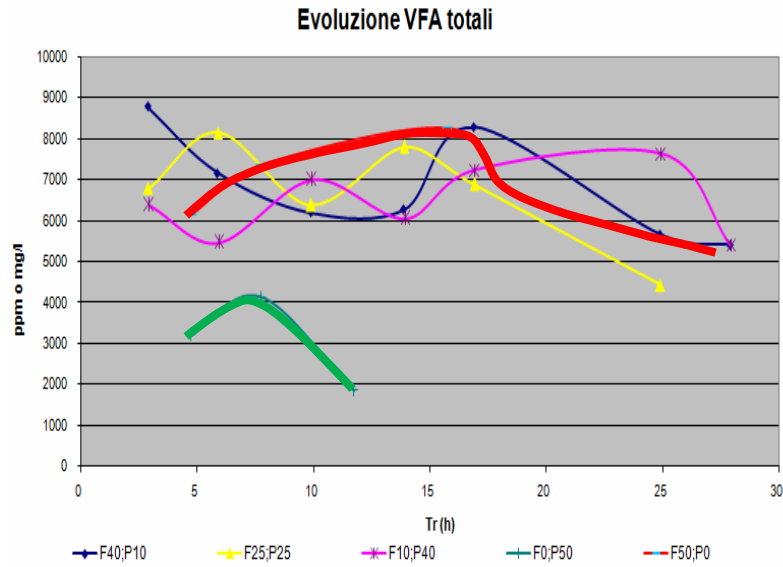


Figura 6.11 Evoluzione dei VFA nelle prove di codigestione.

Di seguito (Figura 6.12) viene riportata l'evoluzione degli acidi Acetico, Propionico, Butirrico, Valerianico ed iso-Butirrico in funzione della percentuale di FORSU della miscela.

I risultati ottenuti in correlazione con i valori di pH confermano la teoria di Inanc et al. (1996) che hanno studiato l'effetto del pH sui prodotti finali dell'acidogenesi: in particolare, hanno osservato che per pH neutri, si formano principalmente acido acetico e propionico (il cui accumulo può dare problemi di inibizione), mentre per valori di pH inferiori a 5, i batteri che producono acido butirrico tendono a prevalere su quelli produttori di propionico (questa predominanza diventa tanto più marcata con l'aumentare della temperatura).

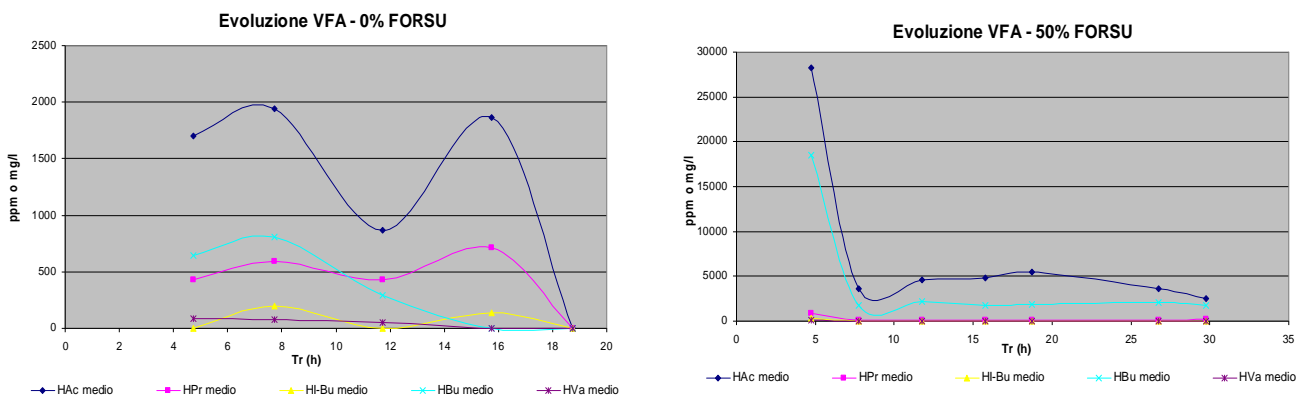


Figura 6.12 Evoluzione di acido Acetico, Butirrico, Propionico, Iso-Butirrico e Valerianico nelle prove avviate con sola FORSU o solo liquame suinicolo.

In tutte le prove inibite l'acido acetico ha superato il valore di 2000 mg/l, indicato da Yadvika et al. (2004) come valore limite oltre il quale c'è un elevato rischio che il processo diventi instabile, come effettivamente è avvenuto.

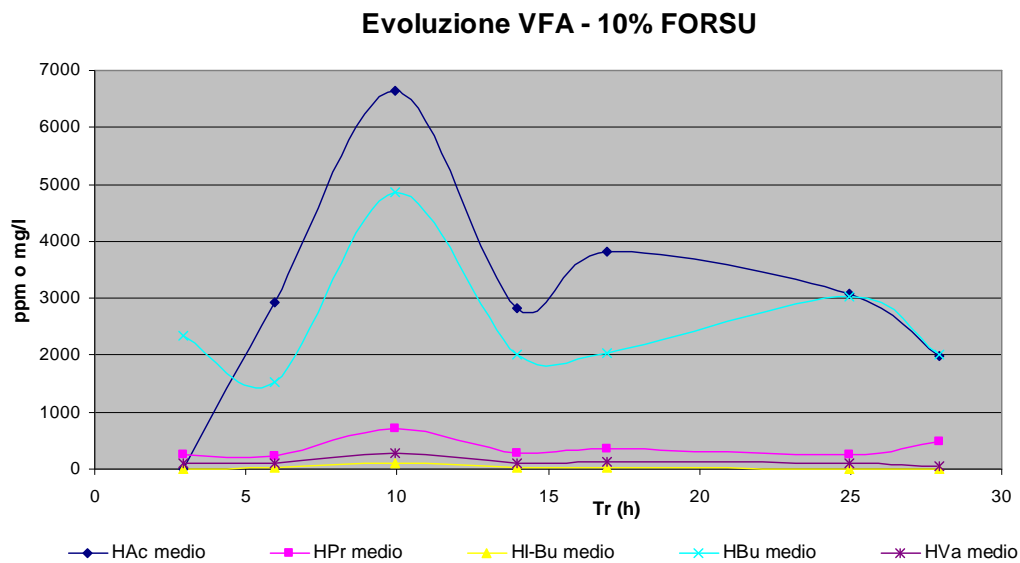


Figura 6.13 Evoluzione VFA della miscela 10% FORSU.

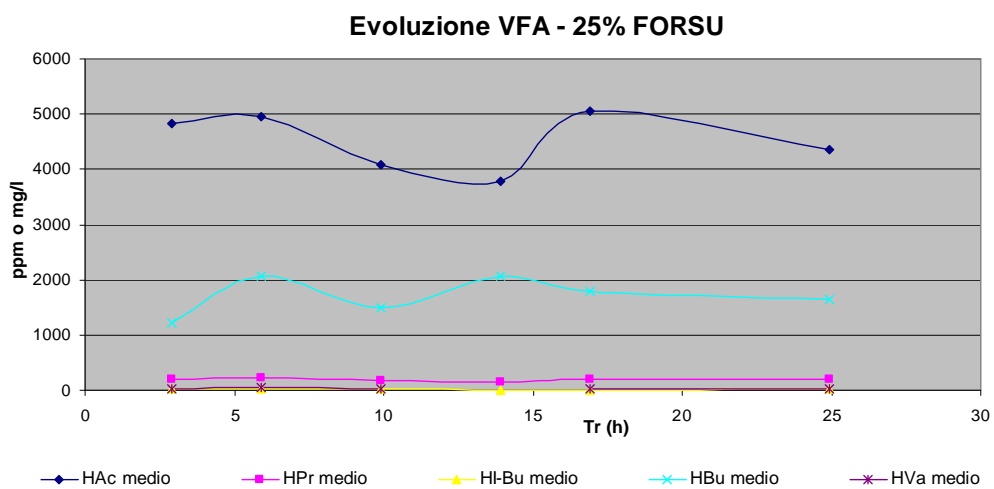


Figura 6.14 Evoluzione VFA della miscela 25% FORSU.

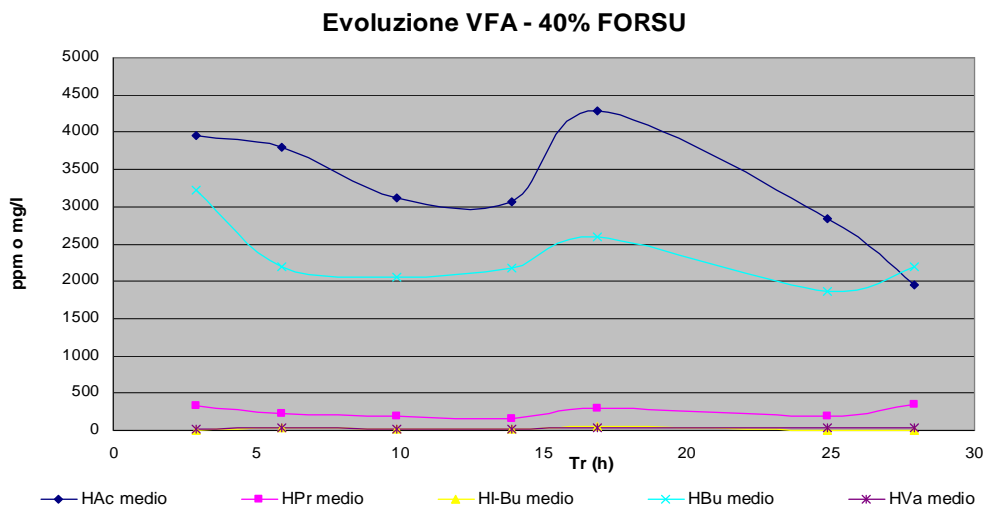
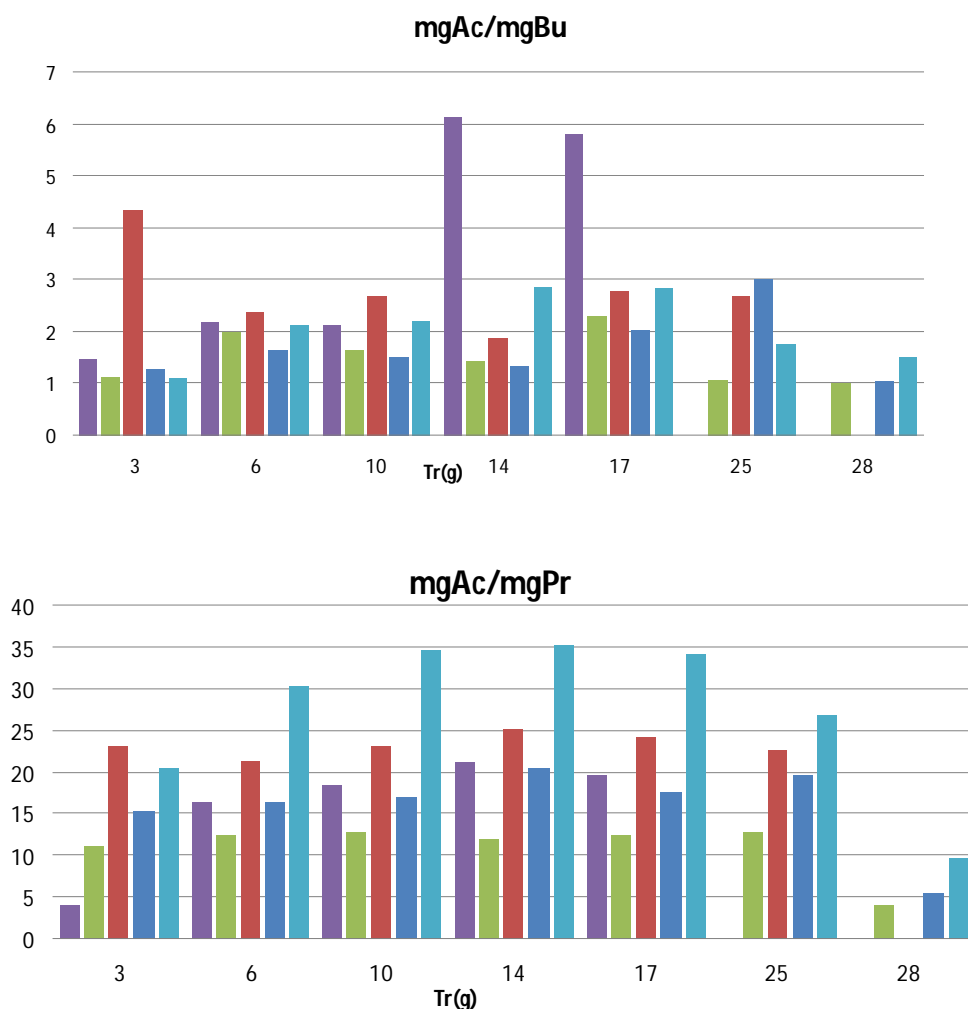


Figura 6.15 Evoluzione VFA della miscela 40% FORSU.

All'aumentare della percentuale di FORSU nella miscela decresce il valore dell'acido propionico a vantaggio dell'acido butirrico (figure 6.12 – 6.13 – 6.14 – 6.15).



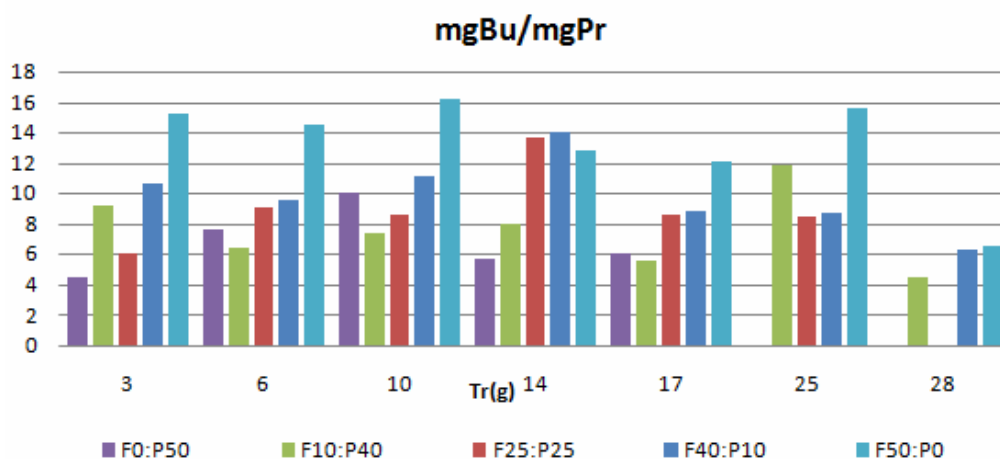


Figura 6.16 Evoluzione dei rapporti tra acido acetico, acido butirrico ed acido propionico.

Gli istogrammi (Figura 6.16) sono stati costruiti in maniera tale da poter osservare le variazioni tra i rapporti degli acidi in funzione della concentrazione di FORSU nelle singole miscele analizzate.

Per valori modesti della concentrazione della frazione organica dei rifiuti, gli acidi predominanti, come già evidenziato in precedenza, sono l'acetico ed il propionico, al contrario, in corrispondenza di valori di concentrazione più elevate, si osserva una predominanza di acido acetico e butirrico.

La concentrazione degli acidi grassi volatili e l'alcalinità sono i due parametri che mostrano una più rapida variazione quando il sistema tende ad allontanarsi da condizioni di stabilità.

Dal momento che, in caso di problemi, la concentrazione degli acidi grassi tende ad aumentare mentre l'alcalinità tende a diminuire, un utile parametro da considerare è il rapporto tra queste due grandezze. Gli acidi grassi, al numeratore, sono espressi in termini di acido acetico, mentre l'alcalinità viene espressa in termini di concentrazione del carbonato di calcio.

Il rapporto tra acidità ed alcalinità totale, comunemente indicato come FOS/TAC (acronimo tedesco di Flüchtige Organische Säuren/ Totales Anorganisches Carbonat) è un parametro utile per monitorare lo stato del processo: esso assume valori elevati durante la fase acidogena ed acetogena, scende intorno allo 0,4 – 0,5 durante la metanogenesi stabile, scende ulteriormente alla fine della digestione.

Nella nostra sperimentazione, come si può vedere nel grafico in figura 6.17, il rapporto VFA/Alk rimane sempre elevato, a testimonianza delle inibizioni in atto, ad eccezione dei batch che sono entrati in metanogenesi (F0:P50).

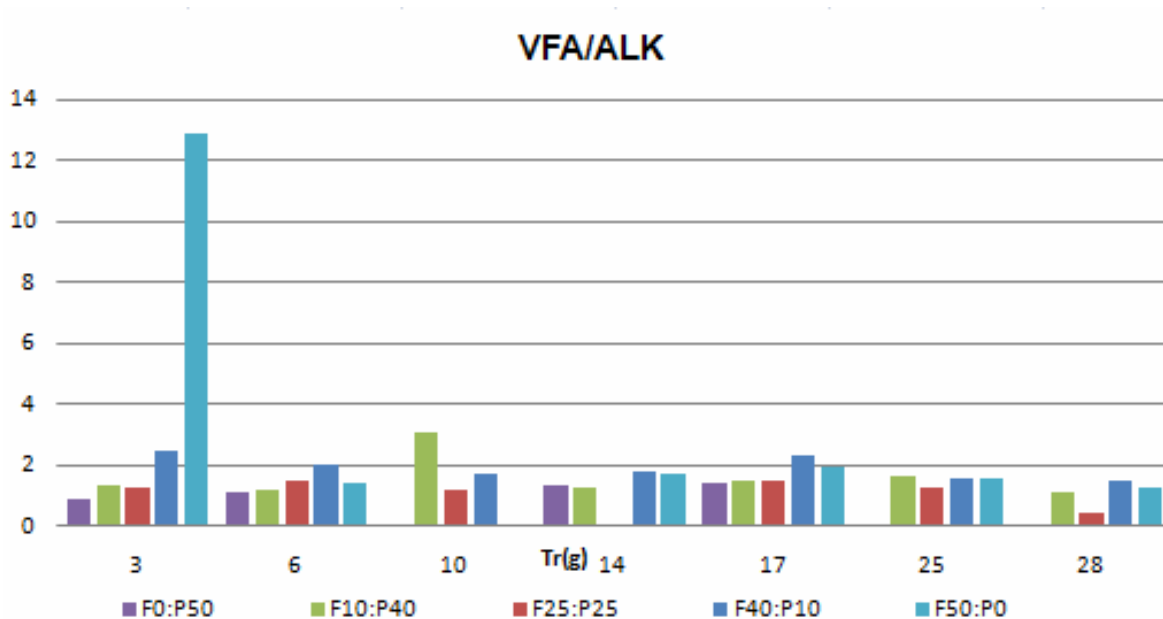


Figura 6.17 Rapporto VFA /ALK.

Generalizzando, si può dire che trattando substrati facilmente fermentescibili come quelli ricchi in carboidrati, bisogna garantire un'adeguata alcalinità (che si ricorda essere legata alla presenza di ammoniaca e carbonato) o miscelando con idonei substrati, o aggiungendo alcali come la calce in soluzione (potrebbe essere altresì ridotta, ovvero temporaneamente sospesa, l'alimentazione del reattore fino al raggiungimento delle condizioni di equilibrio, nonché procedere all'apporto di nuovo inoculo).

In tabella 6.11 sono riportati i valori di COD ed alcalinità delle miscele: coerentemente con quanto detto precedentemente, il COD aumenta all'aumentare del contenuto in FORSU della miscela, ed il rapporto COD_0/Alk_0 decresce al crescere della frazione di liquame suinicolo nel substrato.

	COD₀	COD_f	COD_{dabbattuto}*	Alko	COD₀/Alko
	g	g	g	gCaCO ₃	
F40:P10	138,0	146,9	-8,9	2,7	53,8
F25:P25	83,6	99,9	-16,3	4,4	23,3
F10:P40	44,0	53,1	-9,1	3,6	14,9
F0:P50	20,3	8,0	12,3	3,8	2,1
F50:P0	133,2	176,1	-42,9	3,2	55,0

* i valori negativi corrispondono ad un aumento di COD per sviluppo di VFA durante l'acidogenesi

Tabella 6.11 Parametri caratteristici del processo: COD, Alk₀, COD₀/ALK₀.

	TKNi	TKNf	NNH ₃ i	NNH ₃ f	SVs	SVi	gSVs/gSVi
	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	g	g	
F40:P10	3610	2130	930	785	64,2	6,5	9,9
F25:P25	4130	3680	680	618	42,1	6,5	6,5
F10:P40	2410	1230	660	620	20,0	6,5	3,1
F0:P50	2100	1900	540	1520	5,2	6,5	0,8
F50:P0	4800	4080	810	780	79,0	6,5	12,2

Tabella 6.12 Parametri caratteristici del processo:TKN,NNH₃,SVs,SVi.

Da letteratura è noto che i valori di TKN e N-NH₃, diventano inibenti a valori rispettivamente di 4 g/l e 2 g/l (De Baere et al., 1984).

Osservando la tabella 6.12 si deduce che nel caso dell'azoto ammoniacale i valori si mantengono al di sotto del valore limite mentre i valori relativi all'azoto totale raggiungono in alcuni casi la soglia massima. In particolare valori prossimi a 4 g/l di azoto totale si raggiungono in corrispondenza dei batch con maggior contenuto di FORSU.

Sia i batteri acidogeni che quelli metanigeni, ma soprattutto questi ultimi, sono molto sensibili agli sbalzi di temperatura, le cui oscillazioni vanno limitate entro un intervallo possibilmente inferiore a $\pm 3^{\circ}\text{C}$ (Speece 1996). Infatti, alcuni test hanno subito sbalzi superiori all'intervallo citato e sono stati di conseguenza inibiti: i risultati di tali test non sono stati ovviamente considerati nelle medie calcolate.

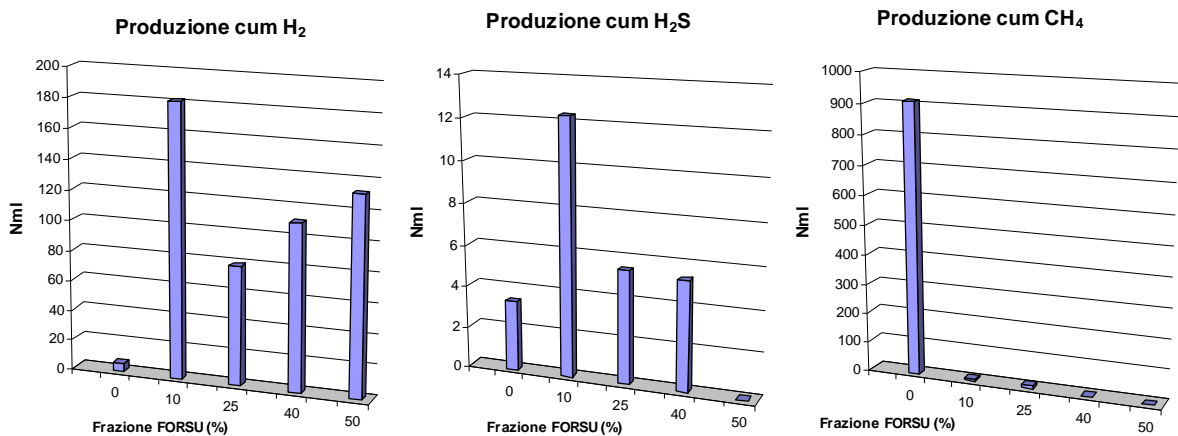


Figura 6.18. Produzioni cumulate di H₂,H₂S e CH₄ al variare della composizione della miscela.

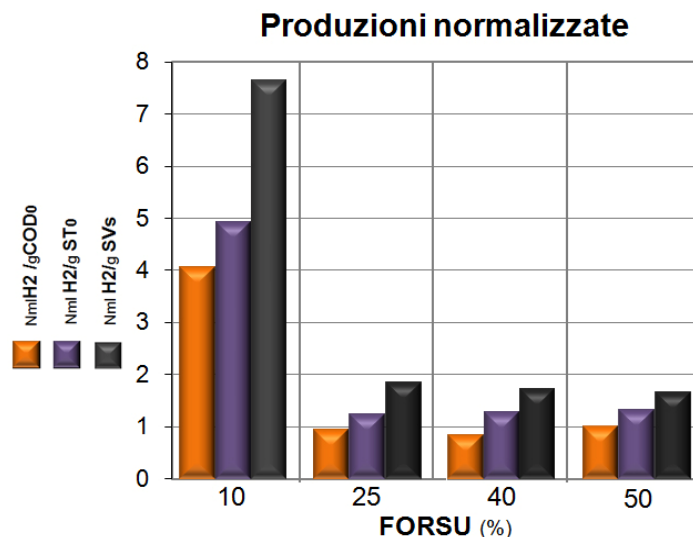


Figura 6.19 Produzioni specifiche di H_2 al variare della composizione della miscela.

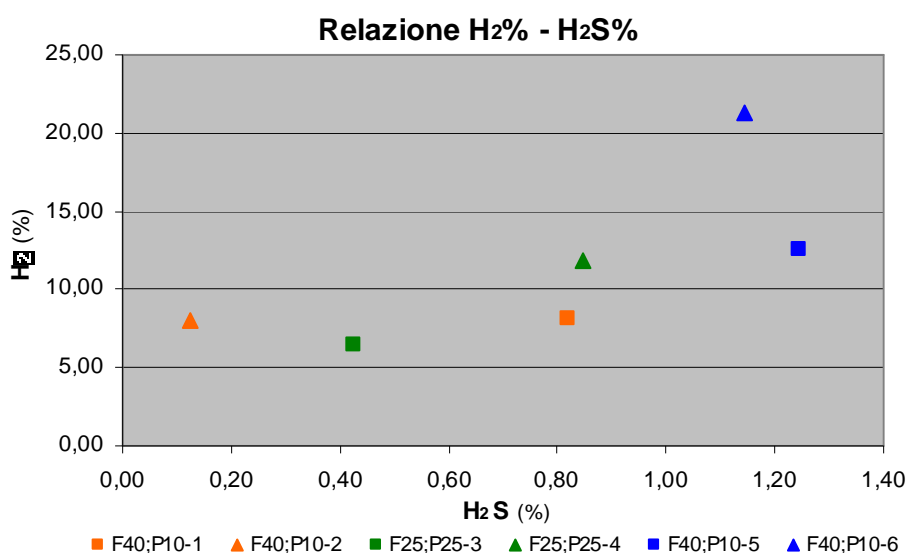


Figura 6.20 Relazione tra le produzioni di H_2 , H_2S per le diverse miscele considerate.

A maggior produzione di H_2 corrisponde una maggiore produzione di H_2S (Figura 6.20), ma date le scarse quantità in gioco e, soprattutto, visto che molte prove si sono bloccate, non si possono dedurre particolari correlazioni tra la produzione di H_2S e la composizione del substrato.

I batch alimentati con solo refluo suino, sono entrati direttamente in fase metanigena, come atteso, in quanto tale substrato, essendo costituito da materiale parzialmente già digerito, risulta più idoneo alla produzione di metano che alla produzione di idrogeno.

Dai grafici in figura 6.18 si può dedurre che le maggiori produzioni di H_2 si ottengono nelle prove condotte con miscele a minor contenuto di FORSU (10%) mentre le produzioni di CH_4 sono notevoli per i batch con minima quantità di FORSU e massima concentrazione (50%) di refluo suino.

In realtà, come dedotto da esperimenti precedenti, solo la FORSU è il substrato idoneo alla produzione di H₂, ma i batch con maggior contenuto di FORSU risultano inibiti, come si può intuire anche dalle basse rese specifiche ottenute (Figura 6.19).

Queste inibizioni possono essere state causate da una significativa diminuzione di pH, dall'accumulo di acidi grassi o dal contenuto in azoto; tale arresto è stato superato grazie all'apporto di nuovo inoculo riducendo il rapporto g SVs/g SVi (vedi seconda fase).

Si è verificata infatti la corrispondenza tra le migliori condizioni di stabilità, e quindi le maggiori produzioni di idrogeno ed il minor valore del rapporto SVs/SVi, pari circa a 3, fra tutti quelli testati. La produzione di idrogeno più elevata, in questa fase, si ottiene con la prova (F10:P40), in quanto è l'unica delle prove di codigestione che non è stata inibita.

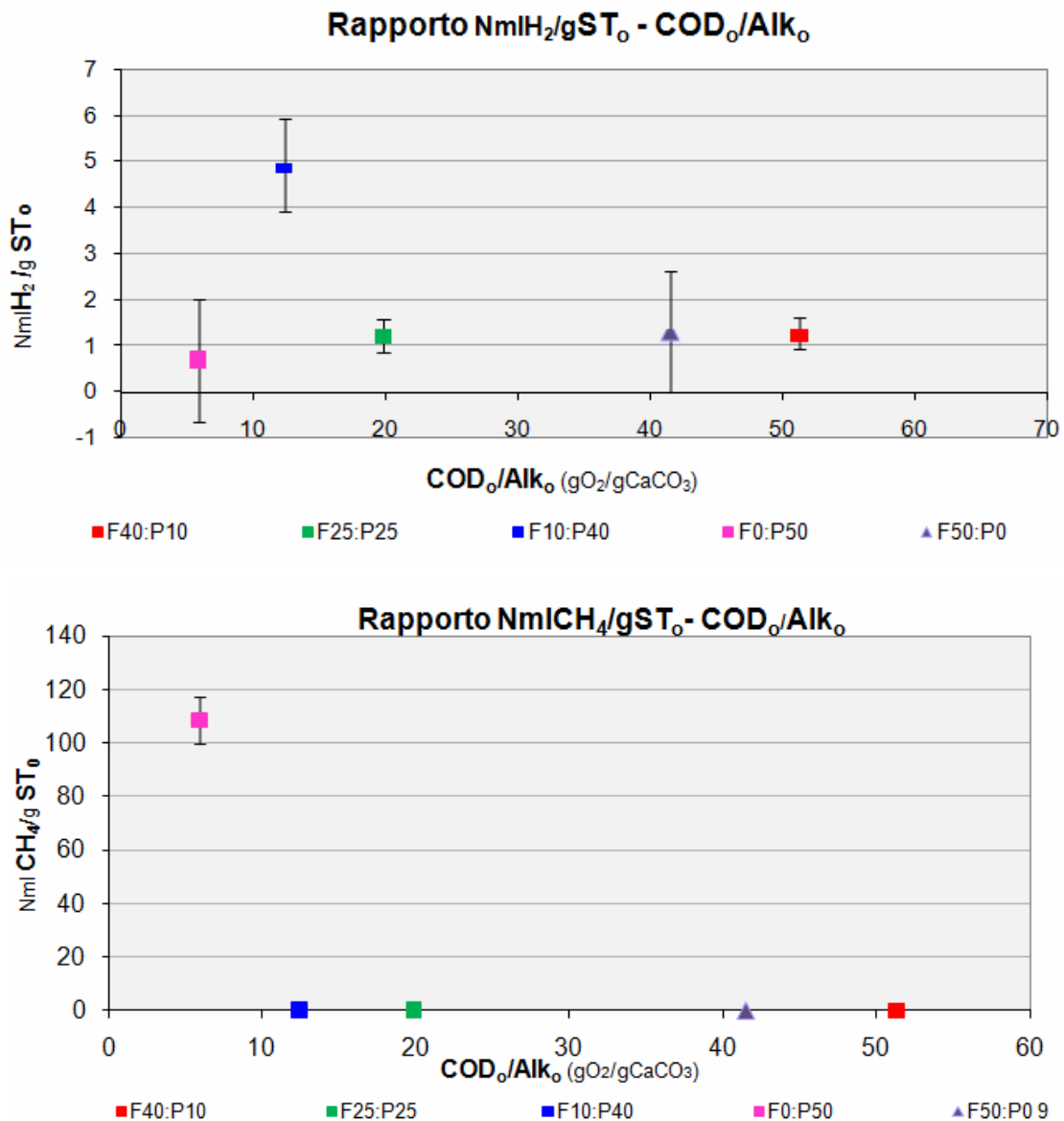


Figura 6.21 Relazione tra le produzioni di idrogeno e metano (normalizzate rispetto alla quantità di solidi totali) ed il rapporto COD/Alk iniziale.

Valutando la produzione di idrogeno e di metano in funzione del rapporto COD₀/Alko, si evince che alla maggiore produzione di H₂ corrisponde un rapporto COD₀/Alko pari a 15 mentre alla maggiore produzione di CH₄, è associato un valore minimo del rapporto COD₀/Alko compreso tra 8 e 10 (Figura 6.21). Come suggerito da Valdez Vazquez et al. (2009), utilizzando un substrato con valori di alcalinità adeguata si potrebbe riuscire a mantenere l'attività biologica ottimale per la produzione dei batteri idrogenotrofi.

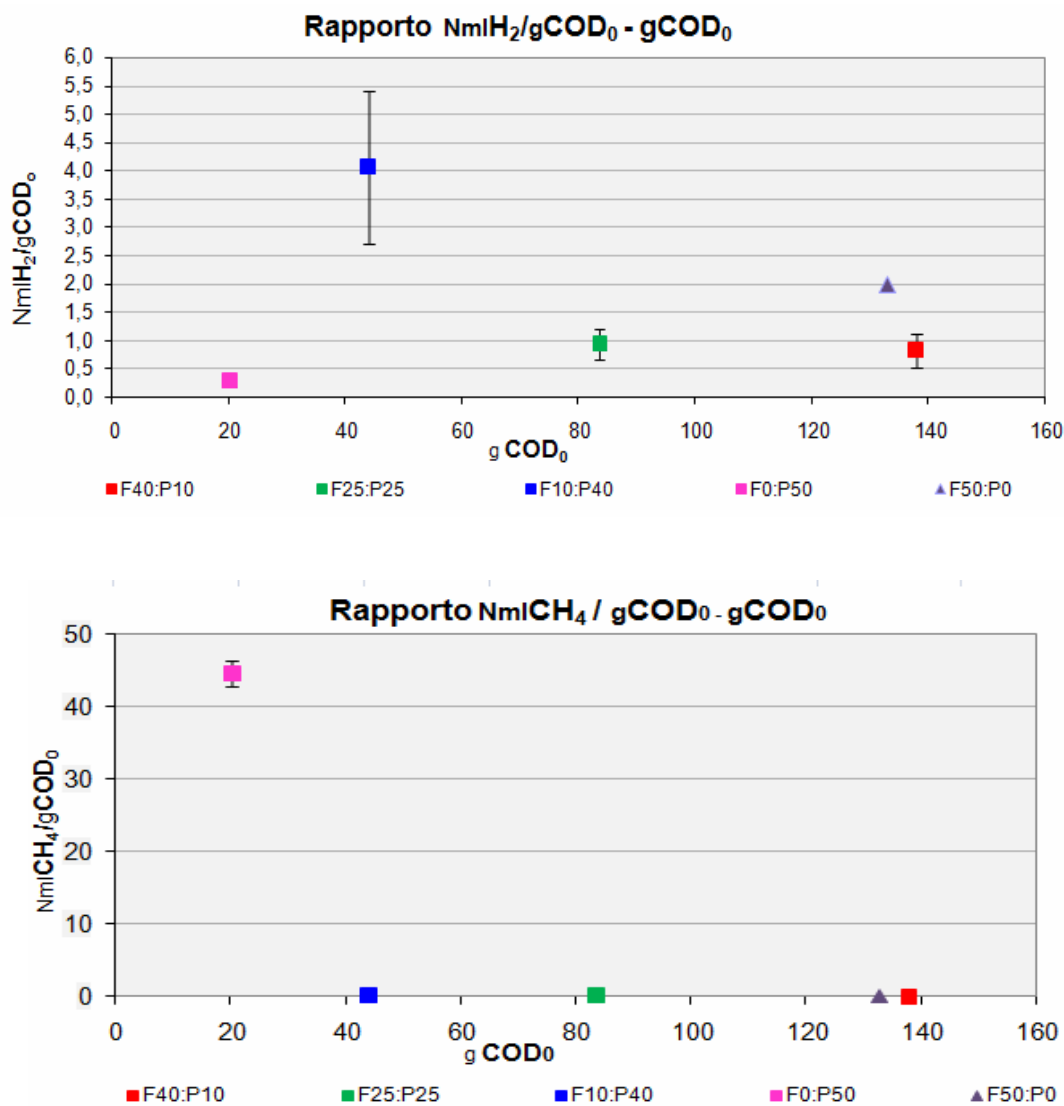


Figura 6.22 Produzioni di idrogeno e metano normalizzate rispetto ai g COD₀

Anche se in questa fase la maggior parte dei test sono risultati inibiti, le indicazioni che si traggono tra le produzioni ottenute ed il rapporto tra inoculo e substrato sono coerenti con i dati di letteratura: è risaputo, infatti, che i batteri acidogeni sono in grado di sopportare un carico organico superiore a quello dei metanogeni.

In particolare, in funzione del COD utilizzato bisogna avere il giusto apporto di alcalinità.

Il valore di 50g di COD iniziale rappresenta il limite massimo oltre il quale non si instaurano condizioni tali da permettere la produzione di idrogeno, pertanto un valore maggiore di 50g relativamente alle condizioni testate in termini di alcalinità ed inoculo, è da considerarsi un fattore limitante (Figura 6.22).

Nel caso della produzione di metano il valore ottimale scende a 10g di COD iniziale. Per eventuali sviluppi futuri si potrebbe pensare di verificare se un valore maggiore di alcalinità potrebbe permettere di digerire un substrato con maggiore carico organico senza che si verificano inibizioni del processo per riduzione del valore del pH.

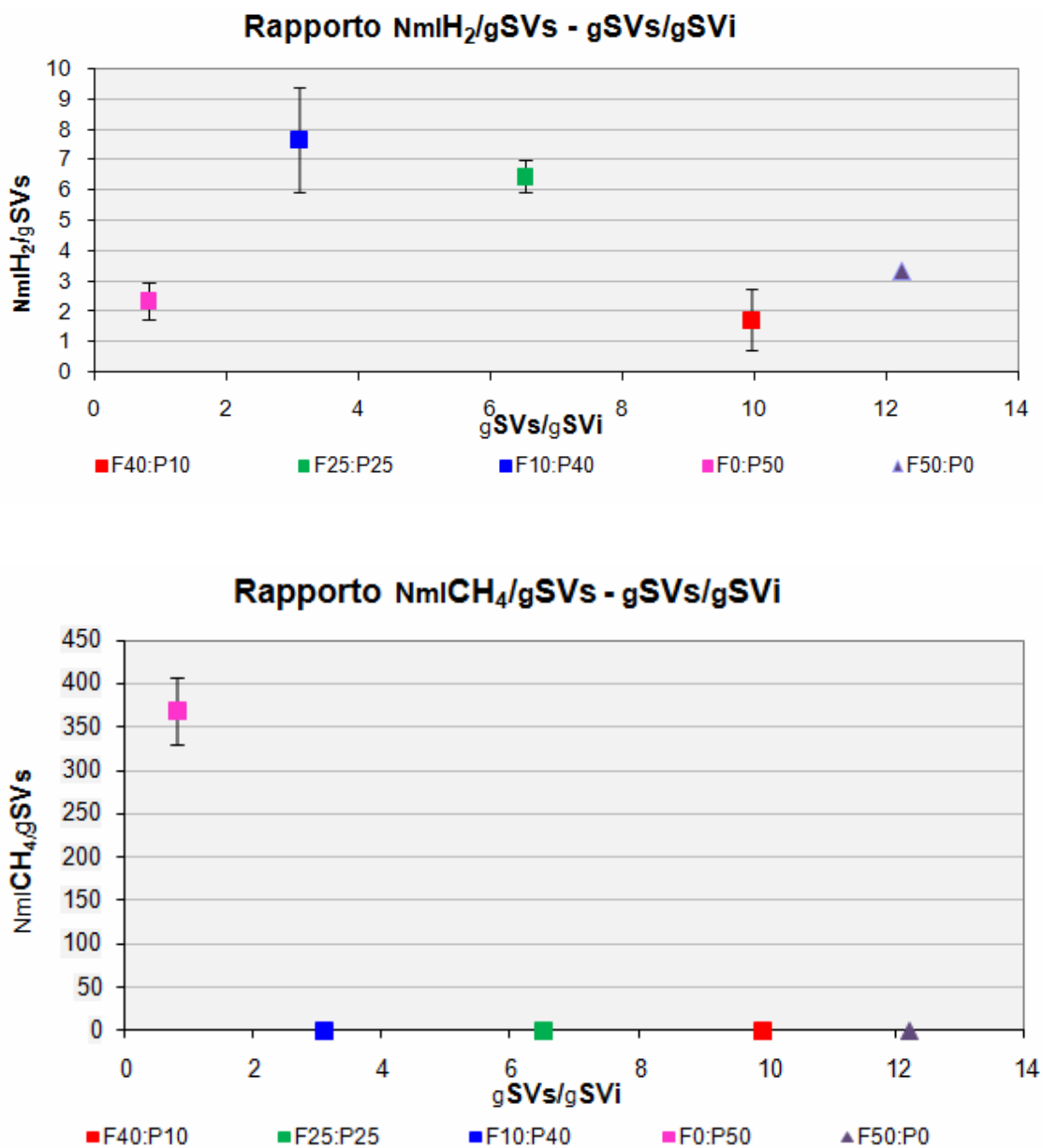


Figura 6.23 Relazione tra le produzioni idrogeno e metano normalizzate rispetto ai solidi volatili del substrato ed il rapporto tra substrato ed inoculo in termini di SV.

Per raggiungere le condizioni di stabilità, bisogna garantire un giusto apporto di biomassa in riferimento al carico organico da digerire: l'analisi del grafico in figura 6.23 permette di evidenziare che il rapporto ottimale per la produzione di idrogeno è pari a 3 g SVs/g SVi, corrispondente ai batch (F10:P40).

Nel caso della produzione di metano da solo refluo suinicolo, il rapporto ottimale è risultato pari a 1- 1,2 g SVs/g SVi .

C'è da sottolineare che la fase di start-up del processo anaerobico è molto delicata: la quantità e la qualità dell'inoculo utilizzato gioca un ruolo fondamentale per il suo successo (Chynoweth e Pullammanappallil 1996).

Il rapporto substrato/inoculo ha una funzione fondamentale nel bilanciamento tra le popolazioni acidogene (a rapida crescita) e quelle metanigene (più lente), allo scopo di evitare l'accumulo di acidi grassi volatili che potrebbero portare all'arresto dell'intero processo.

Per completare lo studio di questa fase sperimentale, la produzione di idrogeno è stata modellizzata con buona approssimazione, come si evince dai grafici nelle figure da 6.24 a 6.27, con l'equazione di Gompertz modificata :

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

Dove H è la produzione cumulata di idrogeno (Nml), λ è il lag-time (d), P è il potenziale di produzione di idrogeno, Rm è il massimo tasso di produzione di idrogeno (Nml/d), t il tempo di digestione (d), e la base neperiana 2,718.

In tabella 6.13 sono riportati i valori dei parametri caratteristici dell'equazione di Gompertz.

	Prod. cum	Max Prod. giornaliera	lag-time	T
	Nml H ₂	Nml H ₂ /g	g	g
F40:P10	84,32	24,80	0	0
F40:P10	136,86	27,36	0	1
F25:P25	56,74	18,91	0	2
F25:P25	100,89	33,63	0	3
F10:P40	114,47	38,16	0	4
F10:P40	248,08	61,79	0	5
F0 :P50	4,14	0,14	0	6
F0 :P50	7,61	0,43	0	7
F50:P0	264,86	24,08	0	8
F50:P0	0,00	0,00	0	9

Tabella 6.13 Parametri caratteristici dell'equazione di Gompertz

Il valore corrispondente al batch F50:P0, non può essere considerato poiché è un dato singolo, poco rappresentativo ed affidabile. Le maggiori produzioni cumulate si raggiungono in condizioni F10:P40, anche se le rese specifiche sono basse, tenendo conto che durante lo svolgimento degli esperimenti alcuni processi risultano inibiti.

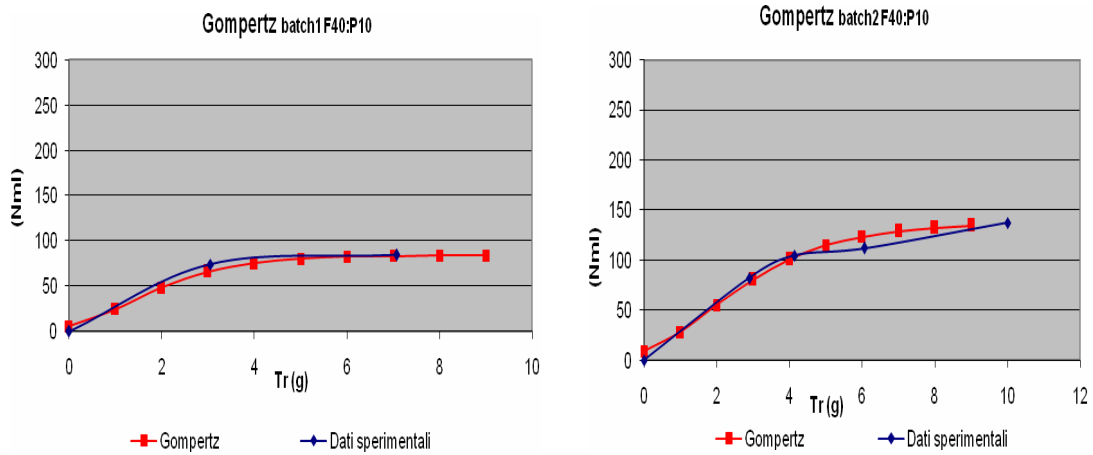


Figura 6.24 Curva sperimentale e teorica F40:P10

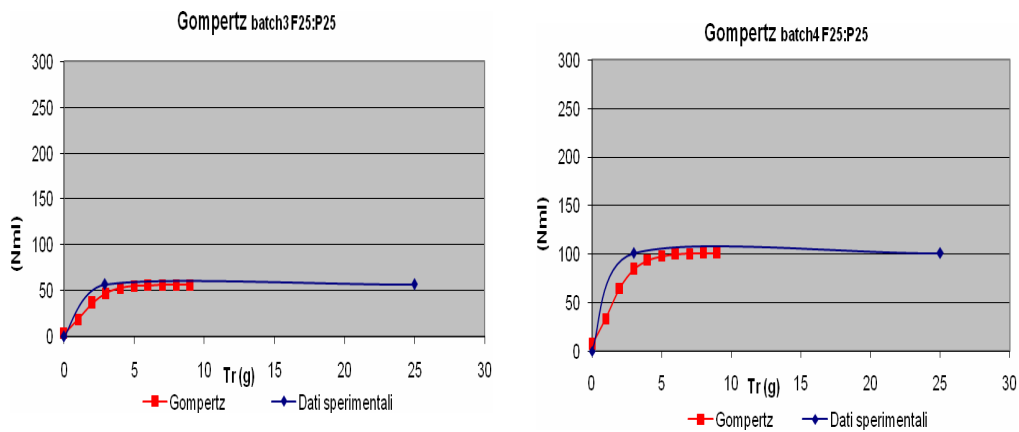


Figura 6.25 Curva sperimentale e teorica F25:P25

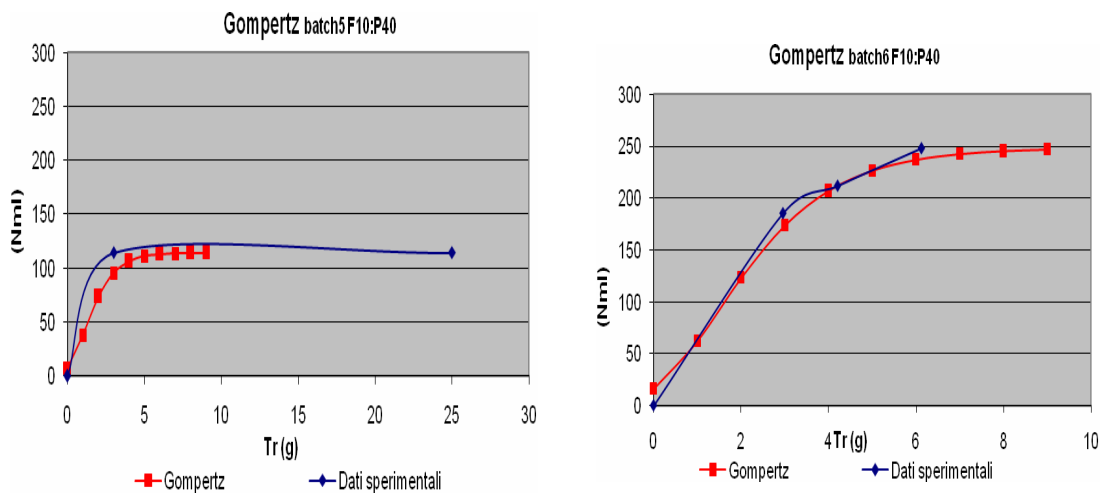


Figura 6.26 Curva sperimentale e teorica F10:P40

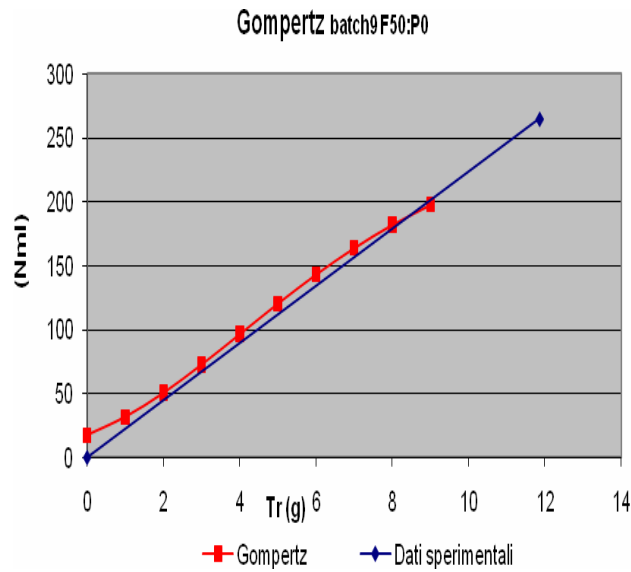


Figura 6.27 Curva sperimentale e teorica F50:P0

6.4 SECONDO STADIO

Per superare le problematiche causate dalla inibizione del processo verificatesi nel primo stadio, i digestati ottenuti sono stati ri-avviati con due inoculi diversi, andando a valutarne i diversi effetti. Come mostrato in tabella 6.14, alcuni batch sono stati reinoculati con fango anaerobico (inoculo 1) mentre la restante parte con il digestato delle prove precedenti entrate in metanogenesi F0:P50 (inoculo 2).

Sigla	Inoculo Tan	Inoculo Pig	Sub prec
F40;P10;i1-1	300		150
F40;P10;i2-2		300	150
F25;P25;i1-3	300		150
F25;P25;i2-4		300	150
F10;P40;i1-5	300		150
F10;P40;i2-6		300	150
F50;P0;i1-9	300		150
F50;P0;i2-10		300	150

Tabella 6.14 Miscele utilizzate nel secondo step.

Ciascuna miscela è stata portata ad un pH iniziale pari a 7 ed è stata avviata a digestione anaerobica in campo termofilo, fissandone la temperatura a 55°C.

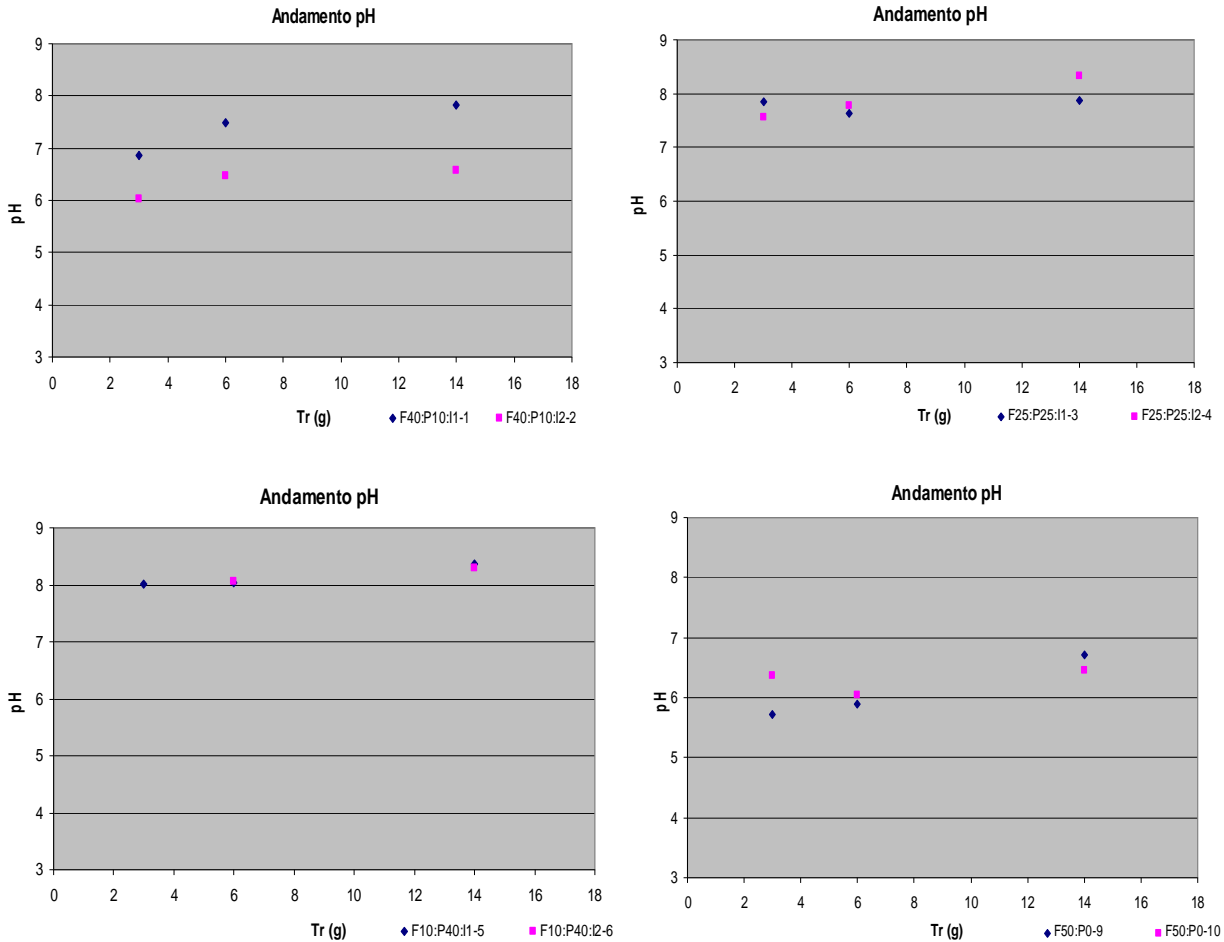


Figura 6.28 Andamento del pH.

In generale, tutti i test si mantengono su valori di pH più elevati rispetto allo stadio precedente, a testimonianza del superamento delle problematiche caratteristiche del precedente insieme di prove (Figura 6.28).

I batch derivanti da miscela F40:P10, hanno valori di pH che oscillano tra 6 e 8, tuttavia le prove contenenti fango anaerobico risultano avere valori maggiori;

I batch derivanti da miscela F25:P25 sono caratterizzati da valori di pH che oscillano tra 7,5 e 8,5; mentre nei batch derivanti da miscela F10:P40 i valori variano tra 8 e 8,5;

I batch derivanti da miscela F50:P0 presentano valori tra 6 e 6,5.

I maggiori valori di pH sono quelli dei batch con alto contenuto di liquame suinicolo e diventano più bassi man mano che aumenta la quantità di FORSU all'interno della miscela, questo a confermare il potere tampone del refluo suino; infatti laddove è presente in percentuali maggiori aumenta la stabilità e costanza dell'andamento del pH.

In presenza dei valori alti di FORSU, nei batch F50:P0, i valori di pH scendono ad indicare la scarsa capacità tampone della frazione organica dei rifiuti.

La temperatura rimane costante, con oscillazioni contenute nell'intervallo $\pm 3^{\circ}\text{C}$.

Sigla	CODo	CODf	CODabbattuto	Alko	Alko	Alkf	CODo/Alko
	g	G	%	gCaCO ₃	g NaHCO ₃	gCaCO ₃	
F40;P10;i1-1	21,51	32,63	-51,67	2,57	2,15	3,38	8,39
F40;P10;i2-2	21,33	27,05	-26,79	2,39	2,00	2,34	8,94
F25;P25;i1-3	18,36	27,27	-48,53	2,88	2,42	3,13	6,38
F25;P25;i2-4	14,18	12,56	11,43	2,86	2,40	2,97	4,96
F10;P40;i1-5	16,92	13,46	20,48	3,49	2,93	3,11	4,85
F10;P40;i2-6	17,01	8,78	48,41	2,30	1,93	2,16	7,41
F50;P0;i1-9	26,01	34,79	-33,74	2,48	2,08	3,06	10,51
F50;P0;i2-10	16,11	22,01	-36,59	2,14	1,80	2,57	7,54

Tabella 6.15 Condizioni iniziali del secondo step.

Anche in questo caso le prove in cui c'è stata la sola produzione di idrogeno, accompagnata dallo sviluppo di VFA, il COD aumenta, mentre diminuisce nelle prove che entrano in fase metanigena stabile (Tabella 6.15).

Anche nel secondo step, sono stati monitorati gli andamenti degli Acidi Volatili Grassi, perché come detto in precedenza, forniscono informazioni riguardo la stabilità del processo.

Di seguito vengono riportati i grafici dell'andamento dei VFA, per andare a osservare gli effetti :

- dell'inoculo utilizzato;
- della quantità relativa di FORSU all'interno della miscela.

In un primo momento, sono stati presi in considerazione gli effetti dei due diversi tipi di inoculo a parità di composizione della miscela, e successivamente è stata valutata l'influenza che il contenuto di FORSU potesse avere sulle produzioni.

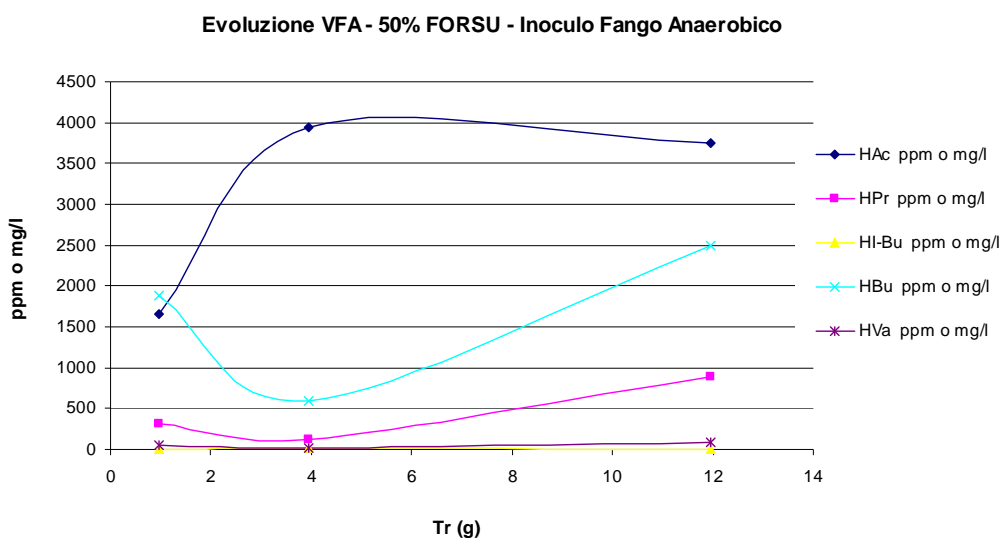


Figura 6.29 Andamento VFA 50% FORSU; Inoculo fango anaerobico.

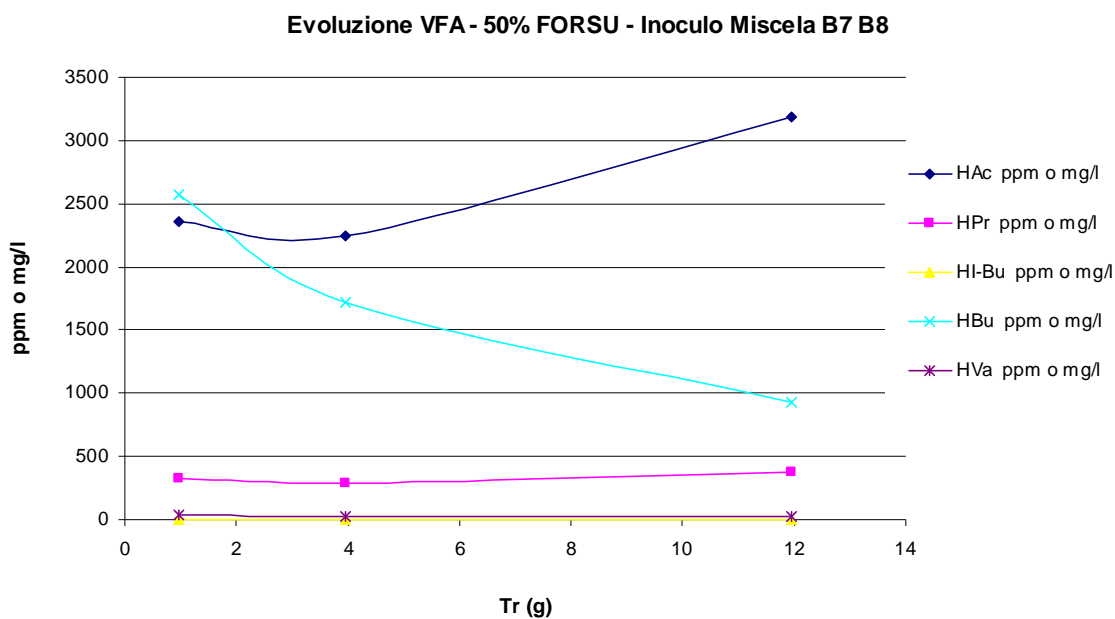


Figura 6.30 Andamento VFA 50% FORSU; Inoculo miscela B7 B8.

Dai grafici nelle Figure 6.29 e 6.30 risulta evidente come, nelle prove provenienti dalla digestione della sola FORSU, la fermentazione che avviene è di tipo acetico-butirrica; tuttavia, nel caso in cui è stato utilizzato il digestato della prova avviata con solo liquame suinicolo come substrato si tende a consumare molto più acido butirrico rispetto a quello che viene prodotto, diminuendone il rapporto rispetto all'acido propionico.

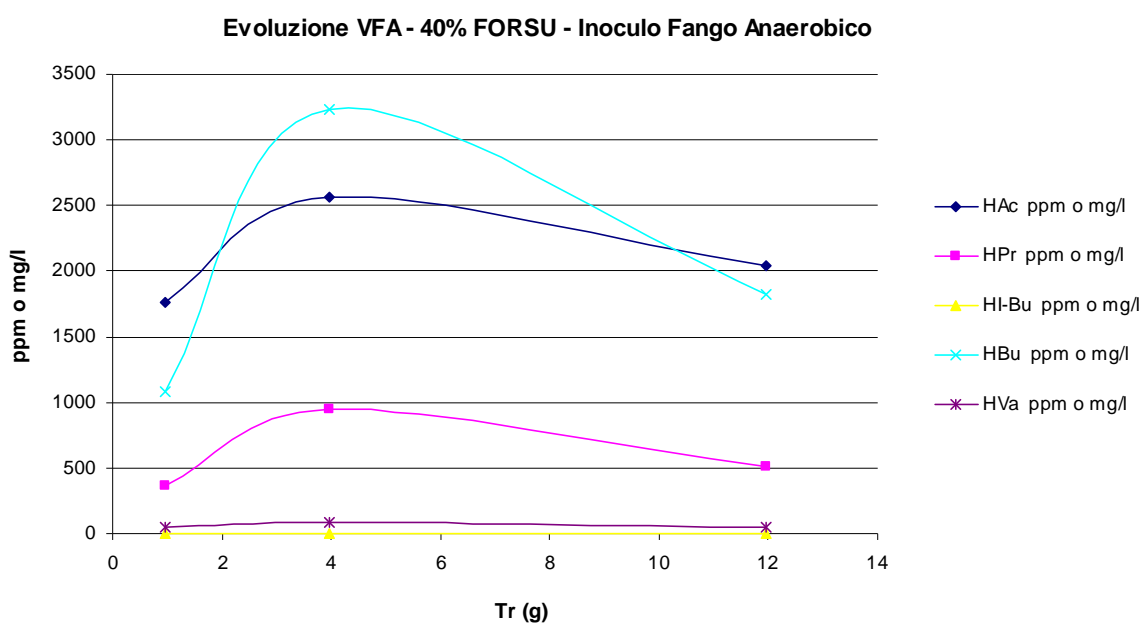


Figura 6.31 Andamento VFA 50% FORSU; Inoculo fango anaerobico.

Evoluzione VFA - 40% FORSU - Inoculo Miscela B7 B8

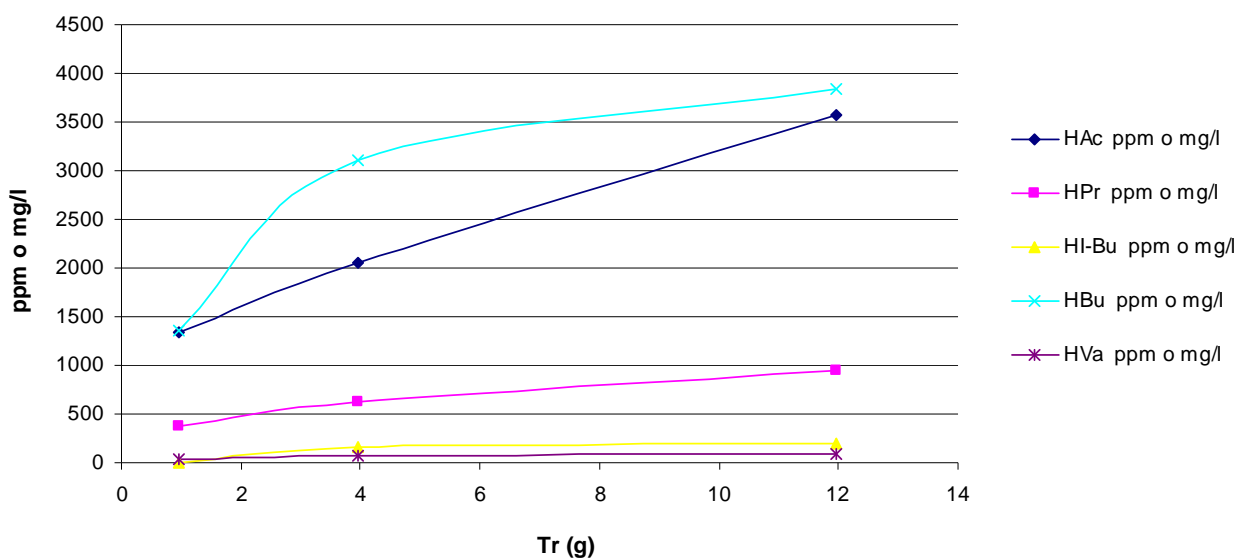


Figura 6.32 Andamento VFA 40% FORSU; Inoculo miscela B7 B8.

Anche nelle miscele F40:P10, indipendentemente dal tipo di inoculo, sembra prevalere una fermentazione acetico-butirrica; l'unica differenza che si nota sta nel fatto che nel caso di inoculo anaerobico, dopo 5 giorni di trattamento, inizia la degradazione degli acidi, cosa che non accade nell'altro test, nemmeno dopo 12 giorni di digestione (Figure 6.31 e 6.32).

Evoluzione VFA - 25% FORSU - Inoculo Fango Anaerobico

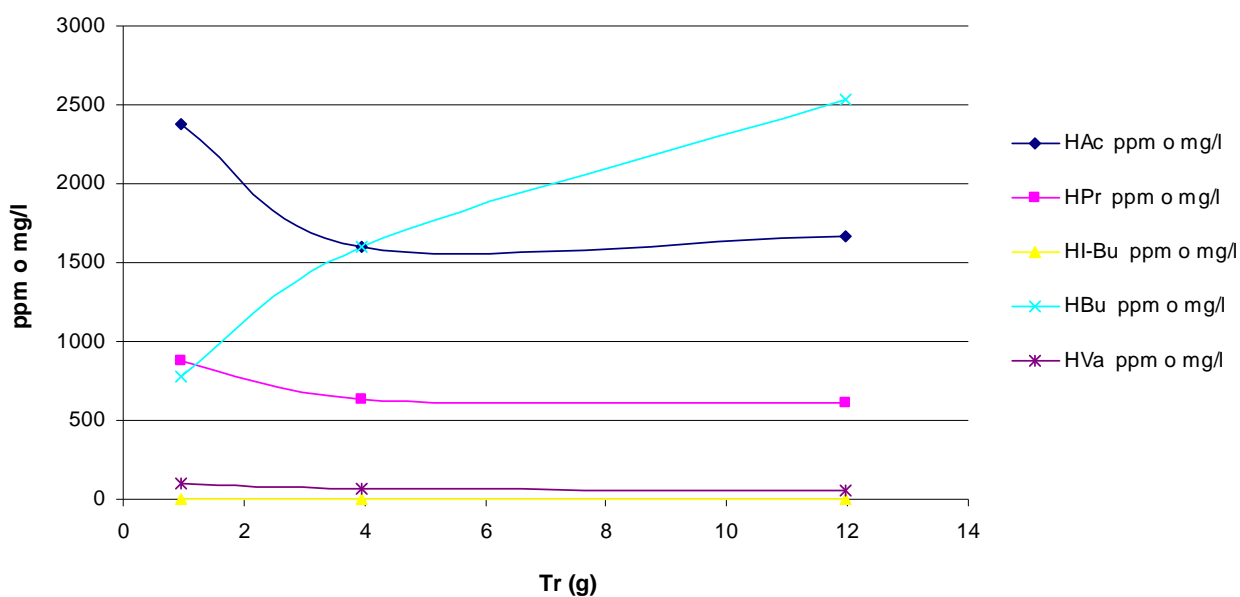


Figura 6.33 Andamento VFA 50% FORSU; Inoculo fango anaerobico.

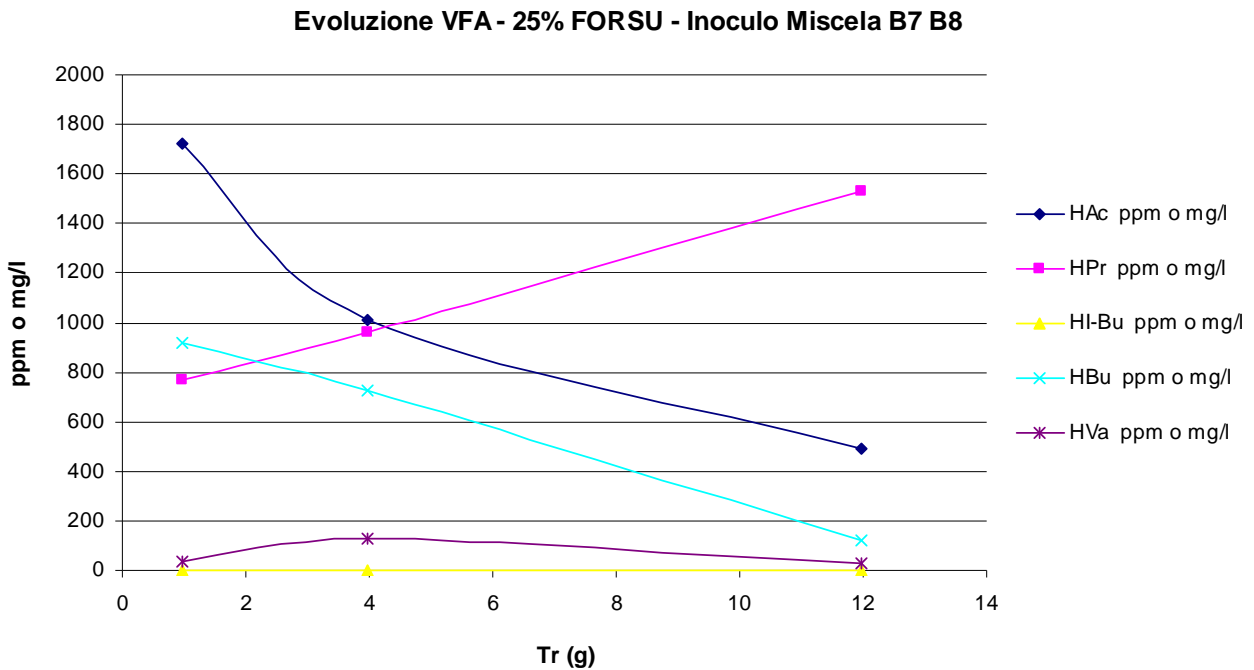


Figura 6-34 Evoluzione dei VFA per la miscela 25% FORSU; Inoculo miscela B7 B8.

Diminuendo il contenuto di FORSU della miscela di partenza si abbassano le concentrazioni in soluzione raggiunte dai diversi acidi e si iniziano a notare delle differenze attribuibili al tipo di inoculo; in particolare, nel test con fango anaerobico si osserva una fermentazione prevalentemente butirrica, mentre nella prova inoculata col digestato della sperimentazione precedente, il metabolita maggiormente prodotto risulta essere l'acido propionico (Figure 6.33 e 6.34).

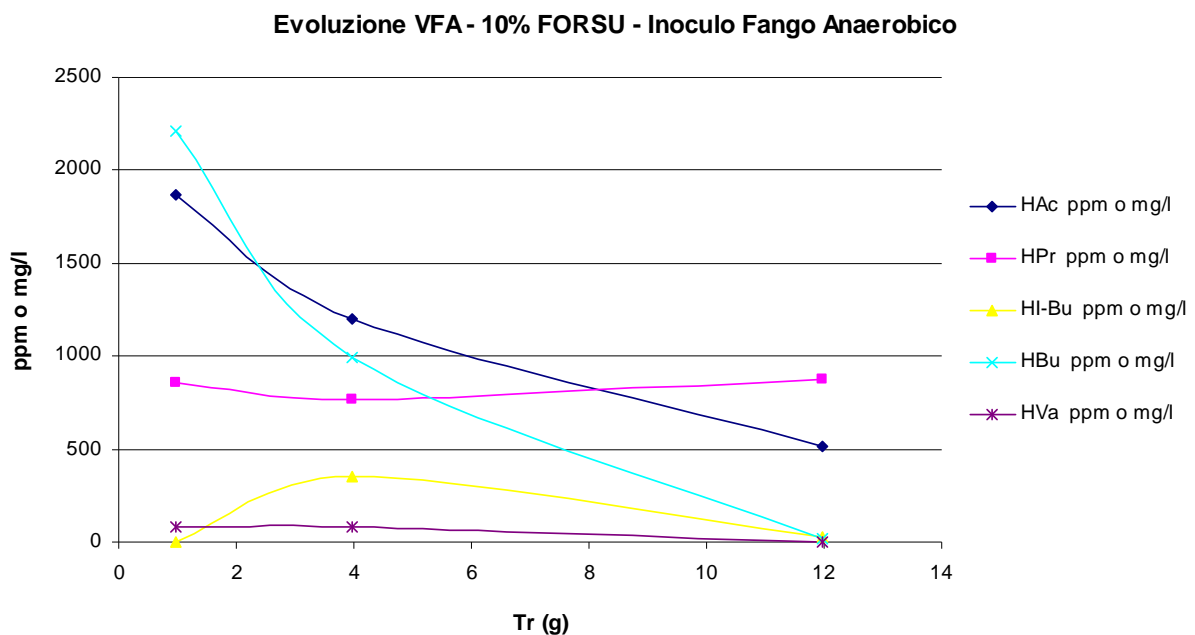


Figura 6- 35 Evoluzione dei VFA per la miscela 10% FORSU; Inoculo fango anaerobico.

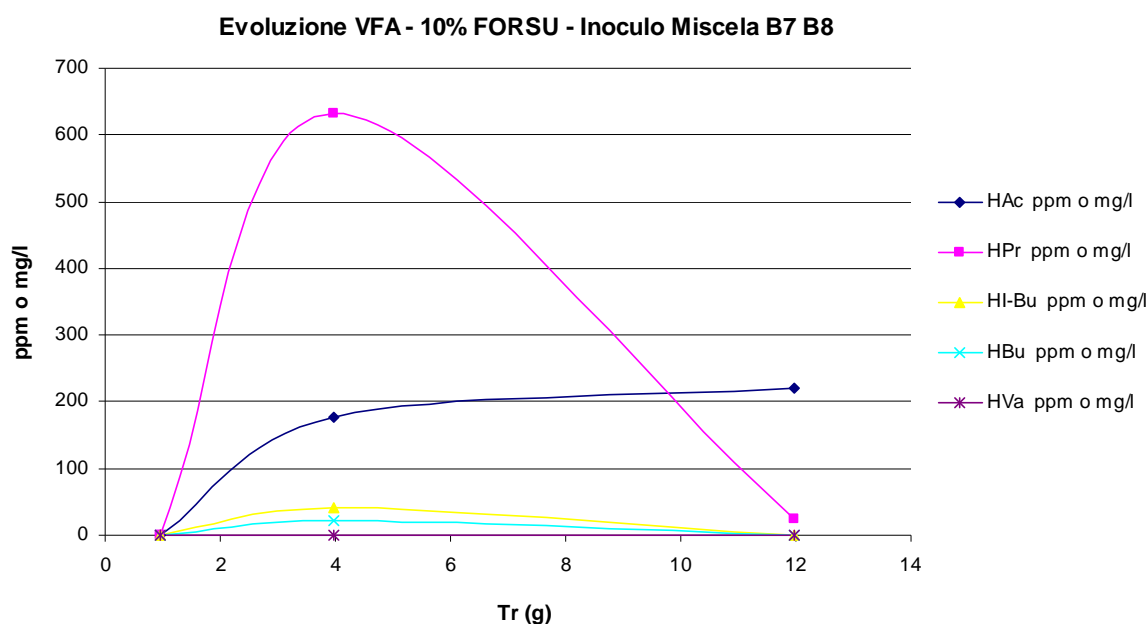
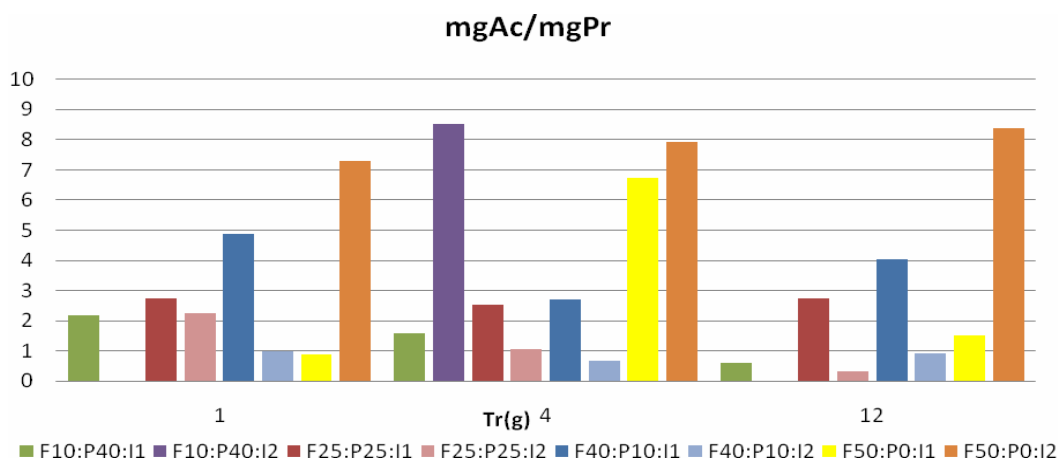


Figura 6.36 Evoluzione dei VFA per la miscela 10% FORSU; Inoculo miscela B7 B8.

Per ulteriori diminuzioni della concentrazione di FORSU nella miscela di partenza, sembra prevalere in modo più netto il percorso metabolico associato alla fermentazione propionica (Figure 6.35 e 6.36); d'altronde bisogna tener conto del fatto che il substrato presenta un basso contenuto di sostanze prontamente biodegradabili e gli acidi acetico e butirrico presenti per l'avvenuta degradazione nel primo stadio, vengono rapidamente convertiti specialmente in presenza dell'inoculo anaerobico.

Inoltre si nota che la concentrazione degli acidi è tanto più bassa e la loro degradazione è tanto più rapida al diminuire del carico organico, ovvero del contenuto in FORSU.



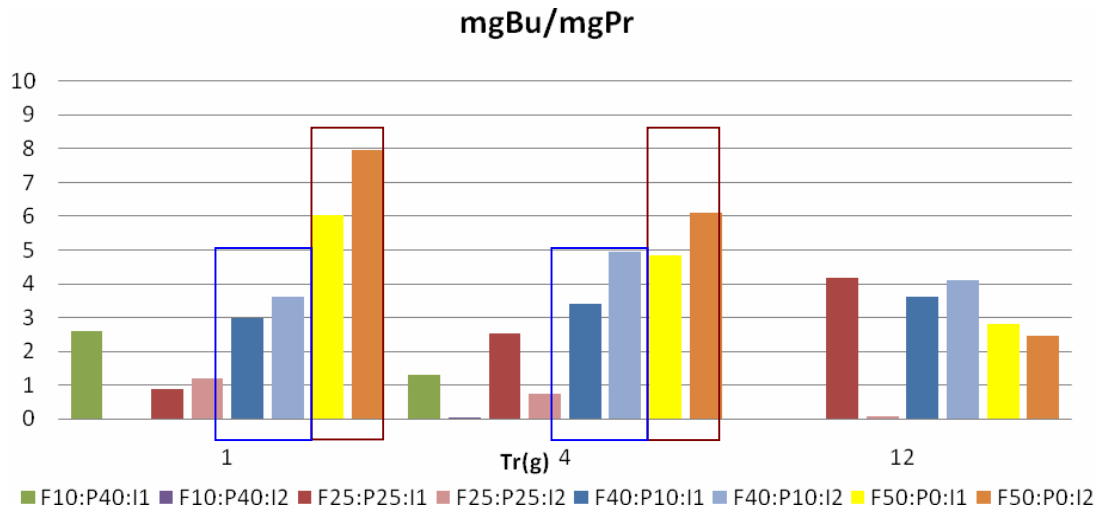


Figura 6.37 Evoluzione rapporti tra acido acetico, acido butirrico ed acido propionico.

Dall'analisi generale dello sviluppo dei VFA e dei rapporti tra acido acetico, butirrico e propionico non possiamo dire che ci siano effetti "globali" rilevanti differenti al variare dell'inoculo, ma piuttosto le differenze analizzate sembrano doversi ricondurre alla miscela utilizzata (Figura 6.37). Per comprendere meglio l'eventuale influenza della tipologia di inoculo utilizzata, oltre che della composizione della miscela alimentata, occorre analizzare i risultati in termini di produzione di idrogeno e metano.

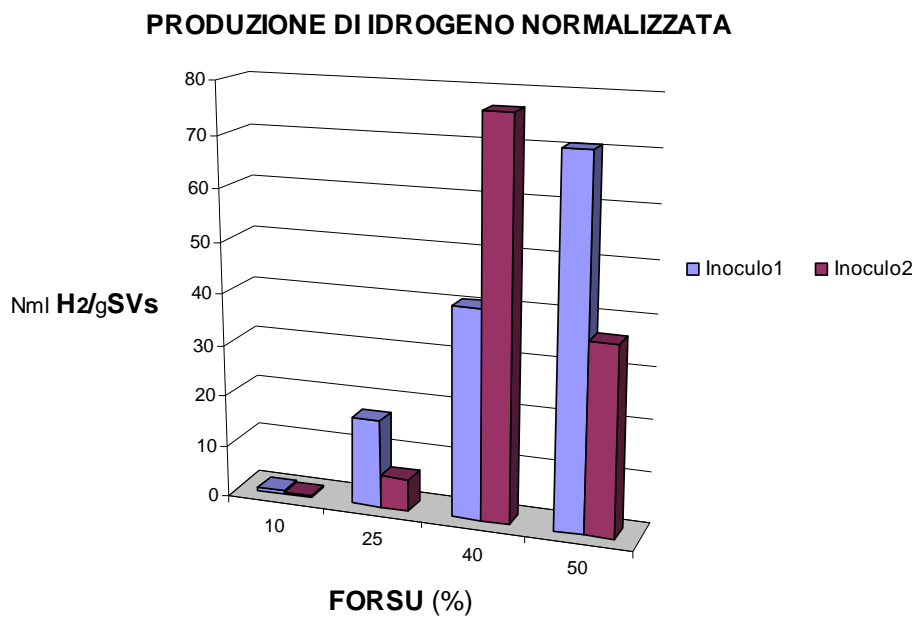


Figura 6.38 Produzioni di H₂ normalizzate, valutate rispetto alla composizione dell'alimentazione e al tipo di inoculo.

L'analisi del grafico in figura 6.38 conferma che la maggior produzione di H₂ può essere ottenuta impiegando una miscela composta da elevata quantità di FORSU e utilizzando fango anaerobico come inoculo (inoculo 1).

Unica eccezione a tale comportamento generale, è rappresentata dal batch derivante da una miscela contenente il 40% di FORSU ed inoculata con il digestato dei batch 7 e 8 della precedente prova; tale eccezione è da imputare al diverso valore di pH delle 2 prove: quella con inoculo anaerobico si mantiene ad un valore più elevato (7 – 7,5), mentre quella inoculata con il digestato oscilla tra 6 e 6,5, valore più idoneo per i batteri idrogeno produttori.

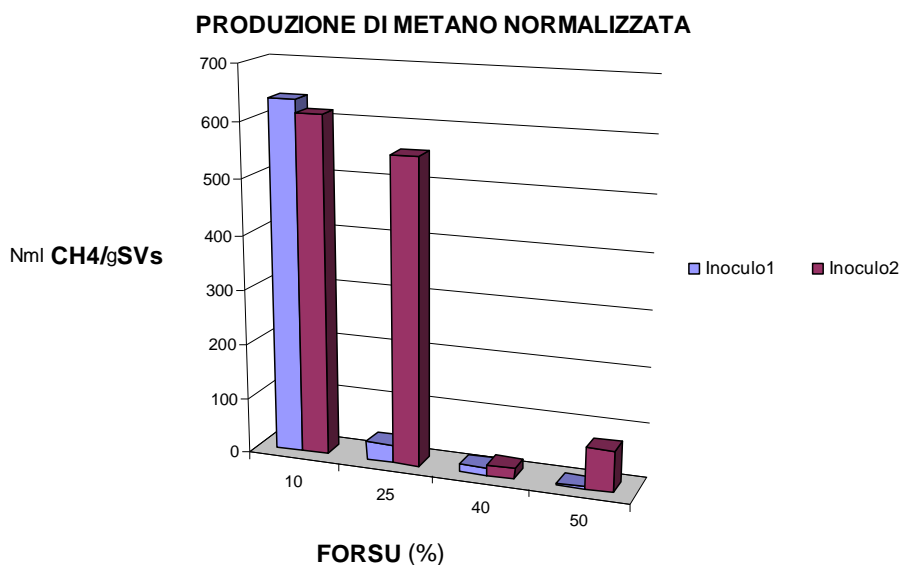


Figura 6.39 Produzioni di CH₄ normalizzate, valutate rispetto alla composizione dell'alimentazione e al tipo di inoculo.

Osservando il grafico di figura 6.39 si può dedurre la maggior produzione di Metano associata ai batch “poveri” di FORSU ed inoculati con la miscela derivante dai batch 7 e 8 della prova precedente ricca di batteri metanigeni. Questo risulta coerente con il fatto che, sia il substrato che l'inoculo derivante dalla precedente prova sono entrati in metanogenesi, quindi dopo il reinoculo i batch sono entrati direttamente nella fase metanigena.

Inoltre, il fatto che con un contenuto maggiore di FORSU (25%) solo la prova con inoculo 2 è entrata in metanogenesi, raggiungendo valori di pH più elevati, potrebbe far pensare che tale inoculo abbia una capacità tampone maggiore dell'inoculo 1.

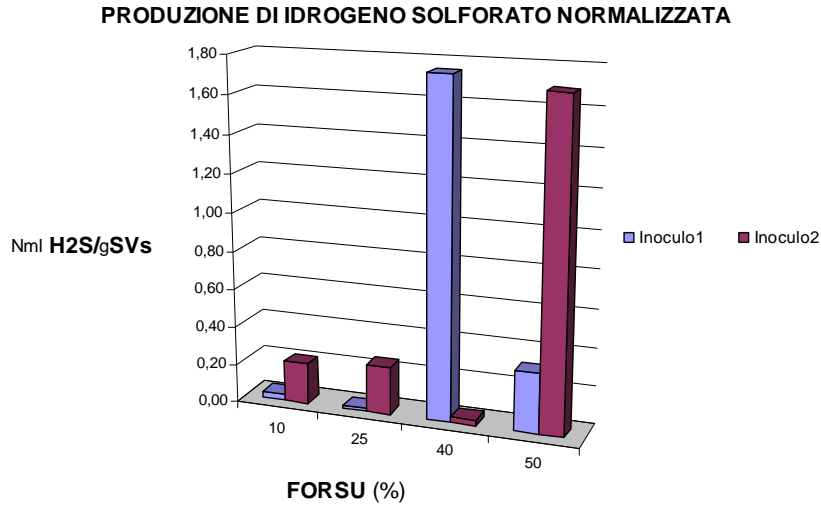


Figura 6.40 Produzioni di H₂ normalizzate, valutate rispetto alla composizione dell'alimentazione e al tipo di inoculo.

Dal grafico in figura 6.40 si evidenzia la maggior produzione di H₂S associata ai batch che hanno prodotto idrogeno ma in quantità inverse rispetto ad esso, ovvero maggior produzione di H₂S dove c'è stata minore produzione di idrogeno; comunque, sia l'idrogeno che l'idrogeno solforato aumentano con la frazione di FORSU utilizzata nella miscela alimentata.

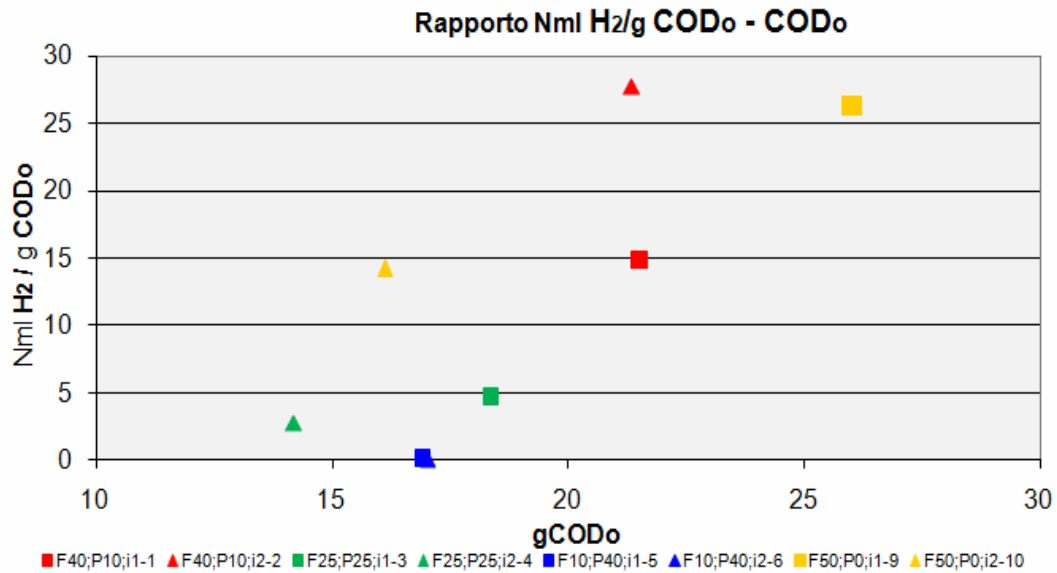


Figura 6. 41 Produzioni di H₂ normalizzate, valutate rispetto al COD iniziale.

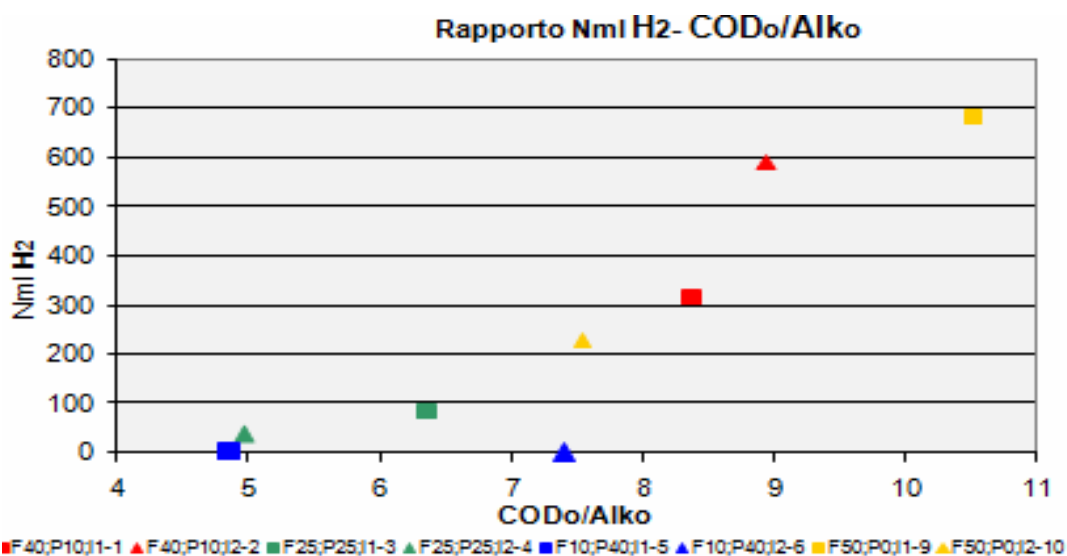


Figura 6.42 Produzioni di H₂ valutate rispetto al rapporto COD/Alk iniziale.

Stimando la produzione di H₂ in funzione del rapporto COD₀/Alk (Figura 6.42), si evince che la maggior produzione di H₂ è associato un valore massimo del rapporto COD₀/Alk compreso tra 8 e 11; inoltre, valutando la produzione normalizzata rispetto al COD iniziale in funzione dello stesso (Figura 6.41), si nota che il valore ottimale di COD iniziale per la maggior produzione di H₂, relativamente alle condizioni testate, è circa 26 g.

Dal trend crescente tra la produzione normalizzata di idrogeno ed il carico organico si suggerisce, per sperimentazioni future, di aumentare tale parametro oltre il valore 25 g COD iniziale; stesso discorso vale per il rapporto tra COD ed alcalinità in quanto non si è arrivati a definirne il valore ottimale.

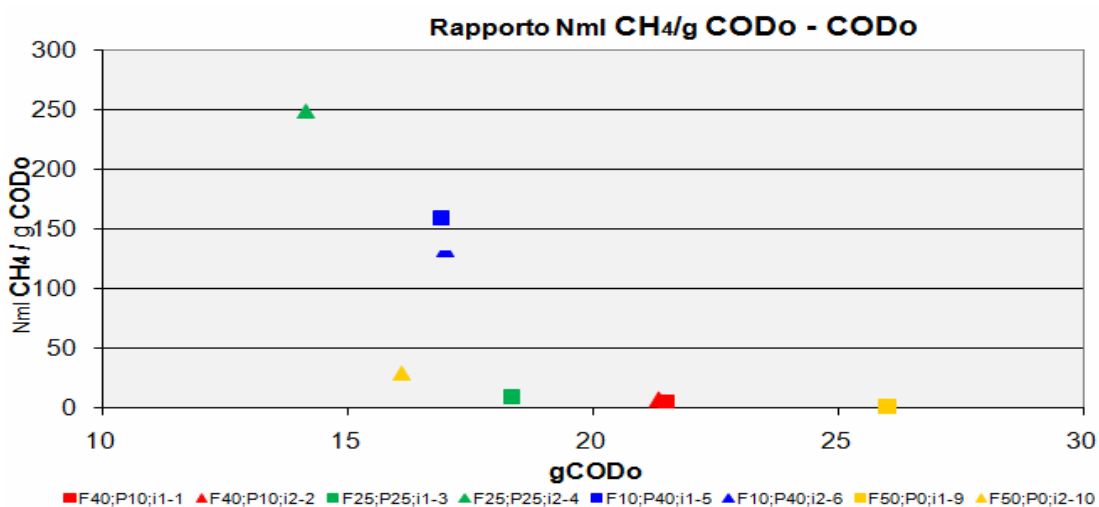


Figura 6- 43 Produzioni di CH₄ normalizzate, valutate rispetto al COD iniziale.

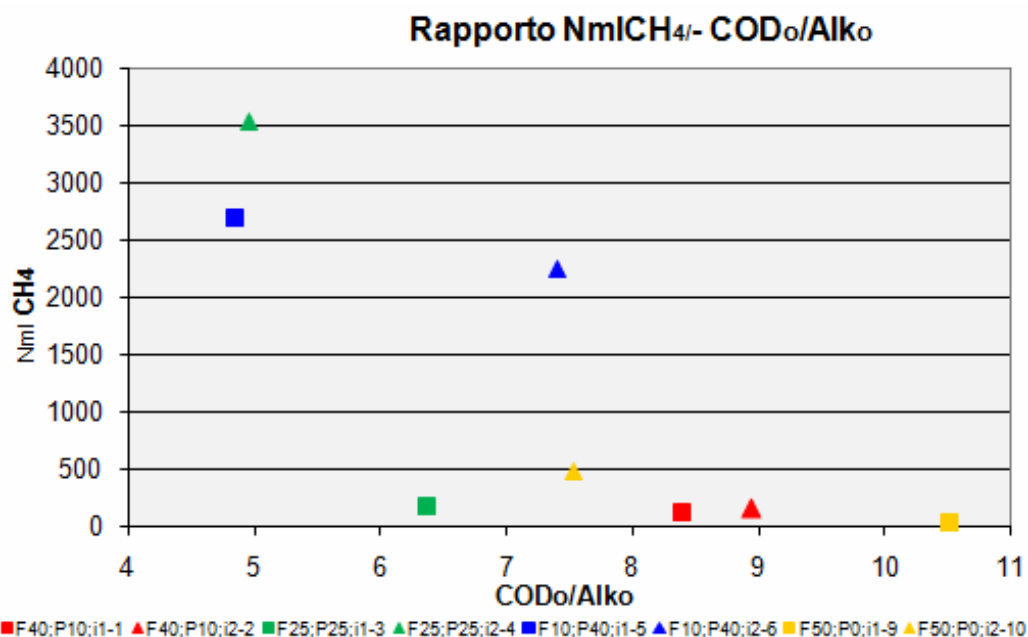


Figura 6. 44 Produzioni di CH_4 valutate rispetto al rapporto COD/Alk iniziale.

Valutando la produzione di CH_4 in funzione del rapporto COD_o/Alk_o (Figura 6.44), si evince che la maggior produzione di CH_4 è associata un valore minimo del rapporto COD_o/Alk_o intorno a 6; inoltre, valutando la produzione normalizzata rispetto al COD iniziale in funzione dello stesso (Figura 6.43), si nota che il valore ottimale di COD iniziale in corrispondenza del quale si è verificata la maggior produzione di CH_4 è circa 15 g.

Quindi il valore 15 g COD iniziale rappresenta un valore limite, in riferimento alle miscele testate, oltre il quale la metanogenesi è fortemente ritardata.

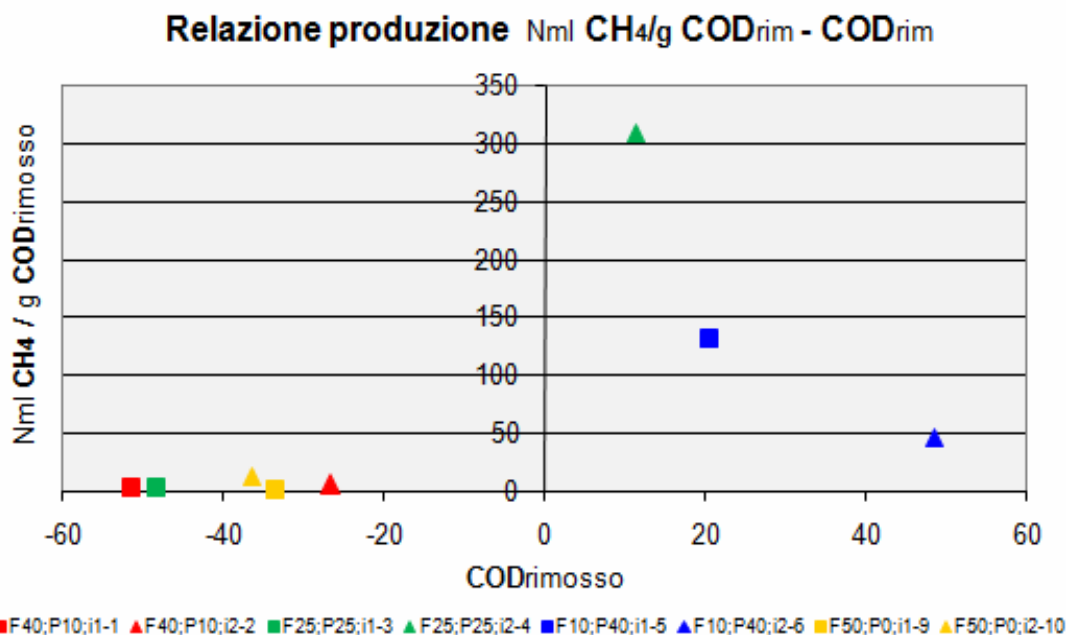


Fig.ura 6. 45 Rese di conversione in CH_4 valutate rispetto al COD rimosso.

Come si evince dal grafico di figura 6.45, le rese di conversione raggiunte nel caso delle miscele con il 25% di FORSU, molto prossime al limite stechiometrico di 350 Nml CH₄/ g COD rimosso, fanno pensare che solo in quel caso si è riusciti a sfruttare a pieno il potenziale energetico contenuto nel substrato e che per le altre miscele ci potrebbero essere ampi margini di miglioramento.

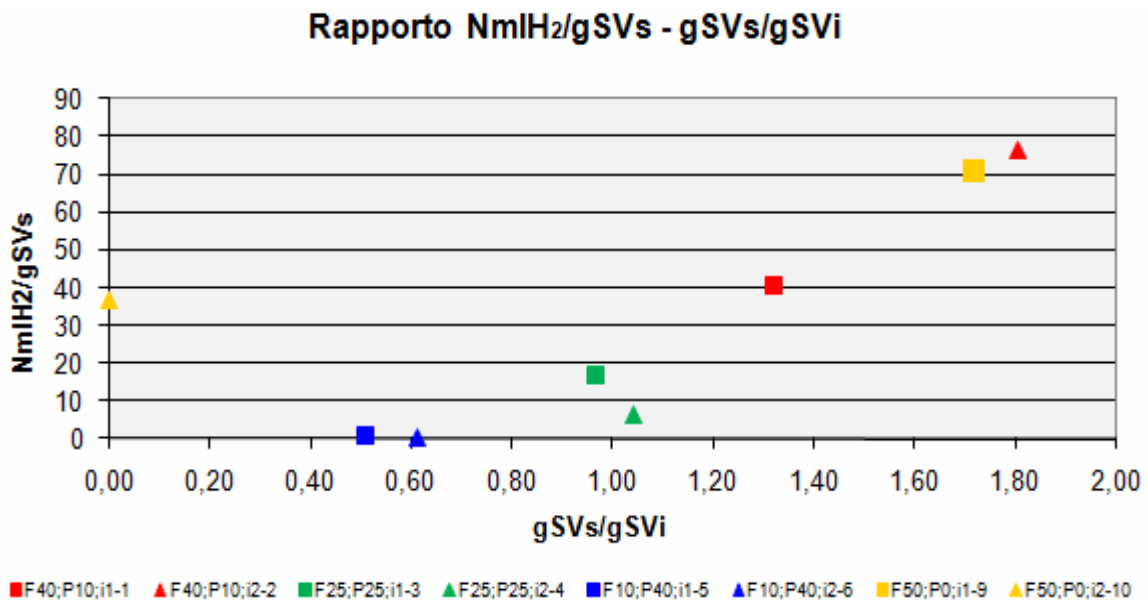


Figura 6.46 Relazione tra le produzioni specifiche di H₂ ed il rapporto g SVs/g SVi.

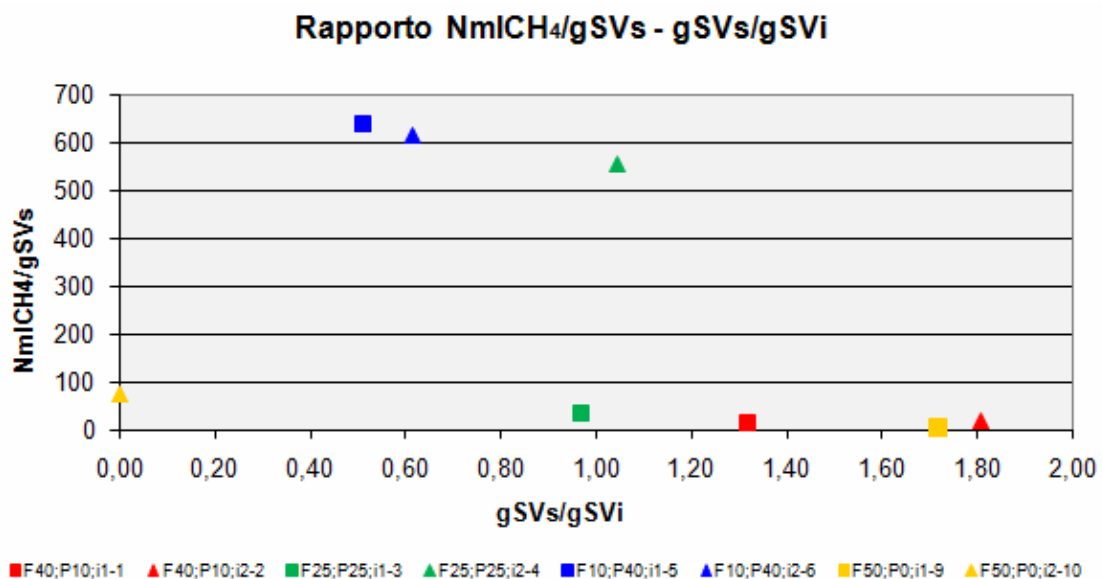


Figura 6. 47 Relazione tra le produzioni specifiche di CH₄ ed il rapporto g SVs/g SVi.

E' stato testato l'effetto del tipo di inoculo sulla produzione sia H_2 e CH_4 . I risultati mostrano che l'utilizzo del digestato da processi di generazione di CH_4 come inoculo, esercita un effetto positivo, con valori di rendimento superiori a quelli ottenuti quando viene utilizzato il fango anaerobico proveniente da impianti di trattamento delle acque. Tale risultato può essere dovuto allo sviluppo, nelle condizioni testate, di una comunità di microrganismi in grado di utilizzare i substrati al fine di produrre H_2 e CH_4 . Le caratteristiche chimiche e biologiche dell'inoculo (cioè, pH pari a circa l'8 unità e capacità tampone), l'adozione di un valore del rapporto tra SV del substrato e SV dell'inoculo pari a 1,5-2 (Figura 6.46) ha permesso ai batch con maggior contenuto di FORSU di riavviare l'idrogenogenesi; inoltre, quando si aumenta il contenuto di liquami suinicoli, aumentando così il pH del sistema, diminuendo il rapporto COD₀/Alk₀ a valori inferiori ad 8, oltre ad abbassare il rapporto tra substrato ed inoculo in termini di SV (Figura 6.47), la metanogenesi è stata completata in un mese. Tale risultato è analogo a quello trovato da Neves et al. (2004), che hanno evidenziato la forte relazione tra rapporto tra COD ed alcalinità, rapporto tra SV del substrato e SV dell'inoculo ed attività dell' inoculo, per impedire l'acidificazione del substrato nella fase iniziale della digestione anaerobica dei rifiuti di cucina.

In conclusione, le osservazioni precedenti possono essere sintetizzate come segue:

- in accordo con i risultati riportati nella letteratura di settore (Kyazze et., Al 2007; Shin et al., 2004), il valore del pH iniziale e la temperatura di processo influenzano notevolmente sia la fase di idrolisi che quella di idrogenogenesi;
- rispetto ai processi di digestione semplice della sola FORSU, la codigestione con reflui suinicoli permette di ottenere un processo più stabile e di raggiungere maggiori rese specifiche di produzione di H_2 ;
- come suggerito da altri ricercatori (Dong Yeol Lee et al, 2010), per migliorare la stabilità del processo anaerobico si devono adottare idonei rapporti tra substrato ed inoculo (esprimibili in termini di solidi volatili) e tra COD ed alcalinità: nella presente ricerca i valori ottimali sono risultati 10 e 5 ($mg O_2 / mg CaCO_3$) per la produzione, rispettivamente, di H_2 e CH_4 .

7 STUDIO DELLA DIGESTIONE ANAEROBICA CONVENZIONALE DI LIQUAMI SUINICOLI IN REATTORI ALIMENTATI IN SEMICONTINUO

Il substrato utilizzato nella sperimentazione è costituito da una miscela di deiezioni suine e di fango anaerobico (inoculo).

Sono state prese in considerazione le due tipologie di substrato indicate in tabella 7.1, liquame suinicolo diluito e concentrato, poiché dall'azienda suinicola è possibile ottenere sia un effluente costituito da feci, urine, residui alimentari e di lettiera, da acqua di bevanda, acqua di veicolazione delle deiezioni e dall'acqua di lavaggio, che uno più concentrato privo dell'acqua di lavaggio (in entrambi i casi l'effluente risulta non palabile).

Substrato	%ST/tq	%SV/tq	%SV/ST
Deiezioni suine diluite con acqua di lavaggio	2,1	1,6	78,3
Deiezioni suine tal quali	6,7	5,2	78,6

Tabella 7.1 Composizione in solidi totali (ST) e in solidi volatili (SV) del substrato utilizzato

Il fango anaerobico (F.A.) è stato prelevato dal circuito di ricircolo dell'impianto di digestione anaerobica, dell'impianto di trattamento delle acque reflue di Roma Nord. È stato utilizzato sia tal quale che pretrattato. Il pretrattamento è consistito in un ispessimento per gravità: il fango è stato lasciato a riposo, in una bottiglia con il fondo conico, per 24 ore, successivamente il fango ispessito è stato separato dal supernatante e prelevato. Le caratteristiche del fango anaerobico tal quale e ispessito sono riportate in tabella 7.2.

Inoculo	%ST/tq	%SV/tq	%SV/ST
F.A.	1,9	1,1	59,0
F.A ispessito	4,3	2,6	59,7

Tabella 7.2 Composizione in solidi totali (ST) e in solidi volatili (SV) dell'inoculo utilizzato

I reattori allestiti sono stati in totale 6, per realizzare differenti condizioni operative, di cui due in doppio, in termini di temperatura di esercizio e di inoculo utilizzato nella fase di start up (Tabella 7.3). Sono state realizzate nei reattori B7 e B8, le condizioni mesofile a 35°C con inoculo tal quale (hanno lavorato quindi in parallelo), mentre i B9 e B10 (in parallelo) hanno operato in termofilia a 55°C, sempre con inoculo tal quale. Nei reattori B4 e B5 infine, sono stati condotti rispettivamente a 40°C e 35°C, quindi sempre in mesofilia, e utilizzando per entrambi l'inoculo ispessito. Come

temperatura di esercizio per i reattori non è stata considerata quella in corrispondenza della psicofilia, ovvero < 20°C, poiché ormai molti studi hanno dimostrato che solo in regime mesofilo e termofilo i batteri anaerobi svolgono una migliore attività in termini cinetica di reazione (Mital,1996; Zennaki et al., 1996). In particolare le temperature di 35, 40 e 55°C sono state scelte in quanto nelle precedenti prove in batch, eseguite sempre nei laboratori dell'ENEA, hanno riportato i risultati migliori in termini di produzione di biogas.

Nome convenzionale	Fango Anaerobico (inoculo)	Temperatura [°C]	pH
B4	Ispessito	40	7,6
B5	Ispessito	35	7,6
B7	tal quale	35	7,6
B8	tal quale	35	7,6
B9	tal quale	55	7,6
B10	tal quale	55	7,6

Tabella 7.3 Schema delle prove.

La sperimentazione è stata eseguita simulando un CSTR, quindi dopo una fase iniziale di start-up dei reattori, questi sono stati alimentati in continuo.

Nella fase di start up, ogni reattore è stato riempito il primo giorno con 350 ml di fango anaerobico (ispessito nel B4 e B5, tal quale negli altri) e nei successivi 10 giorni con 35 ml di liquame suinicolo (substrato), per un volume totale di 700 ml. Il rapporto 1:1 della miscela inoculo/substrato è stato scelto per garantire il giusto apporto di comunità microbica per la sostanza organica presente, sulla base di dati ottenuti da sperimentazioni precedenti.

Raggiunto il volume totale di 700 ml di miscela, all'interno di ogni reattore, sono iniziate le prove in continuo: ogni giorno è stato prelevato dal reattore un volume di digestato pari a quello del nuovo substrato alimentato.

Le prove in continuo si dividono in 4 set di prove consecutivi tra loro, che si differenziano per la quantità di volume prelevato/alimentato e per le caratteristiche, in termini di %ST, del substrato in ingresso.

- Nel primo set di prove (PROVA1), della durata di 28 giorni, ogni reattore è stato alimentato con una portata in ingresso delle seguenti caratteristiche:

PROVA 1						
ΔV Prel/Alim [ml]	Δt [h]	$Q_R = \Delta V / \Delta t$ [ml/h]	$HRT = V_R / Q_R$ [d]	%ST	Refluo suino %SV/tq %SV/ST	
35	24	1,46	20	2,1	1,6	78,3

Con

ΔV Prel/Alim [ml], volume prelevato e alimentato al reattore;

Δt [h], intervallo di tempo tra ogni prelievo/alimentazione;

Q_R [ml/h], portata volumetrica effluente ed influente al reattore;

HRT [d], tempo medio di residenza idraulico risultante;

%ST, %SV/tq, %SV/ST [%], concentrazioni in termini di solidi totali, solidi volatile rispetto al substrato tal quale, % di solidi volatile rispetto a quella dei solidi totali.

- Nel secondo set di prove (PROVA 2), della durata di 25 giorni, si è deciso di diminuire il tempo medio di ritenzione idraulica, quindi ogni reattore è stato alimentato con una portata in ingresso delle seguenti caratteristiche:

PROVA 2						
ΔV Prel/Alim [ml]	Δt [h]	$Q_R = \Delta V / \Delta t$ [ml/h]	$HRT = V_R / Q_R$ [d]	%ST	Refluo suino %SV/tq %SV/ST	
50	24	2,08	14	2,1	1,6	78,3

- Nel terzo set di prove (PROVA 3), della durata di 13 giorni, è stata invece cambiata la qualità del residuo suinicolo in ingresso mantenendo l'HRT della PROVA 1, quindi ogni reattore è stato alimentato con una portata in ingresso delle seguenti caratteristiche:

PROVA 3						
ΔV Prel/Alim [ml]	Δt [h]	$Q_R = \Delta V / \Delta t$ [ml/h]	$HRT = V_R / Q_R$ [d]	%ST	Refluo suino %SV/tq %SV/ST	
35	24	1,46	20	6,7	5,2	78,6

- Nel quarto set di prove (PROVA 4), della durata di 8 giorni, è stato cambiato l'HRT rispetto alla PROVA 3, quindi ogni reattore è stato alimentato con una portata in ingresso delle seguenti caratteristiche:

PROVA 4						
ΔV Prel/Alim [ml]	Δt [h]	$Q_R = \Delta V / \Delta t$ [ml/h]	$HRT = V_R / Q_R$ [d]	Refluo suino		
				%ST	%SV/tq	%SV/ST
20	24	0,83	35	6,7	5,2	78,6

7.1 PRODUZIONE DI METANO

Il monitoraggio continuo del pH, il cui andamento durante tutto il periodo della sperimentazione è stato riportato per tutti i reattori nella figura 7.1, ha riscontrato l'assenza di particolari anomalie nel processo. Anche in corrispondenza del cambio di alimentazione, e quindi in presenza di un'alterazione sostanziale della concentrazione degli acidi grassi volatili, il valore del pH è rimasto nel range desiderato (6,8÷8,2), dimostrando la buona capacità tampone della miscela introdotta. Solo durante il secondo set di prove si è verificata una maggiore diminuzione del valore del pH in tutti i reattori, in corrispondenza della quale si è avuta una diminuzione di produzione di biogas. Le prove condotte in termofilia hanno mantenuto pH sempre maggiori rispetto alle mesofile; probabilmente ciò è dovuto ad un effetto positivo della temperatura sulla cinetica delle reazioni di degradazione.

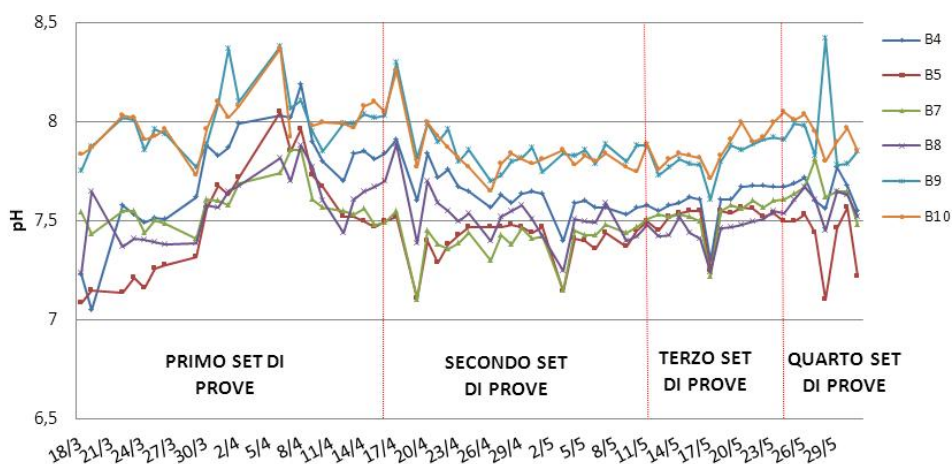


Figura 7.1 Andamento del pH nei 6 reattori nei 4 set di prova.

L'andamento della temperatura è stato costante, per tutto il periodo della sperimentazione, per i tre reattori dotati del controllo automatico (B9, B10, B8), mentre per gli altri (B4, B5, B7) la maggior parte delle oscillazioni sono rientrate dentro un intervallo pari a $\pm 3^{\circ}\text{C}$ circa; nei casi in cui queste sono state maggiori o pari a $+10^{\circ}\text{C}$, si è verificata l'instabilità del processo e la produzione di biogas si è bloccata (Figura 7.2).

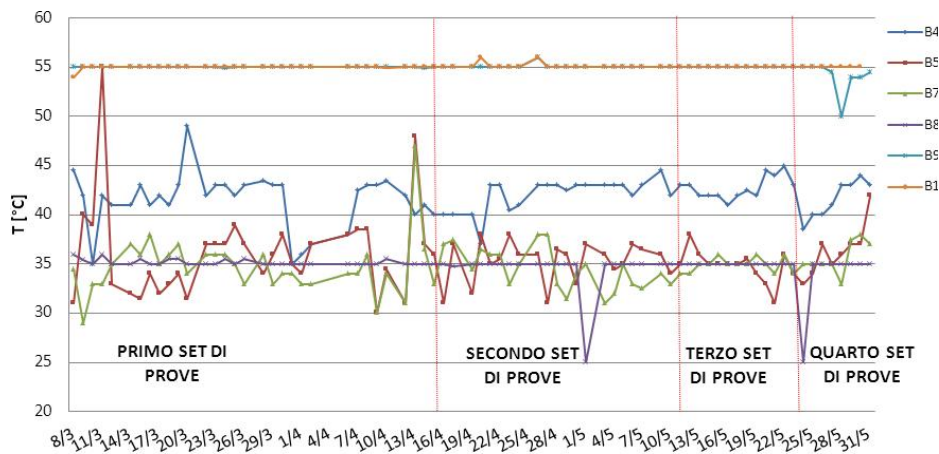


Figura 7.2 Andamento della temperatura di tutti i reattori durante la sperimentazione

I valori medi dei rapporti VFA/Alcalinità (AIK), in corrispondenza di ciascun set di prova, per ogni reattore, sono riportati nella tabella 7.4.

Nome convenzionale	Condizioni operative	VFA / AIK			
		1° SET DI PROVE	2° SET DI PROVE	3° SET DI PROVE	4° SET DI PROVE
		0,80 Kg SV/ m ³ d	1,15 Kg SV/ m ³ d	2,63 Kg SV/ m ³ d	1,5 Kg SV/ m ³ d
B4	Mesofilia 40°C, F.A. ispessito	0,23	0,04	0,05	0,02
B5	Mesofilia 35°C, F.A. ispessito	0,39	0,34	0,09	0,11
B7-B8	Mesofilia 35°C, F.A. tal quale	0,22	0,19	0,08	0,03
B9- B10	Termofilia 55°C, F.A. tal quale	0,07	0,04	0,05	0,01

Tabella 7.4 Valori medi del rapporto VFA/AIK di ogni set di prova, distinti per le condizioni operative considerate.

I valori riscontrati risultano molto bassi. Escluso il reattore B5 nei primi due set di prova, gli altri reattori sono stati caratterizzati, per tutto il periodo della sperimentazione, da un valore del rapporto VFA/AIK inferiore a quello indicato in letteratura che caratterizza in genere un processo stabile, ovvero a $0.3 \div 0.4$. Dato il valore molto basso riscontrato già all'inizio della sperimentazione, è stato deciso di aumentare gradualmente il carico organico in ingresso a tutti i reattori, poiché un rapporto VFA/AIK compreso tra $0.2 \div 0.3$, soprattutto se < 0.2 , indica che l'alimentazione è insufficiente ed il sistema è sbilanciato. Ciò è stato fatto, inizialmente, aumentando il volume alimentato a parità di miscela (secondo set di prove), ovvero diminuendo il tempo di ritenzione della stessa: in questo modo siamo passati da un carico organico di $0.8 \text{ [Kg SV/ m}^3 \text{ *d]}$ ad uno pari a $1.15 \text{ [Kg SV/ m}^3 \text{ *d]}$. Successivamente, abbiamo utilizzato un liquame più concentrato, mantenendo invariato il tempo di ritenzione rispetto al primo caso, raggiungendo così un carico organico pari a $2.63 \text{ [Kg SV/ m}^3 \text{ *d]}$. Pur avendo adottato, in quest'ultimo caso, un valore del carico organico compreso nel range usato generalmente nei processi wet, ovvero $2 \div 4 \text{ [Kg SV/ m}^3 \text{ *d]}$, il rapporto VFA/AIK si è mantenuto a valori molto bassi ma la produzione specifica di metano, ovvero l'efficienza della conversione biologica, non è migliorata. Per questa ragione abbiamo deciso di aumentare il tempo di ritenzione della miscela concentrata ($1.5 \text{ [Kg SV/ m}^3 \text{ *d]}$), riuscendo così ad ottenere un aumento della produzione specifica di metano. Analizzando i valori ottenuti del rapporto VFA/AIK insieme a quelli del pH, della produzione e della composizione percentuale del biogas si osserva che il sistema ha risposto bene ai cambiamenti di carico organico, poiché i valori del rapporto VFA/AIK si sono mantenuti bassi, la percentuale di metano nel biogas è stata costante, il pH è rimasto all'interno del range ottimale e la produzione specifica di biogas non è diminuita. Inoltre il fatto che la seconda miscela testata, come si può notare dai risultati della terza e quarta prova, avesse bisogno di tempi di ritenzione maggiori, nonostante il basso valore del rapporto VFA/AIK, suggerisce che il sistema sviluppatosi, dal punto di vista biochimico, sia in grado di sopportare un carico maggiore, a patto che il cosubstrato sia facilmente acidificabile e venga ottimizzato il sistema di miscelazione. Nel complesso quindi il processo è risultato stabile, ma caratterizzato da un rapporto VFA/AIK basso, che dovrà essere ulteriormente verificato, probabilmente dovuto alla forte alcalinità del liquame suinicolo utilizzato.

Viene riportato di seguito l'andamento della composizione percentuale del biogas (Figure 7.3, 7.4, 7.5, e 7.6) prodotto durante tutto il periodo di sperimentazione (74 giorni), solo considerando il metano e l'anidride carbonica. Osservando questi andamenti è possibile capire quando ogni reattore è andato a regime, ovvero quando il biogas prodotto aveva un contenuto in metano superiore a quello dell'anidride carbonica.

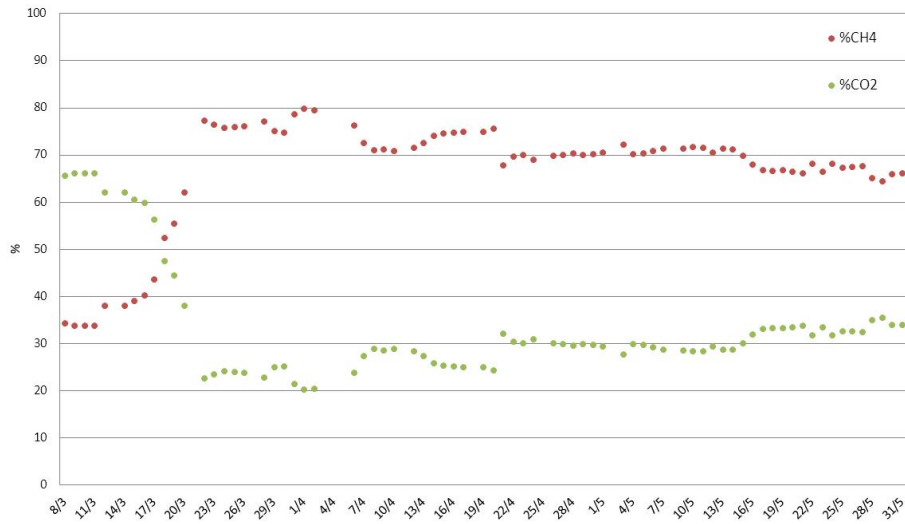


Figura 7.3 Andamento della composizione percentuale di CH_4 e di CO_2 nel biogas prodotto con il B4 (mesofilia a $40^\circ C$, con F.A. ispessito).

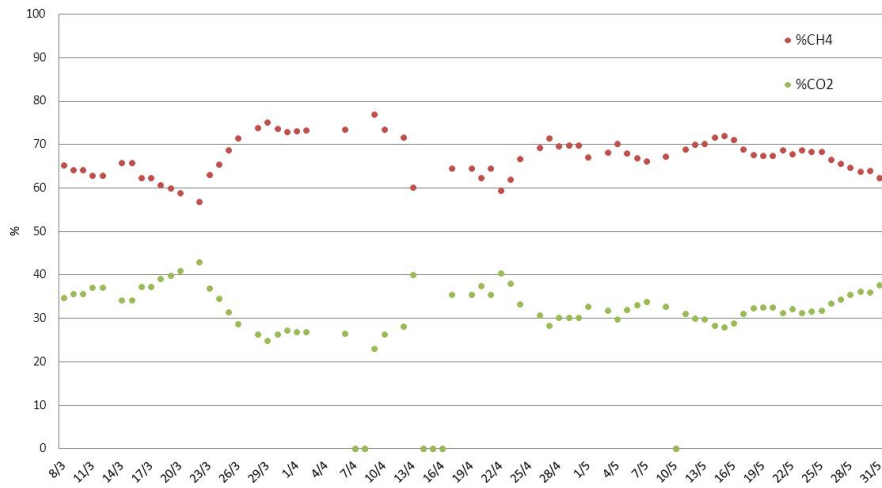


Figura 7.4 Andamento della composizione percentuale di CH_4 e di CO_2 nel biogas prodotto con il B5 (mesofilia a $35^\circ C$, con F.A. ispessito).

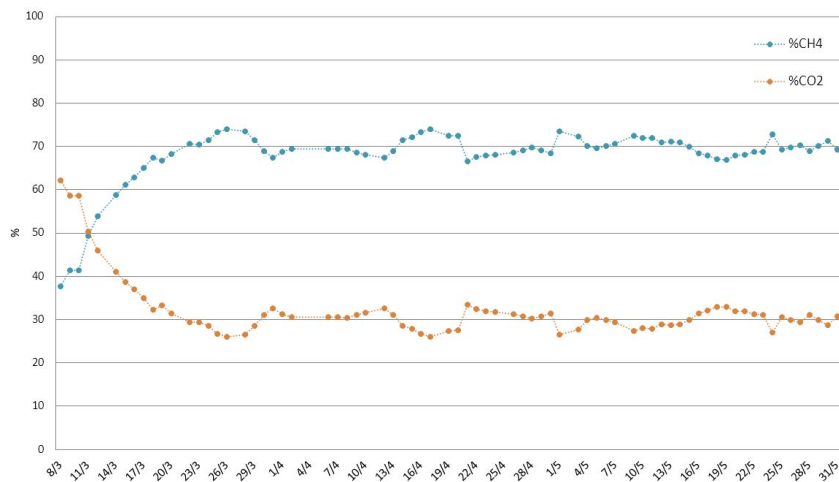


Figura 7.5 Andamento della composizione percentuale di CH_4 e di CO_2 nel biogas prodotto con i B7-B8 (mesofilia a $35^\circ C$, con F.A. tal quale).

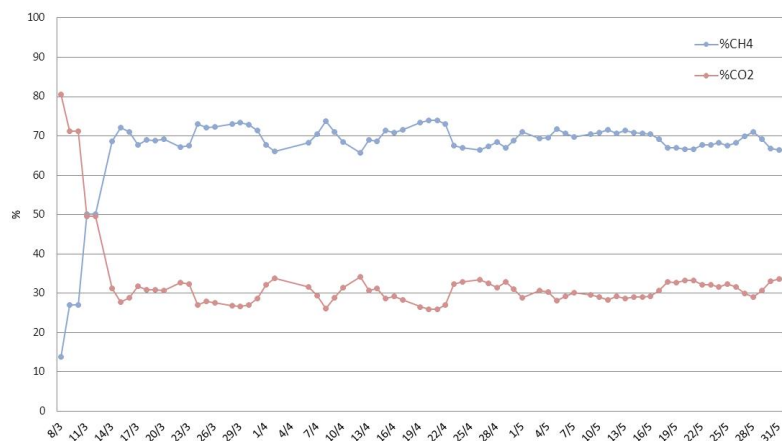


Figura 7.6 Andamento della composizione percentuale di CH_4 e di CO_2 nel biogas prodotto con i B9-B10 (termofilia $55^\circ C$, con F.A. tal quale).

L'effetto della temperatura sulla composizione delle comunità batteriche si osserva già in fase di start-up: infatti gli andamenti del contenuto in metano del biogas, mostrano che i reattori in condizioni di termofilia (B9-B10) hanno impiegato solo 4 giorni per arrivare ad una composizione con i 2/3 di CH_4 e 1/3 di CO_2 ; mentre i reattori B7-B8, in condizioni di mesofilia a $35^\circ C$, hanno impiegato 11 giorni per arrivare alla stessa composizione. Ciò risulta in pieno accordo con i risultati ottenuti nelle precedenti sperimentazioni in batch, nelle quali era stato riscontrato un più rapido sviluppo dei metanogeni nei test mantenuti a $55^\circ C$. La temperatura ha quindi accelerato la cinetica di alcune reazioni ed ha favorito lo sviluppo dei metanogeni diminuendone il tempo di acclimatazione. Il B4 ha avuto un andamento intermedio tra le prove in termofilia (B9_B10) e quelle in mesofilia a $35^\circ C$.

Infine il B5 (mesofilia a $35^\circ C$, con inoculo ispessito) ha prodotto sin dall'inizio una maggior percentuale di metano rispetto a quella dell'anidride carbonica; questo andamento, con il tipo di lavoro eseguito, rimane di difficile interpretazione.

Le prove sperimentali del presente lavoro sono state impostate agendo attraverso due parametri di gestione, precedentemente illustrati, ovvero il tempo medio di ritenzione idraulica (HRT) ed il carico organico (OLR).

Dalla definizione stessa di questi due parametri :

$$HRT = \frac{V_{reattore} [m^3]}{Q_{ingresso} \left[\frac{m^3}{d} \right]}$$

$$OLR \left[\frac{Kg SV}{m^3 d} \right] = \frac{Q_{ingresso} \left[\frac{m^3}{d} \right] \times S_{ingresso} \left[\frac{Kg SV}{m^3} \right]}{V_{reattore} [m^3]} = \frac{S_{ingresso} \left[\frac{Kg SV}{m^3} \right]}{HRT [d]}$$

si comprende che agendo sulla portata volumetrica in ingresso, ovvero sul volume alimentato nell'unità di tempo (24 h), e mantenendo fisso il volume di lavoro, si determina il tempo di ritenzione idraulica; modificando, invece, la tipologia di substrato alimentato, a parità di portata e quindi di HRT, o il viceversa, si altera il carico organico influente al reattore. La concentrazione di solidi volatili del substrato è stata calcolata nel seguente modo:

$$S \left[\frac{Kg SV}{m^3} \right] = \rho_{substrato} \left[\frac{Kg}{m^3} \right] \times \% \frac{ST}{substrato} \times \% \frac{SV}{ST}$$

Di seguito vengono riassunti (Tabella 7.5) i valori dei volumi di substrato alimentati e delle concentrazioni del substrato in termini di solidi volatili, utilizzati per i 4 set di prova, con i relativi HRT e OLR risultanti.

	V ingresso/uscita [ml]	HRT [d]	S [Kg SV/ m ³]	OLR [Kg SV/ m ³ d]
PRIMO SET DI PROVE	35	20	16,09	0,80
SECONDO SET DI PROVE	50	14	16,09	1,15
TERZO SET DI PROVE	35	20	52,57	2,63
QUARTO SET DI PROVE	20	35	52,57	1,50

Tabella 7.5 Valori del volume, del tempo di ritenzione idraulica, della concentrazione del substrato e del carico organico utilizzati nella sperimentazione

La produzione di metano, ottenuta da ogni set di prove, è stata calcolata utilizzando le misure effettuate in semi-continuo sul volume e sulla composizione del biogas; i risultati sono stati graficati per ogni reattore, e vengono riportati in termini di produzione cumulata di CH₄, di produzione specifica di CH₄ rispetto al volume alimentato, di produzione specifica rispetto ai grammi di SV alimentati. Per quanto riguarda il B7 e B8, condotti entrambi in mesofilia (35°C), gli andamenti dei grafici sono stati ricavati attraverso la media dei rispettivi andamenti; si è proceduto allo stesso

modo per gli altri due reattori operanti in parallelo, ovvero il B9 e B10, condotti in termofilia (55°C).

Nella figura 7.7 viene riportata la produzione cumulata di metano durante la sperimentazione, ottenuta per le quattro condizioni testate, per le quali vengono riportati i parametri operativi adottati.

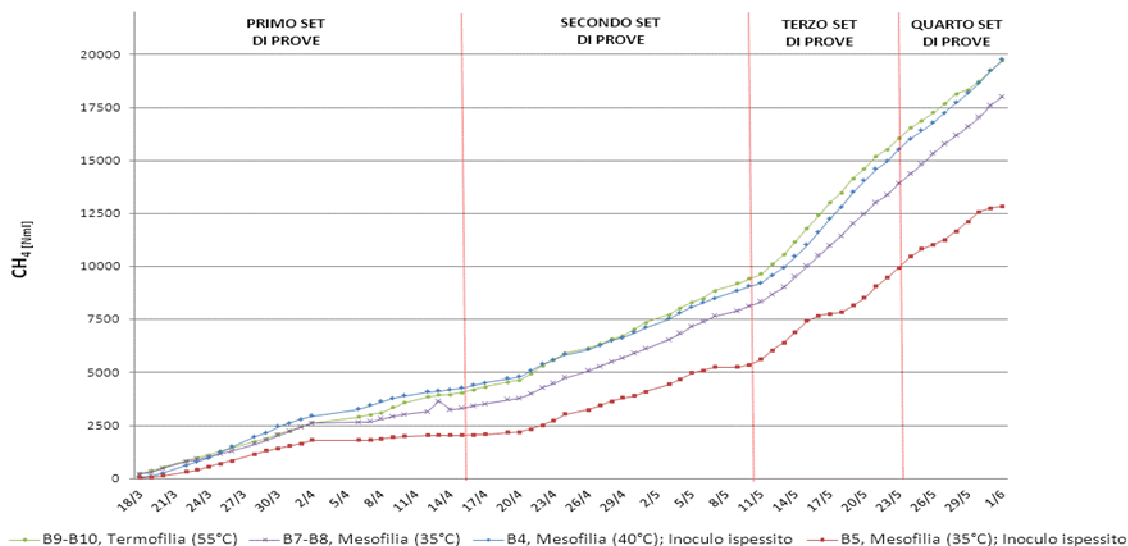


Figura 7.7 Produzione cumulata di metano [Nml CH₄]

Da questi andamenti è possibile ricavare informazioni riguardo la velocità di produzione del metano. Per tutti i reattori si è verificato un netto aumento della pendenza ($\frac{\Delta \text{Nml CH}_4}{\Delta t}$, quindi della velocità di produzione) nel secondo e terzo set di prove, ovvero in corrispondenza dell'aumento del carico organico dovuto, rispettivamente, al minor HRT adottato e al differente substrato utilizzato (più concentrato). Inoltre, sia per i reattori con inoculo pretrattato che non, la produzione è risultata maggiore in corrispondenza di temperature più elevate. In condizioni termofile, reattori B9-B10, la produzione complessiva, dopo i 74 gg di sperimentazione, è arrivata a 19741 Nml contro i 18000 Nml ottenuti dalla digestione in condizioni mesofile (B7-B8). Il B5, con inoculo ispessito, pur trovandosi alla stessa temperatura dei B7-B8 ha prodotto un minor volume di metano, solo 12848,48 Nml a fine sperimentazione. Il B4, con inoculo ispessito, invece ha avuto produzioni di metano del tutto paragonabili a quelle ottenute in termofilia e con inoculo tal quale (B9-B10), nonostante si trovasse a una temperatura minore (di 15°C) rispetto ai B9-B10. Il pretrattamento dell'inoculo ha migliorato quindi la produzione di metano solo a temperature di 40°C, mentre non ha avuto effetti positivi nei test condotti a 35 °C.

I grafici riportati di seguito (Figure 7.8, 7.9, 7.10, 7.11) si riferiscono alla produzione specifica di metano, calcolata rispetto al volume di substrato alimentato, per le 4 differenti condizioni operative

utilizzate. Questi grafici presentano un andamento oscillante intorno ad un valore medio, indicato per ogni set di prove dalle rette orizzontali ivi riportate. Le oscillazioni che caratterizzano l'andamento di questa produzione nel tempo sono dovute all'errore durante la misura del volume alimentato commesso dall'operatore.

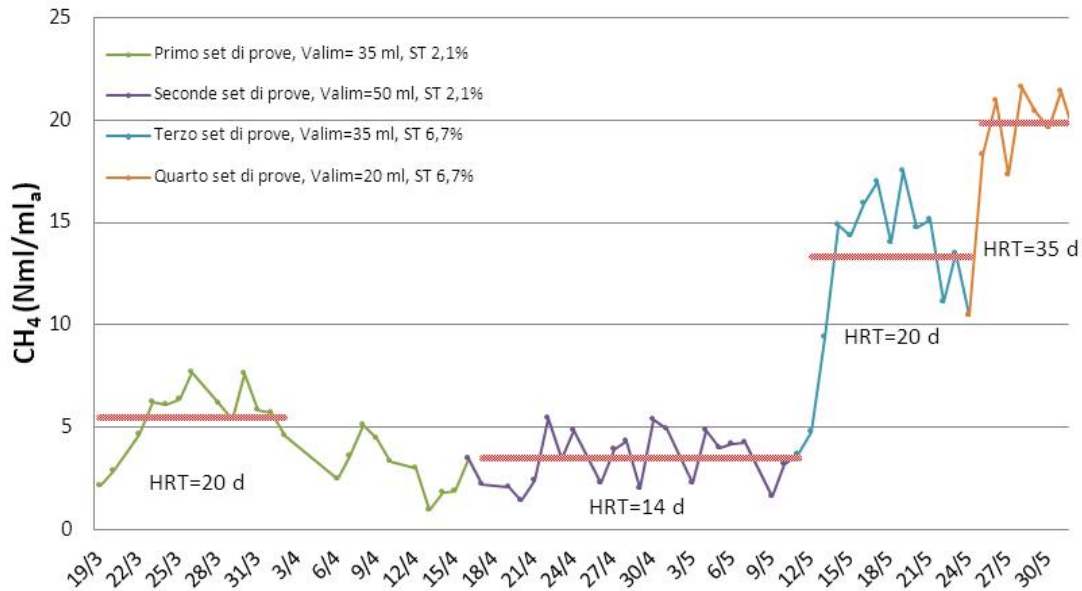


Figura 7.8 Produzione specifica di CH_4 per unità di volume alimentato, del reattore B4, in mesofilia a $40^\circ C$ con F.A. ispessito

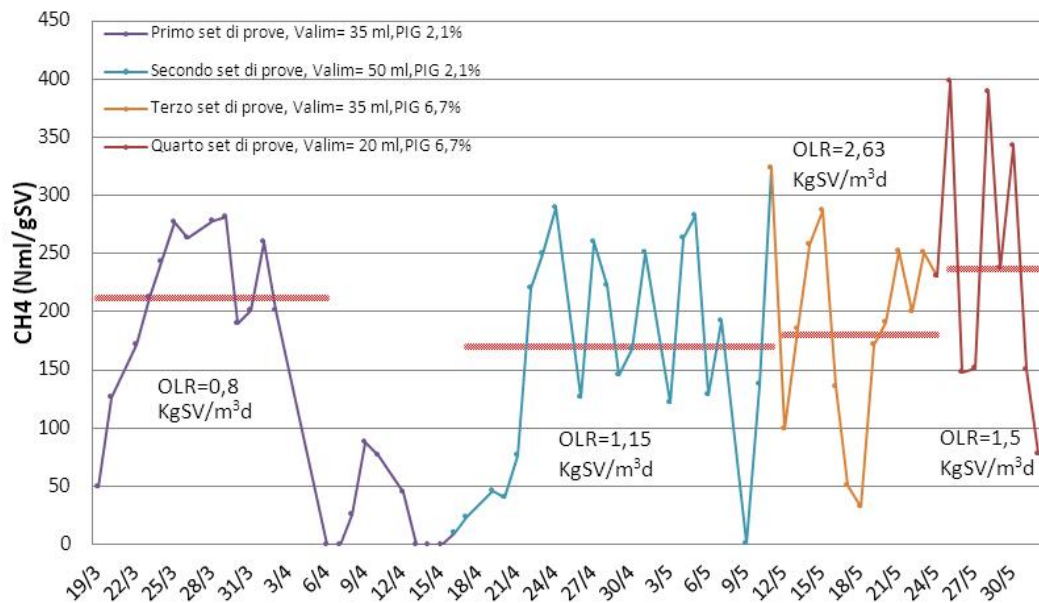


Figura 7.9 Produzione specifica di CH_4 per unità di volume alimentato, del reattore B5, in mesofilia a $35^\circ C$ con F.A. ispessito

Nel reattore B5 (Figura 7.9), la produzione si è annullata in corrispondenza di un eccessivo aumento della temperatura. Tuttavia il pH non ha subito grosse variazioni, inibendo così solo parzialmente la popolazione microbica sviluppatasi, che è stata in grado di ripristinare le condizioni di regime in breve tempo.

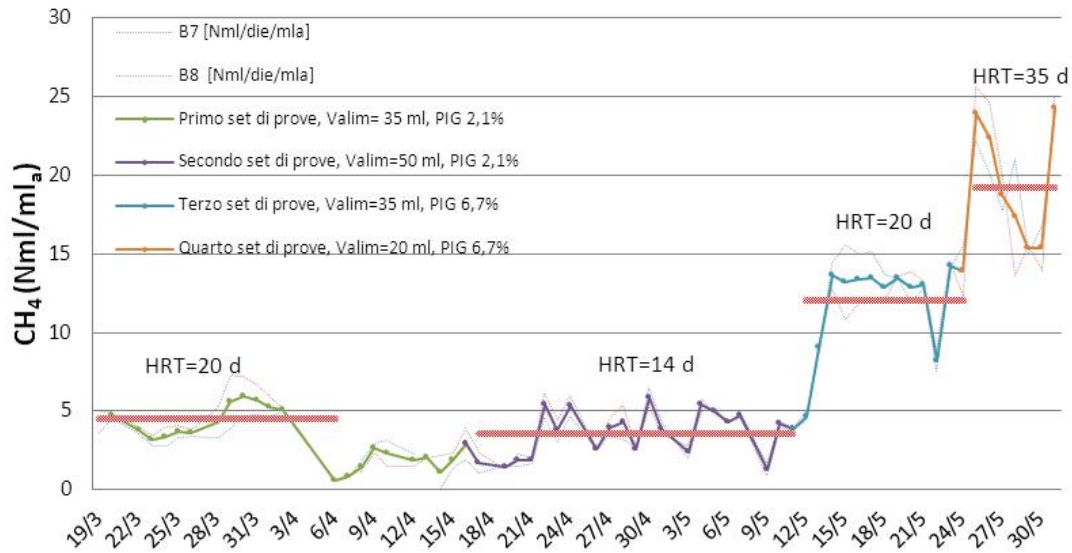


Figura 7.10 Produzione specifica di CH_4 per unità di volume alimentato, dei reattori B7 e B8, in mesofilia a $35^\circ C$ con F.A. tal quale, per i quali è stato riportato l'andamento medio.

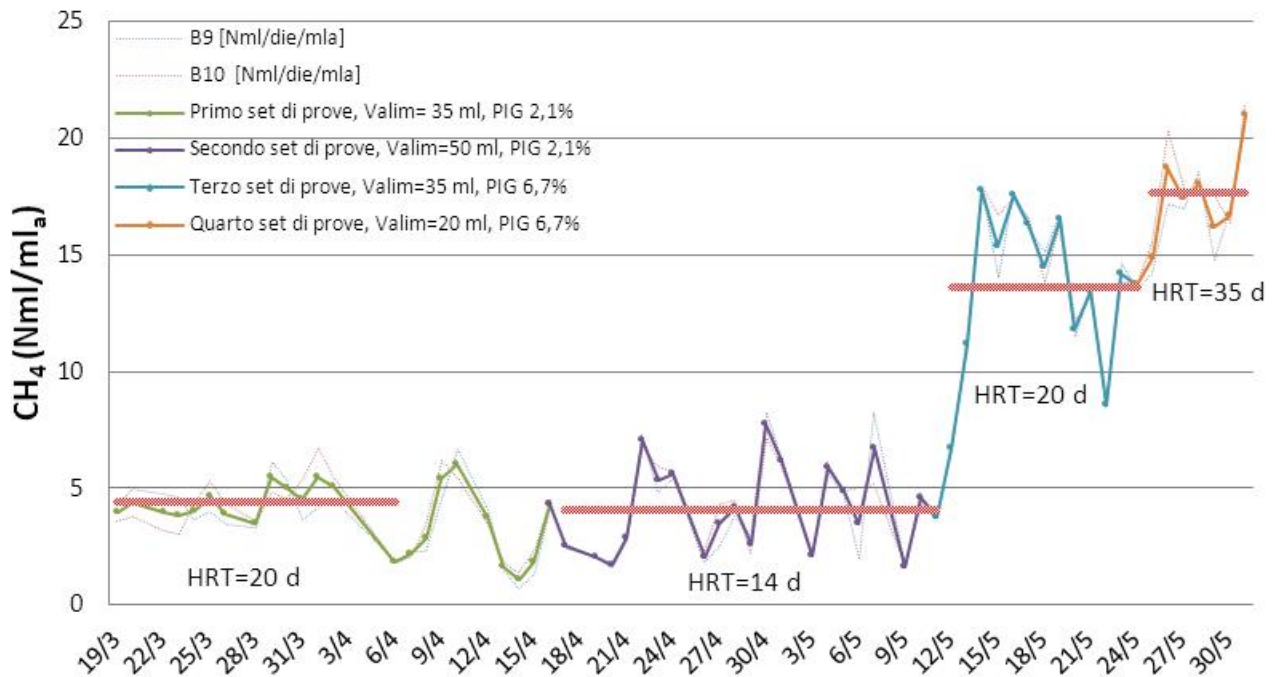


Figura 7.11 Produzione specifica di CH_4 per unità di volume alimentato, dei reattori B9 e B10, in termofilia a $55^\circ C$ con F.A. tal quale, per i quali è stato riportato l'andamento medio.

Innanzitutto si sottolinea che durante il primo set di prova, durato circa 14 giorni (dal 6 al 15 aprile), si è verificata una forte diminuzione della produzione in tutti i reattori, causata da una inadeguata gestione del processo nei giorni precedenti (dal 2 al 6 aprile), durante i quali infatti non è stato possibile effettuare l'alimentazione giornalmente; questa è stata eseguita ad intervalli irregolari, causando evidenti squilibri all'interno della comunità microbica, che ha faticato a mantenere la stessa velocità e le stesse rese di digestione. Per questo motivo, durante questi giorni di trattamento, gli scarti relativi alle produzioni specifiche rispetto al valore medio calcolato sono risultati eccessivamente grandi, per cui si è deciso di non considerare significativi questi dati e di escluderli per la stima del valore medio di produzione specifica per ogni set di prova (analogamente è stato fatto per gli andamenti riportati nei grafici successivi).

Osservando questi andamenti è evidente che con la miscela più concentrata (terzo e quarto set di prove) è possibile raggiungere rese migliori per unità di miscela alimentata. Tuttavia, con questo tipo di analisi, non è possibile valutare se questo aumento sia merito solo della maggior quantità di sostanza organica introdotta a parità di volume alimentato (nel terzo e quarto set di prove si ha una concentrazione del substrato S [Kg SV/m³] più alta) oppure se sia conseguenza di migliori rese di digestione ottenute variando i parametri operativi. Per poter approfondire questo aspetto, infatti, è necessario ricavare gli andamenti della produzione specifica di metano rispetto alla quantità di SV introdotti, riportati successivamente. Questi andamenti possono tuttavia indicare il miglior tempo medio di ritenzione idraulica, tra quelli studiati, da applicare ad ogni reattore, in funzione della miscela utilizzata. Infatti, per tutti i reattori è risultato che per ottenere rese maggiori, utilizzando il primo tipo di substrato (%ST=2,1), è necessario applicare un HRT pari a 20 d piuttosto che 14 d. Nel caso in cui venga utilizzato il secondo tipo di substrato (%ST=6,7), invece, è necessario applicare un tempo medio di ritenzione idraulica maggiore; infatti, le prove condotte con un HRT pari a 35 d (quarto set di prove) sono caratterizzate da produzioni specifiche maggiori rispetto a quelle condotte con HRT=20 d (terzo set di prove). Ciò può risultare ovvio poiché è stato utilizzato lo stesso tipo di substrato, quindi con la stessa percentuale di sostanza volatile rispetto ai solidi totali, ma con differenti concentrazioni di solidi totali; ovvero, abbiamo introdotto un volume più concentrato, immettendo quindi una maggior quantità di sostanza organica con le stesse caratteristiche di biodegradabilità della prima miscela, e quindi sono risultati necessari maggiori tempi affinché essa venga digerita. Tuttavia, il calcolo di questa produzione specifica, rispetto al volume alimentato, è stato necessario poiché, in generale, una maggiore concentrazione di solidi totali può non essere associata ad una maggior frazione di sostanza organica biodegradabile e quindi a maggiori tempi medii di ritenzione idraulica, ed inoltre, a seconda delle condizioni operative, il substrato con maggior contenuto in sostanza organica può risultare più o meno digeribile da un dato

sistema biologico; deve quindi essere effettuata una verifica sperimentale per trovare il tempo di ritenzione ottimale per ciascuna miscela. Nella tabella 7.6 sono riassunti i valori medi di questo parametro per tutti i reattori.

Nome convenzionale	Condizioni operative	Produzione specifica di metano rispetto al volume alimentato [Nml CH ₄ /ml alimentati]			
		1° SET DI PROVE	2° SET DI PROVE	3° SET DI PROVE	4° SET DI PROVE
B4	Mesofilia 40°C, F.A. ispessito	5,47	3,45	13,29	19,87
B5	Mesofilia 35°C, F.A. ispessito	3,39	2,72	9,36	12,30
B7-B8	Mesofilia 35°C	4,51	3,60	12,01	19,26
B9- B10	Termofilia 55°C	4,43	4,11	13,65	17,70

Tabella 7.6 Valori medi della produzione specifica di metano per unità di volume alimentato [Nml CH₄/ml miscela alimentata].

Dalla tabella risulta evidente la differenza tra i valori della produzione specifica rispetto al volume alimentato ottenuti in corrispondenza delle due miscele (1° e 2° set di prove rispetto al 3° e 4° set di prove). Infatti, utilizzando come substrato deiezioni suine caratterizzate da ST=6,7% e SV = 78,6% ST, e applicando un HRT=20 d (terzo set di prove) si ottengono volumi di metano ben maggiori (più del doppio) rispetto a quelli prodotti nelle medesime condizioni operative, in termini di durata del processo, dalla miscela meno concentrata (primo set di prove).

Per poter definire l'effettiva resa in metano del processo, è necessario normalizzare la produzione rispetto alla massa di SV introdotti nei differenti set di prova; in questo modo è possibile confrontare tra loro le produzioni dei quattro set di prova, poiché vengono considerati contemporaneamente entrambi i parametri responsabili dei cambiamenti del carico organico, ovvero il differente volume di substrato alimentato e la differente concentrazione di SV delle due miscele (mentre nei precedenti grafici venivano considerati solo i volumi introdotti). Nelle figure 7.12, 7.13, 7.14 e 7.15 sono riportate le produzioni di metano specifiche rispetto ai g SV introdotti, per tutti i reattori considerati (per quelli in doppio è messo in evidenza l'andamento medio) differenziando per ognuno le specifiche dei quattro set di prova

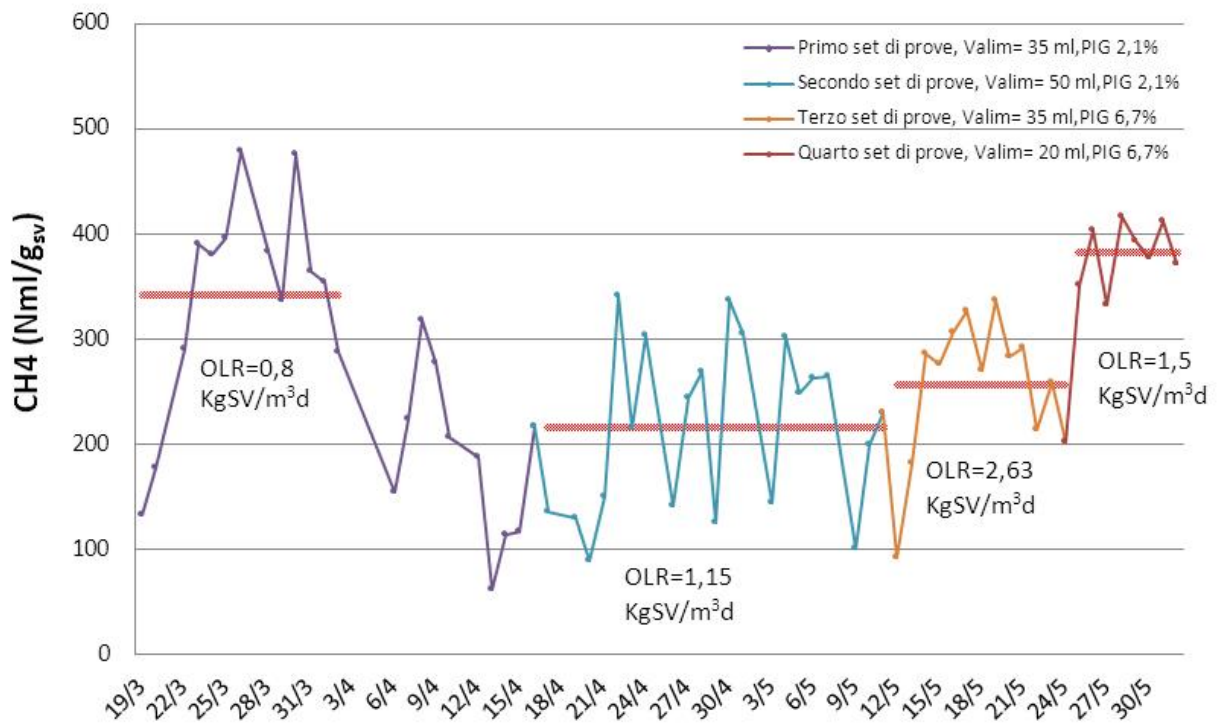


Figura 7. 12 Produzione specifica di CH₄ per unità di massa di SV alimentata, del reattore B4, in mesofilia a 40°C con F.A. ispessito

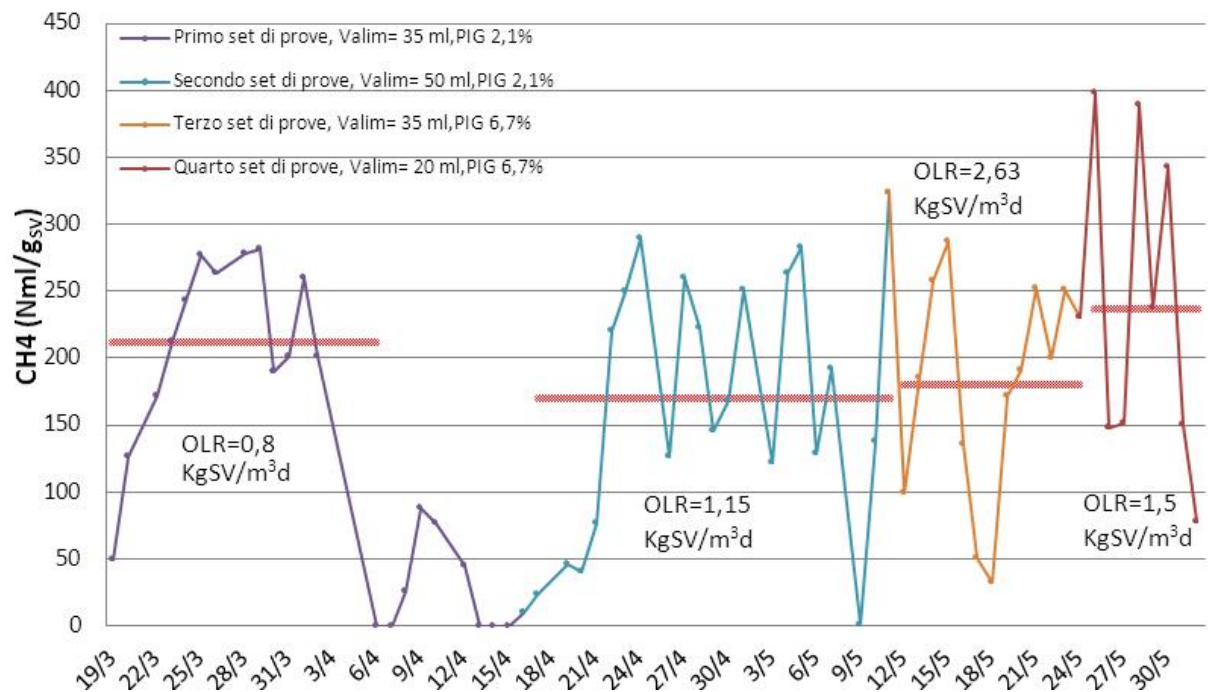


Figura 7. 13 Produzione specifica di CH₄ per unità di massa di SV alimentata, del reattore B5, in mesofilia a 35°C con F.A. ispessito.

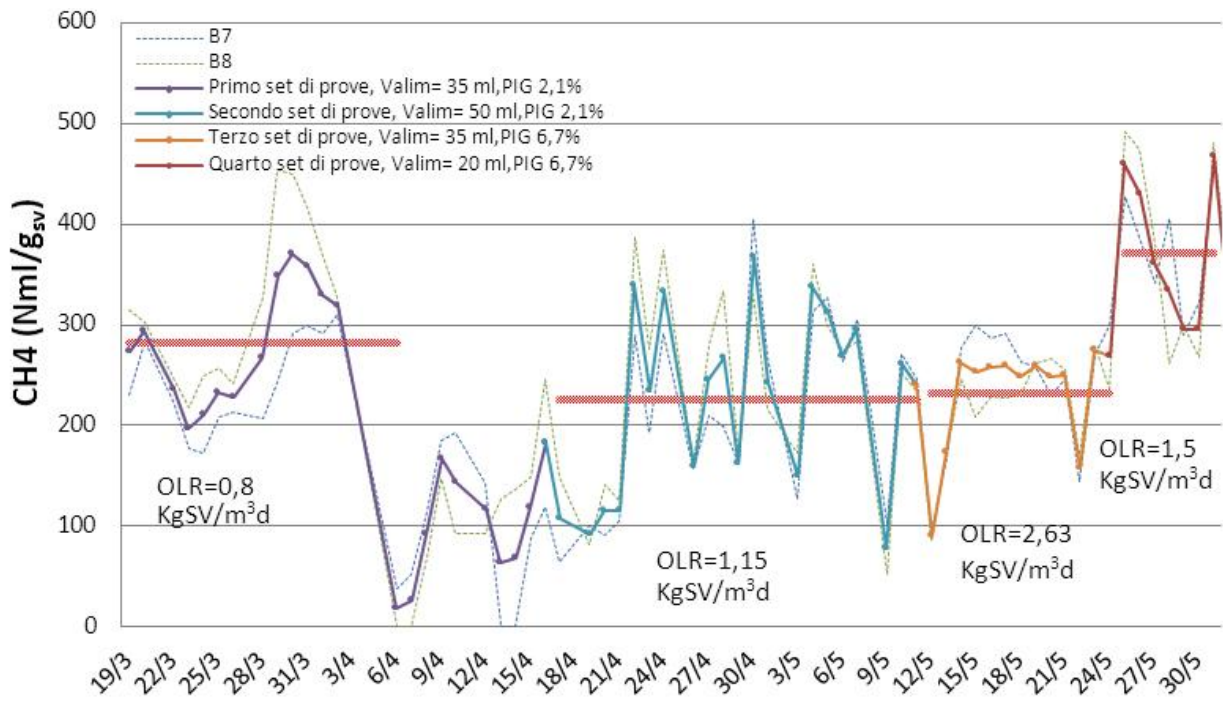


Figura 7.14 Produzione specifica di CH₄ per unità di massa di SV alimentata, dei reattori B7 e B8, in mesofilia a 35°C con F.A. tal quale, per i quali è stato riportato l'andamento medio

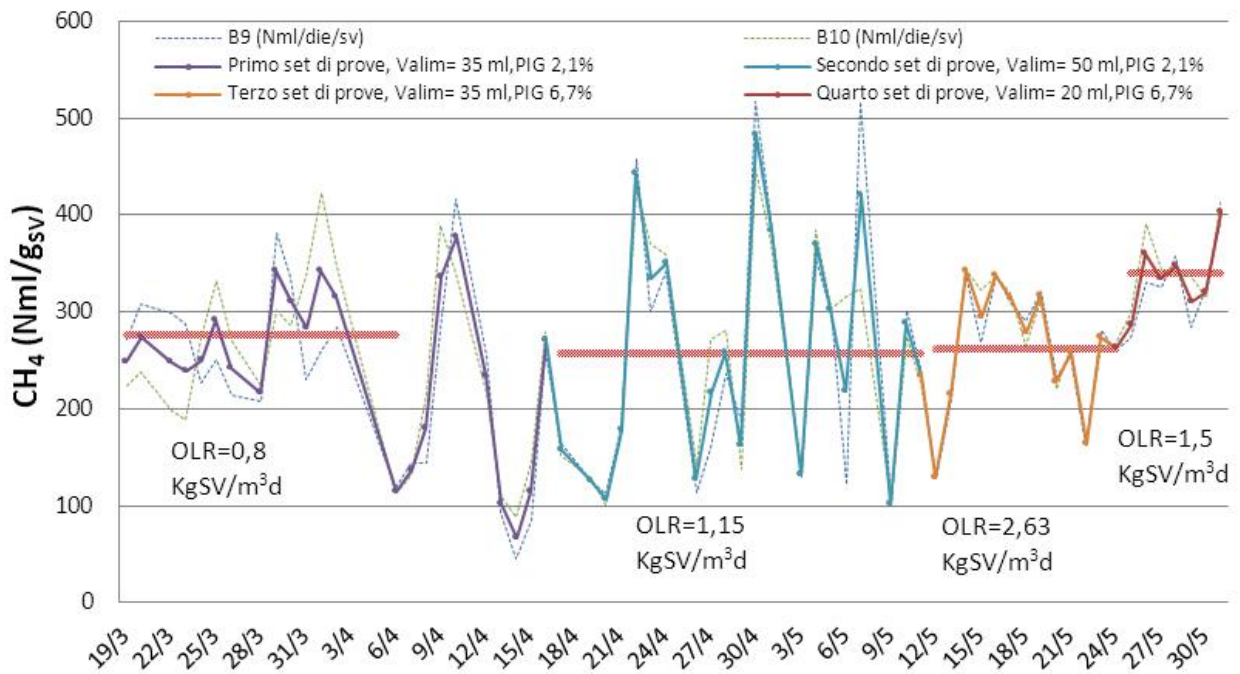


Figura 7.15 Produzione specifica di CH₄ per unità di massa di SV alimentata, dei reattori B9 e B10, in termofilia a 55°C con F.A. tal quale, per i quali è stato riportato l'andamento medio.

Rispetto a i precedenti grafici questi mostrano una oscillazione maggiore intorno al valore medio, a causa del duplice errore commesso sia sulla misura del volume di substrato introdotto che su quella per la determinazione dei SV.

Analizzando questi andamenti appare evidente in quali condizioni, in termini di concentrazione del substrato e HRT, è necessario far avvenire la digestione anaerobica per poter ottenere una maggior resa di conversione in metano della sostanza organica introdotta. Infatti, mentre valutando la produzione specifica rispetto al volume introdotto si è indotti a considerare che durante il terzo set di prove si siano verificati notevoli miglioramenti della produzione rispetto al primo ed al secondo set di prove, ciò non risulta tanto evidente dalla produzione di metano normalizzata rispetto ai g SV introdotti, che rispetto al secondo non presenta un aumento considerevole, mentre rispetto al primo ha una resa addirittura inferiore. In altre parole, la maggior produzione specifica per unità di volume alimentato riscontrata negli andamenti precedenti, per il terzo set di prova, è dovuta solo ad un aumento della concentrazione di sostanza organica introdotta (quindi anche maggior carico organico, OLR) e non ad un effettivo aumento della resa di conversione. Tale miglioramento si ottiene solo nel quarto set di prove, ovvero in corrispondenza di un maggiore tempo di ritenzione. Il carico organico pari a 2,63 [Kg SV/ m³ d] rappresenta quindi il limite superiore sopportabile dal sistema alimentato con il substrato concentrato, analogamente quello pari a 1,15 rappresenta il limite superiore per il sistema alimentato con il substrato meno concentrato, che equivale a dire che, a parità di volume del reattore, per entrambe le miscele alimentate sono stati trovati i valori minimi dei tempi di ritenzione, rispettivamente pari a 20 d e 14 d.

Nome convenzionale	Condizioni operative	Produzione specifica di metano rispetto ai gSV introdotti [Nml CH ₄ /g _{sv}]			
		1° SET DI PROVE	2° SET DI PROVE	3° SET DI PROVE	4° SET DI PROVE
B4	Mesofilia 40°C, F.A. ispessito	332,02	215,92	255,64	382,19
B5	Mesofilia 35°C, F.A. ispessito	211,84	168,85	179,97	263,47
B7-B8	Mesofilia 35°C	281,61	224,95	230,97	310,48
B9- B10	Termofilia 55°C	276,87	256,85	262,59	340,33

Tabella 7.7 Tabella riassuntiva dei valori medi di produzione specifica di metano per unità di massa di sostanza organica alimentata [Nml CH₄/g SV].

Confrontando in tabella 7.7 le rese ottenute dai reattori in cui è stato utilizzato l'inoculo ispessito, si osserva che quello in condizioni di termofilia a 40°C (B4) ha maggiori produzioni specifiche rispetto a quello in condizioni termofile a 35°C (B5), in ogni set di prova. Inoltre il B5 presenta valori delle rese, sempre in corrispondenza ad ogni set di prove, inferiori anche al reattore in condizioni di mesofilia a 35°C con inoculo tal quale (B7-B8), quindi l'ispessimento, anche con questo tipo di considerazioni, risulta aver peggiorato le rese per il sistema a 35°C. Confrontando i reattori in cui è stato utilizzato l'inoculo tal quale, quello a temperatura maggiore (55°C, B9-B10) risultano aver lavorato meglio.

Le prove sperimentali eseguite sono servite per valutare, per entrambi i due tipi di substrati alimentati, il miglior valore del tempo medio di ritenzione idraulica tra i due considerati. Tuttavia, per ottenere un valore ottimale dell'HRT, per entrambe le miscele studiate, è necessario un ulteriore studio sperimentale, che ampli il campo di indagine fin qui investigato, poiché applicando HRT maggiori, a parità di substrato, è possibile trovare il limite superiore, oltre il quale non sarebbe più conveniente lavorare a causa della bassa velocità di produzione.

Per completare l'esposizione dei risultati ottenuti riguardo la produzione di metano, e per poter valutare la significatività dei dati sperimentali, vengono riportati (Tabella 7.8) di seguito sia i valori di produzione specifica di biogas (rispetto ai SV alimentati) che quelli della percentuale media di metano ottenuti in laboratorio, con i valori riportati in letteratura per la digestione anaerobica di deiezioni suine (CRPA energia dal biogas, II edizione) in condizioni mesofile.

Produzione specifica di biogas [Nm ³ biogas/ kgSV] e % CH ₄ (Valori medi)					
Condizioni operative	1° SET DI PROVE	2° SET DI PROVE	3° SET DI PROVE	4° SET DI PROVE	Valori riportati dal C.R.P.A.
Mesofilia 40°C, F.A.ispessito (B4)	0,45 72%	0,31 71%	0,38 69%	0,58 66%	
Mesofilia 35°C, F.A.ispessito (B5)	0,30 69%	0,24 67%	0,26 69%	0,39 65%	0,2÷0,5 60÷65 %
Mesofilia 35°C, F.A tal quale (B7-B8)	0,40 70%	0,32 69%	0,33 69%	0,46 68%	In condizioni di mesofilia
Termofilia 55°C, F.A tal quale (B9-B10)	0,39 70%	0,37 70%	0,38 69%	0,50 68%	

Tabella 7.8 Confronto tra i valori della produzione specifica di biogas per kg di sostanza organica alimentata [Nm³biogas/kgSV] sperimentali e quelli di letteratura.

7.2 RIDUZIONE DEL CONTENUTO IN IDROGENO SOLFORATO

Durante la sperimentazione, oltre a monitorare giornalmente la concentrazione di H₂S nel biogas, è stato testato, nell'ultima parte del quarto set di prove, un abbattimento chimico, con cloruro ferroso (FeCl₂), dell'H₂S presente nel biogas per portarlo ad una concentrazione < 50 ppm, più compatibile con la successiva fase di *clean-up*. Il cloruro ferroso (aggiunto in concentrazione pari a 4,4 mmol/l) reagisce con lo ione solfuro (S²⁻), derivante dall'idrogeno solforato, secondo la seguente reazione:
$$\text{FeCl}_2 + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{FeS} \downarrow + 2 \text{HCl}$$

Il Fe(II), come già precedentemente ricordato, è noto avere effetti benefici sulla crescita microbica, ma ad elevate concentrazioni (circa 3 g/l) diventa tossico.

Di seguito sono riportati gli andamenti della produzione, mediata per ogni set di prove, di tale composto, nelle varie condizioni testate per tutti i reattori (Figura 7.16).

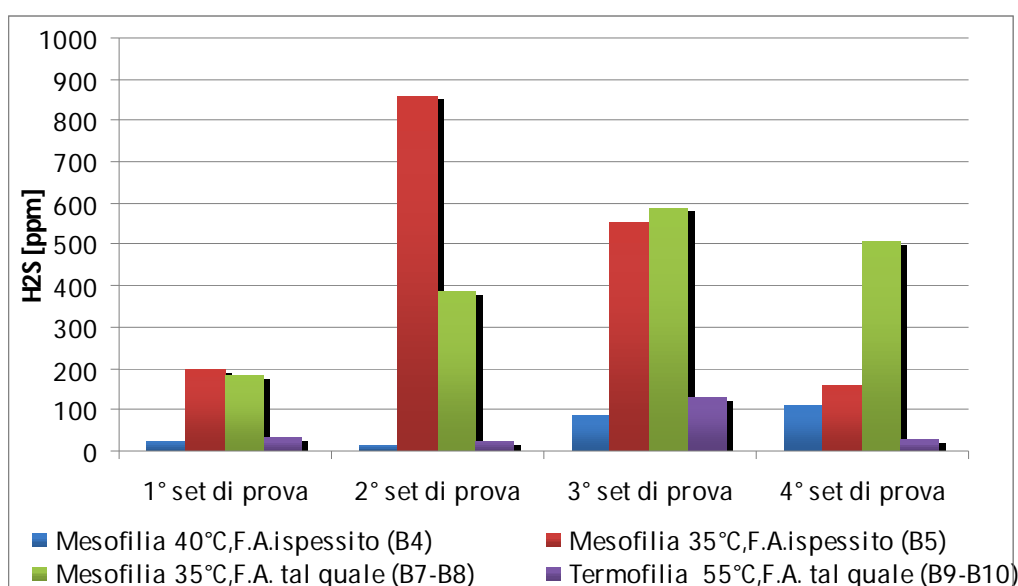


Figura 7.16 Produzione media di idrogeno solforato riscontrata durante la sperimentazione

Come già osservato precedentemente, sebbene i solfato riduttori abbiano un'affinità maggiore per l'idrogeno rispetto ai metanogeni idrogenotrofi (Zinder, 1993 Oude Elferink et al., 1994; Colleran et al., 1995) il risultato della competizione è influenzato da altri fattori, come ad esempio la temperatura. (Rinzema and Lettinga, 1988; Visser et al., 1993; Harada et al., 1994). In genere gli SRB dominano in condizioni mesofile (37°C), mentre i metanogeni idrogenotrofi prevalgono in condizioni di termofilia (55°C) (Colleran e Pender 2002). Questo effetto della temperatura è stato riscontrato durante la sperimentazione, infatti in ogni set di prova i valori più alti della concentrazione di H₂S sono stati riscontrati nei reattori a 35°C. Di seguito vengono riportati i valori

delle concentrazioni di H_2S in funzione del tempo di ritenzione e della concentrazione di SV nel substrato alimentato.

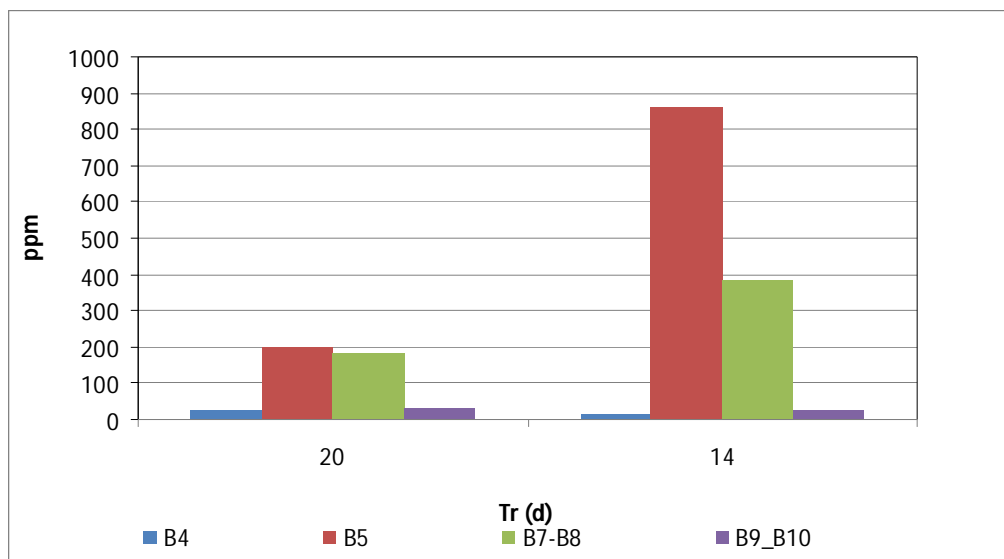


Figura 7.17 Contenuto medio di H_2S nel biogas, in funzione della T e del tempo di ritenzione per la miscela costituita dal 2,1% ST.

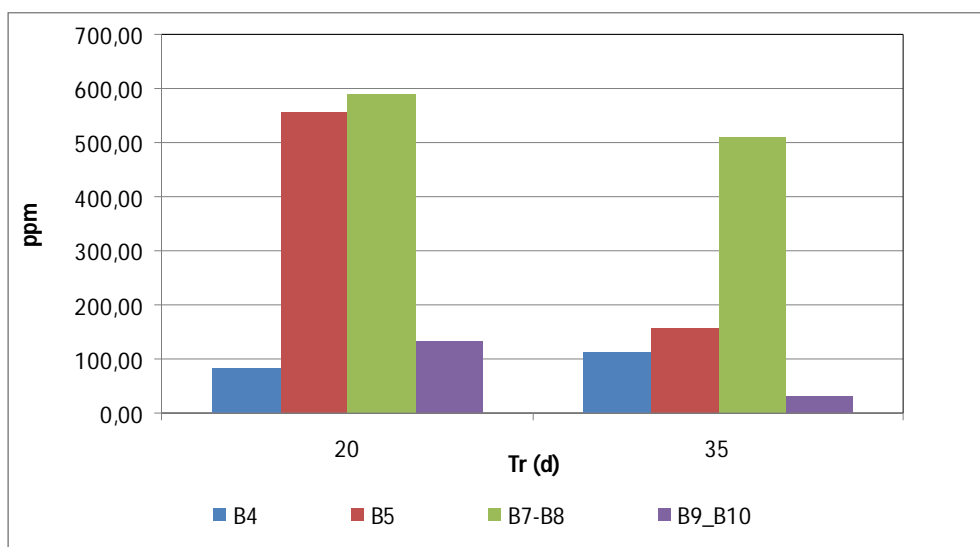


Figura 7.18 Contenuto medio di H_2S nel biogas, in funzione della T e del tempo di ritenzione per la miscela costituita dal 6,7 % ST/substrato

A parità di concentrazione di sostanza organica alimentata, si hanno minori valori della concentrazione di H_2S in corrispondenza di un maggior tempo di ritenzione idraulica (Esposito G. et al., 2003) sia per la miscela diluita (Figura 7.17) che per quella più concentrata (Figura 7.18). Alimentando maggior sostanza organica per unità di volume, a parità di tempo di ritenzione idraulica, si ottengono maggiori quantità di H_2S nel biogas risultante (Figura 7.19).

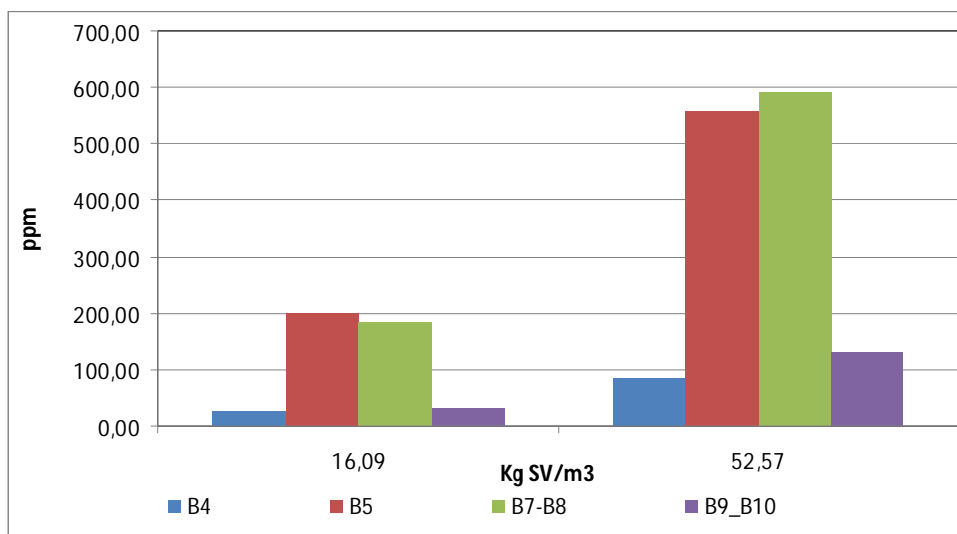


Figura 7. 19 Contenuto medio di H_2S nel biogas, in funzione della T e della concentrazione dell'alimentazione, a parità' di tempo di ritenzione idraulica.

Infine vengono riportati i risultati ottenuti durante l'utilizzo dei sali di ferro nell'ultimo set di prova (Figura 7.20, Tabella 7.9).

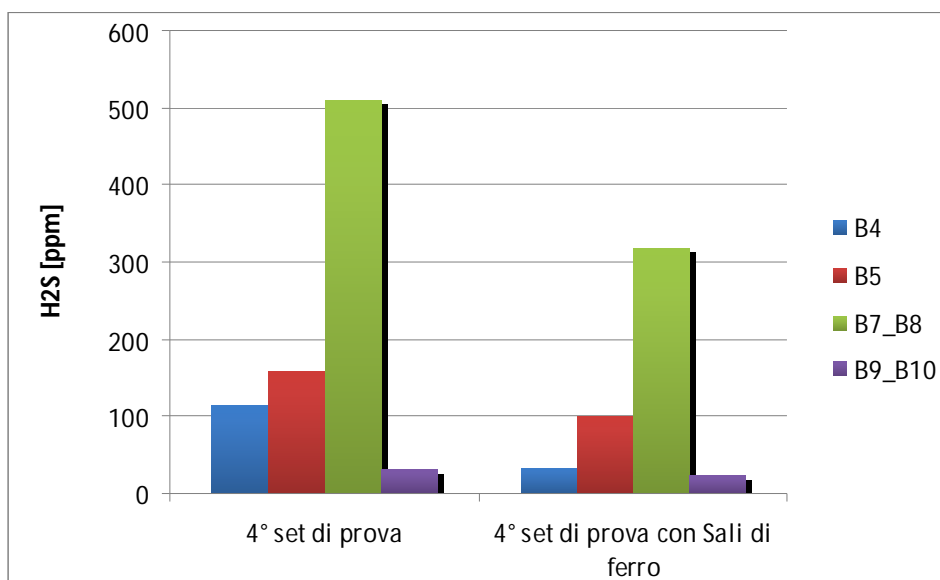


Figura 7. 20 Contenuto medio di H_2S nel biogas prima e dopo l'aggiunta del cloruro ferroso

Per tutte le prove condotte in mesofilia si sono ottenuti abbattimenti molto alti (70-90%); nel test termofilo la percentuale di abbattimento è stata solo del 40% perché la concentrazione di H_2S di partenza era già molto bassa (30 ppm).

	Contenuto medio di H ₂ S nel biogas [ppm]			
	Mesofilia 40°C, F.A. ispessito (B4)	Mesofilia 35°C, F.A.i spessito (B5)	Mesofilia 35°C, F.A tal quale (B7-B8)	Termofilia 55°C, F.A tal quale (B9- B10)
4° set di prova senza cloruro ferroso (FeCl ₂)	113.34	157.62	509.52	30.80
4° set di prova con cloruro ferroso (FeCl ₂)	22.52	39.62	48.10	17.42
% di abbattimento	80.13	74.86	90.56	43.42

Tabella 7.9 Valori del contenuto medio di H₂S nel biogas prima e dopo l'aggiunta del cloruro ferroso

L'abbattimento chimico testato è risultato soddisfacente poichè per tutte le prove è stato possibile ottenere una concentrazione di H₂S nel biogas < a 50 ppm.

7.3 BILANCIO ENERGETICO

In questo capitolo vengono utilizzati i risultati sperimentali ottenuti per effettuare una stima del potenziale di produzione di biogas dell'azienda agricola *Benini&Baldassari*, da cui sono stati prelevati i reflui zootecnici. Per effettuare questo calcolo vengono considerate le reali portate dell'effluente dell'azienda, valutando sia il substrato diluito con le acque di lavaggio che quello tal quale, per stimare le dimensioni del digestore necessario. Nell'allevamento in questione si acquistano suinetti del peso di 20 kg e si portano fino a circa 150 kg; il peso medio dei capi si aggira intorno agli 80 kg, la consistenza dell'allevamento è di 7500 capi. Di seguito vengono riassunti i dati utilizzati (Tabella 7.10).

Caratteristiche Azienda Suinicola "Beninni&Baldassari"	Substrato diluito con acque di lavaggio	Substrato privo delle acque di lavaggio
n° capi suini		7500
Peso deiezione per il singolo suino [Kg/d]		6
Acqua di lavaggio [m ³ /d]	80	0
Portata ponderale di substrato effluente (W _s) [Kg/d]	125000	45000
Portata volumetrica di substrato effluente (Q _s) [m ³ /d]	125	45
% ST / substrato	2,1	6,7
% SV / ST	78,3	78,6
S [KgSV/m ³]	16,09	52,57

Tabella 7.10 Caratteristiche dell'azienda suinicola Benini&Baldassari

Il digestore considerato è di tipo CSTR, poiché analogamente a quello utilizzato in scala di laboratorio, deve lavorare con un tenore di sostanza secca (ovvero contenuto di solidi totali, ST) del substrato $\leq 10\%$ ovvero in condizioni di fermentazione umida (*wet digestion*). Avendo fissato la portata ponderale del substrato (W_s) in ingresso al digestore, ovvero la portata volumetrica (Q_s) e la concentrazione di sostanza organica (S) del substrato è possibile stimare il volume del digestore risultante in funzione dei tempi medi di ritenzione idraulica (HRT) studiati nella sperimentazione, applicando la seguente relazione valida per i reattori continui completamente miscelati:

$$V_d [m^3] = \frac{Q_s \left[\frac{m^3}{d} \right] \times HRT [d]}{\text{Fattore di riempimento} [\%]}$$

Ovviamente gli HRT considerati vengono applicati alle due tipologie di substrato alimentato in modo tale da ottenere gli stessi valori del carico organico (OLR) studiati durante la sperimentazione, ovvero durante i quattro set di prova. I valori dei volumi ottenuti per ciascun caso vengono di seguito riassunti, insieme ai rispettivi dati utilizzati (Tabella 7.11).

	Primo set di prova	Secondo set di prova	Terzo set di prova	Quarto set di prova
Substrato alimentato al digestore	Substrato diluito con acque di lavaggio		Substrato privo delle acque di lavaggio	
Q _s [m ³ /d]	125	125	45	45
S [KgSV/m ³]	16,09	16,09	52,57	52,57
HRT [d]	20	14	20	35
OLR [KgSV/m ³ d]	0,80	1,15	2,63	1,50
Vd [m³]	2500	1750	900	1575

Tabella 7.11 Volume del digestore stimato in corrispondenza di ogni set di prove

Le portate reali di biogas sono state calcolate quindi considerando la portata giornaliera di effluenti zootecnici appena citata e le rese in biogas ottenute nei casi studiati, espresse come Nm³biogas/kg SV (Tabella 7.12) avendo ipotizzato che in un sistema in continuo a regime, opportunamente miscelato, e riscaldato, si ottengano le stesse prestazioni di quelle raggiunte nei reattori in scala di laboratorio. Per ognuno di questi quattro digestori di differente volume viene fissata la temperatura di esercizio, ovvero le quattro differenti condizioni riprodotte in laboratorio; ad ognuna di queste sarà associato il dato sperimentale di produzione specifica di biogas (Nm³biogas/Kg SV) ricavato.

		Primo set di prova	Secondo set di prova	Terzo set di prova	Quarto set di prova
	Vd [m ³]	2500	1750	900	1575
	OLR [KgSV/m ³ d]	0,80	1,15	2,63	1,50
Mesofilia 40°C, F.A. ispessito	$\tilde{Q}_{biogas} \left[\frac{Nm^3}{Kg_{sv}} \right]$	0,45	0,31	0,38	0,58
Mesofilia 35°C, F.A. ispessito		0,30	0,24	0,26	0,39
Mesofilia 35°C, F.A. tal quale		0,40	0,32	0,33	0,46
Termofilia 55°C, F.A. tal quale		0,39	0,37	0,38	0,50

Tabella 7.12 Dati utilizzati per il calcolo della portata di biogas prodotto, in corrispondenza di ciascun set di prove, per tutte le condizioni di temperatura considerate.

La relazione utilizzata per calcolare il volume di biogas prodotto giornalmente è la seguente:

$$\begin{aligned}
 Q_{biogas} \left[\frac{Nm^3}{d} \right] &= W_s \left[\frac{Kg}{d} \right] \times \% \frac{ST}{substrato} \times \% \frac{SV}{ST} \times \tilde{Q}_{biogas} \left[\frac{Nm^3}{Kg_{sv}} \right] \\
 &= OLR \left[\frac{Kg_{sv}}{d m^3} \right] \times V_d [m^3] \times \tilde{Q}_{biogas} \left[\frac{Nm^3}{Kg_{sv}} \right]
 \end{aligned}$$

I risultati ottenuti vengono di seguito riassunti (Tabella 7.13)

		Primo set di prova	Secondo set di prova	Terzo set di prova	Quarto set di prova
	Vd [m3]	2500	1750	900	1575
	OLR [KgSV/m ³ d]	0,80	1,15	2,63	1,50
Mesofilia 40°C, F.A. ispessito	Q biogas [Nm ³ /d]	904,84	623,33	900,52	1.374,48
Mesofilia 35°C, F.A. ispessito		603,23	482,58	616,15	924,22
Mesofilia 35°C, F.A. tal quale		804,30	643,44	782,03	1.090,10
Termofilia 55°C, F.A. tal quale		784,20	743,98	900,52	1.184,90

Tabella 7.13 Valori della portata di biogas prodotto, calcolati in corrispondenza di ciascun set di prove, per tutte le condizioni di temperatura considerate.

Ovviamente per ogni set di prova, il quantitativo maggiore di biogas prodotto si verifica in corrispondenza del maggior valore di produzione specifica, avendo moltiplicato semplicemente per un fattore di scala; tra tutti i casi testati, il processo condotto ad una temperatura di 40°C e con inoculo ispessito, con un carico organico pari a 1,5 Kg SV/m³d è stato quello che ha prodotto il maggior volume di biogas.

Limitandoci a considerare solo le produzioni di biogas più significative ottenute per entrambe le tipologie di substrato (Tabella 7.14), è possibile quantificare l'energia elettrica e termica ottenibile se un'alimentazione costante di biogas, le cui caratteristiche qualitative e quantitative dipendono dai risultati della sperimentazione fatta, venisse inviata, previo *clean-up* e *reforming*, alle celle a combustibili a carbonati fusi (MCFC), come appunto prevede la catena energetica *Waste to energy* proposta nel progetto CERSE.

	Primo set di prova	Secondo set di prova	Terzo set di prova	Quarto set di prova
Substrato alimentato al digestore	Substrato diluito con Acque di lavaggio		Substrato privo delle Acque di lavaggio	
Vd [m3]	2500	1750	900	1575
Processo migliore	Mesofilia 40°C, F.A.ispessito	Termofilia 55°C, F.A.tal quale	Termofilia 55°C, F.A. tal quale/ Mesofilia 40°C, F.A. ispessito	Mesofilia 40°C, F.A. ispessito
Q biogas [Nm³/d]	904,84	743,98	900,52	1.374,48
%CH ₄	72	70	69	66

Tabella 7.14 Produzioni di biogas migliori

Per effettuare questo calcolo sono stati presi dalla letteratura i valori dell'efficienza di conversione, da metano a idrogeno, applicabile al reforming ($\eta_{\text{reforming}} = 85\%$), quella della fase di *clean-up* ($\eta_{\text{clean-up}} = 98\%$, per considerare le perdite di metano associate al passaggio del biogas nelle colonne di adsorbimento) e l'efficienza elettrica ($\eta_{\text{el}}^{\text{MCFC}} = 45\%$) e termica ($\eta_{\text{th}}^{\text{MCFC}} = 40\%$) della MCFC. È stata quindi calcolata prima l'energia termica associata al biogas (considerando solo il potere calorifico inferiore del metano, $\text{PCI}_{\text{CH}_4} = 9,97 \text{ kWh/Nm}^3$, e non quello dell'idrogeno, presente nel biogas solo per lo 0,01%) effluente dal digestore e successivamente quella risultante dopo il *clean-up* ed il *reforming*, applicando le rispettive efficienze, per poter calcolare infine la potenza elettrica installabile della MCFC e l'energia elettrica lorda l'anno da essa prodotta. Nel procedimento considerato vengono utilizzate le relazioni di seguito riportate:

$$E_{\text{th}}^{\text{biogas}} \left[\frac{\text{kWh}}{\text{y}} \right] = Q_{\text{biogas}} \left[\frac{\text{Nm}^3}{\text{d}} \right] \times \% \text{CH}_4 \times \text{PCI}_{\text{CH}_4} \left[\frac{\text{kWh}}{\text{Nm}^3} \right] \times \% f. \text{u. digestore} \times 365 \frac{\text{d}}{\text{y}}$$

Il totale delle ore di funzionamento degli impianti nell'arco di 1 anno risultano funzione del fattore di utilizzo dell'impianto (f.u.). Gli impianti in esame (digestore, *clean-up*, *reforming* e MCFC) sono stati considerati sempre in funzione come avviene nella realtà, in quanto vengono mantenuti accesi ininterrottamente giorno e notte a meno della manutenzione ordinaria e straordinaria. Di questo viene tenuto conto inserendo il fattore di utilizzo dell'impianto, che rappresenta il rapporto tra il numero di ore di funzionamento e il numero di ore in un anno. Tale valore è stato assunto pari al 90% in via cautelativa.

$$E_{th}^{H_2} \left[\frac{kWh}{y} \right] = E_{th}^{biogas} \left[\frac{kWh}{y} \right] \times Y_{clean-up} \times Y_{reforming}$$

$$E_{el}^{prodotta} \left[\frac{kWh}{y} \right] = E_{th}^{H_2} \left[\frac{kWh}{y} \right] \times Y_{el}^{MCFC}$$

$$P_{el}^{MCFC} [kW] = \frac{E_{el}^{prodotta} \left[\frac{kWh}{y} \right]}{\%f.u.MCFC \times 365 \frac{d}{y} \times 24 \frac{h}{d}}$$

$$E_{th}^{prodotta} \left[\frac{kWh}{y} \right] = E_{th}^{H_2} \left[\frac{kWh}{y} \right] \times Y_{th}^{MCFC}$$

$$P_{th}^{MCFC} [kW] = \frac{E_{th}^{prodotta} \left[\frac{kWh}{y} \right]}{\%f.u.MCFC \times 365 \frac{d}{y} \times 24 \frac{h}{d}}$$

I risultati ottenuti sono riportati di seguito (Tabella 7.15) in riferimento al tipo di substrato utilizzato, al tipo di processo anaerobico e al volume del digestore necessario.

	Primo set di prova	Secondo set di prova	Terzo set di prova	Quarto set di prova
Substrato alimentato al digestore	Substrato diluito con acque di lavaggio		Substrato privo delle Acque di lavaggio	
Vd [m3]	2500	1750	900	1575
Processo migliore	Mesofilia 40°C, F.A. ispessito	Termofilia 55°C, F.A. tal quale	Termofilia 55°C, F.A. tal quale/ Mesofilia 40°C, F.A. ispessito	Mesofilia 40°C, F.A. ispessito
$E_{th}^{biogas} \left[\frac{kWh}{y} \right]$	2.156.232	1.704.432	2.011.151	2.983.221
$E_{th}^{H_2} \left[\frac{kWh}{y} \right]$	1.796.141	1.419.792	1.675.289	2.485.023
$E_{el}^{prodotta} \left[\frac{kWh}{y} \right]$	808.263	638.906	753.880	1.118.260
$P_{el}^{MCFC} [kW]$	102,5	81	95,6	141,9
$E_{th}^{prodotta} \left[\frac{kWh}{y} \right]$	718.456	567.917	670.116	994.009
$P_{th}^{MCFC} [kW]$	91,1	72,0	85,0	126,1

Tabella 7.15 Energia prodotta in corrispondenza di ciascun caso considerato.

La maggior potenza elettrica installabile (141,9 kW_{el}) è ottenuta utilizzando il substrato a maggior contenuto di sostanza organica in un processo anaerobico in condizioni di mesofilia a 40°C, con inoculo ispessito; inoltre questo sembra essere l'unico caso in cui l'energia termica prodotta è maggiore di quella necessaria al mantenimento della temperatura di processo. È evidente che questa soluzione confrontata con le altre tre, che garantiscono minor potenza elettrica, risulta probabilmente la migliore poiché richiede un volume ed una temperatura minori per il digestore comportando quindi minori costi di investimento e di gestione complessivi dell'impianto. L'azienda suinicola interessata avrà la possibilità di scegliere in funzione del tipo di effluente, la miglior configurazione impiantistica ma solo a valle di una valutazione complessiva dei costi di investimento e di gestione dell'intero impianto, che tengano in considerazione non solo delle condizioni di esercizio del digestore (portata volumetrica e quindi il volume del digestore del serbatoio di stoccaggio del digestato, la potenza per le pompe; la temperatura e quindi la potenza per lo scambiatore di calore, ecc..) ma anche quelle legate alle restanti unità operative, ovvero il *clean-up*, il *reforming*, la MCFC e le eventuali unità di trattamento del digestato, considerando inoltre la possibilità di un recupero termico disponibile grazie alla cogenerazione ad elevata efficienza garantita dalle MCFC. Questi calcoli infatti rappresentano solo una prima stima della potenzialità del processo considerato.

8 STUDIO DELLA CODIGESTIONE ANAEROBICA IN DOPPIO STADIO DI LIQUAMI SUINICOLI E FORSU IN REATTORI ALIMENTATI IN SEMICONTINUO

Nel corso della presente fase sperimentale, si è voluto verificare la fattibilità di un processo di codigestione anaerobica in doppio stadio di liquami suinicoli e FORSU. A tal fine sono stati avviati due reattori (cfr. Figura 8.1), operanti in campo mesofilo, alimentati in semi-continuo con FORSU triturrata in laboratorio e miscelata con acqua di rete in rapporto 1:3. Il tempo di ritenzione è stato imposto pari a 3 giorni; le principali caratteristiche fisiche della FORSU e dell'inoculo utilizzato sono riassunte in tabella 8.1.

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

Tabella 8.1 Caratterizzazione delle biomasse utilizzate.

Dopo aver mantenuto i reattori di digestione operativi per circa 10 giorni, si è deciso di ridurre a 2 giorni il tempo di ritenzione; i due digestati ottenuti nelle nuove condizioni operative, indicati in tabella 8.1 con le sigle "F3" ed "F4", sono stati alimentati a quattro reattori, due dei quali operanti in campo mesofilo e due mantenuti in campo termofilo, ciò al fine di investigare gli effetti sulla produzione di metano eventualmente derivanti da una modifica del tempo di ritenzione nel primo digestore e, quindi, anche alle caratteristiche chimiche della miscela.

I reattori metanogeni erano stati precedentemente alimentati con il digestato della prova 7S39A, indicato nella tabella soprastante come "F2", ottenuto come prodotto del primo stadio di digestione di FORSU con inoculo anaerobico, caratterizzato da un carico organico inferiore e da un periodo di trattamento più lungo rispetto agli altri (F3 ed F4), come si può notare dal minor contenuto di SV.

Tale digestato è stato alimentato ai reattori metanigeni in miscela ad un liquame suino, con un rapporto digestato/liquame suino pari a 1/6; il tempo di ritenzione nei reattori metanigeni è stato mantenuto pari a 20 giorni; dopo circa una settimana è stata variata la miscela di alimentazione, imponendo un rapporto forsu:liquame suino pari a 4:3. Terminata la fase di idrogenogenesi, il

digestato è stato prelevato, re-inoculato nei medesimi rapporti di miscela utilizzati in precedenza, e avviato allo stadio di metanogenesi.

Sia durante la produzione di idrogeno che di metano, è stata monitorata la formazione di idrogeno solforato.

8.1 PRODUZIONE DI IDROGENO

Come accennato nel paragrafo precedente, le prove di idrogenogenesi, sono state condotte adottando due diversi valori del carico organico (OLR), (cfr. tabella 8.2), ottenuti regolando il tempo di ritenzione idraulica del processo.

CARICO ORGANICO 1°STADIO		
	OLR1	OLR2
kgSV/m ³ /d	21,4	32,5
kgST/m ³ /d	24,3	37,0

Tabella 8.2 Carichi organici applicati ai reattori idrogenogeni.

I due reattori sono stati mantenuti alle temperature di 35°C e 41°C come mostrato di seguito; anche se si sono registrati alcuni sbalzi di temperatura di $\pm 6^\circ\text{C}$, questi sembrano non aver prodotto alcun effetto significativo sulla stabilità del processo.

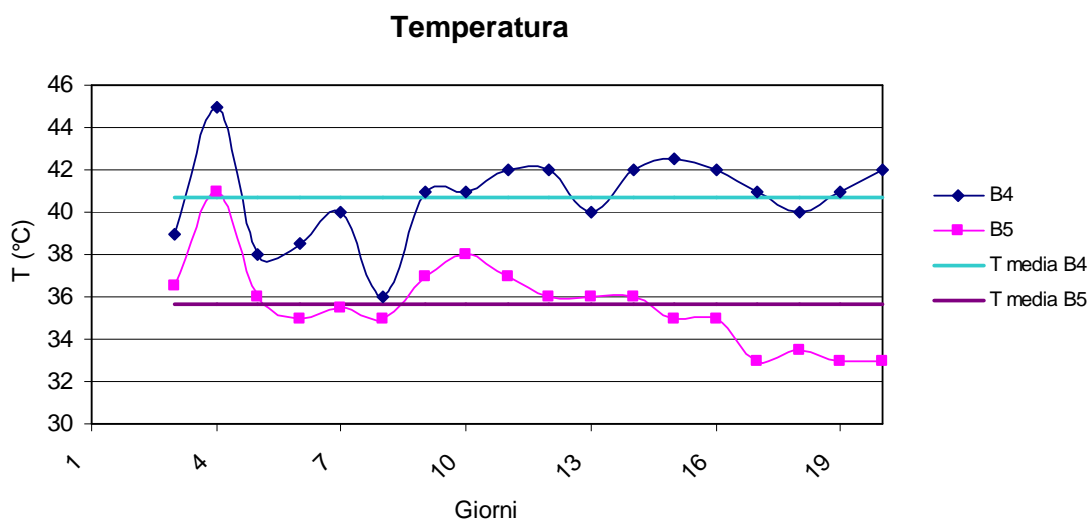


Figura 8.1 Andamento delle temperature nei reattori idrogenogeni.

Il pH dell'alimentazione è stato controllato e regolato con cadenza giornaliera, (Figura 8.2) attraverso ml dosaggio di NaOH 6M, fino al raggiungimento di un valore pari circa a 10 unità, in modo da evitare un brusco abbassamento del pH all'interno dei reattori, e da consentire il mantenimento di condizioni di pH comprese tra 5 e 5.7 nel corso della prova.

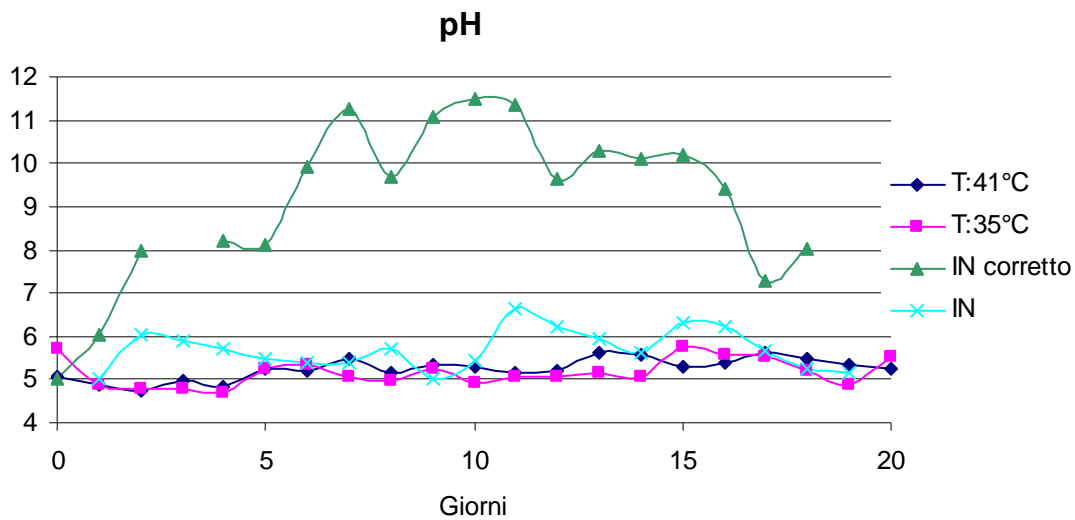


Figura 8.2 Andamento del pH nei reattori acidogeni e correzione del pH dell'alimentazione.

Come si può notare dalle figure 8.3, 8.4, 8.5 ed 8.6, nel reattore a 35°C, quando è iniziata la fase di alimentazione in semi-continuo, non si erano ancora raggiunte le condizioni di stabilità, infatti le produzioni specifiche ed il contenuto in idrogeno del biogas aumentano tendendo agli stessi valori ottenuti nel reattore operante a 41°C, pari a circa 41 Nml H₂/g SV e al 45%; la concentrazione di idrogeno solforato, al contrario, inizialmente è ancora molto alta e tende poi a stabilizzarsi intorno a valori più bassi, pari a circa 20-30 ppm. Data la presenza di questa fase iniziale transitoria, i valori di produzione osservati nei primi giorni non sono stati tenuti in conto per il calcolo dei valori medi, in quanto per questi ultimi si è ritenuto di dover fare unicamente riferimento alle condizioni di regime.

Produzione specifica di H₂ a 41°C

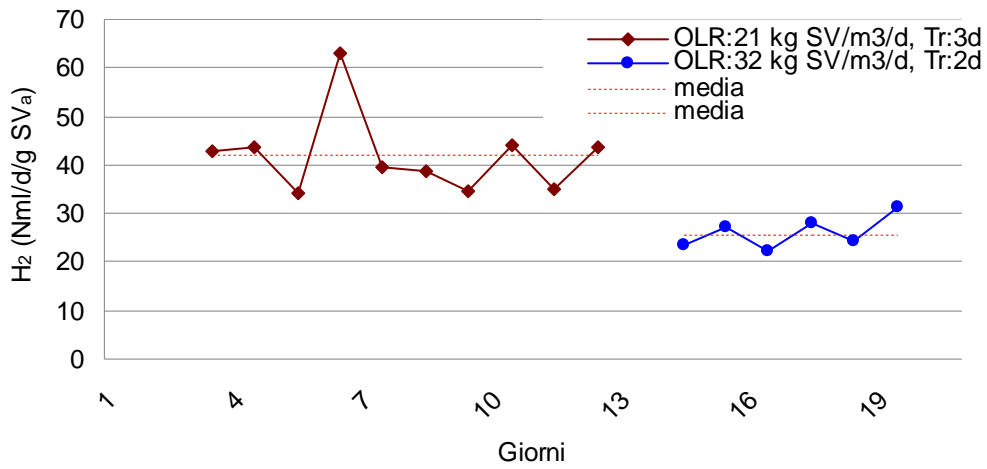


Figura 8.3 Produzione specifica di H₂ a 41°C al variare del tempo di ritenzione.

Produzione specifica di H₂ a 35°C

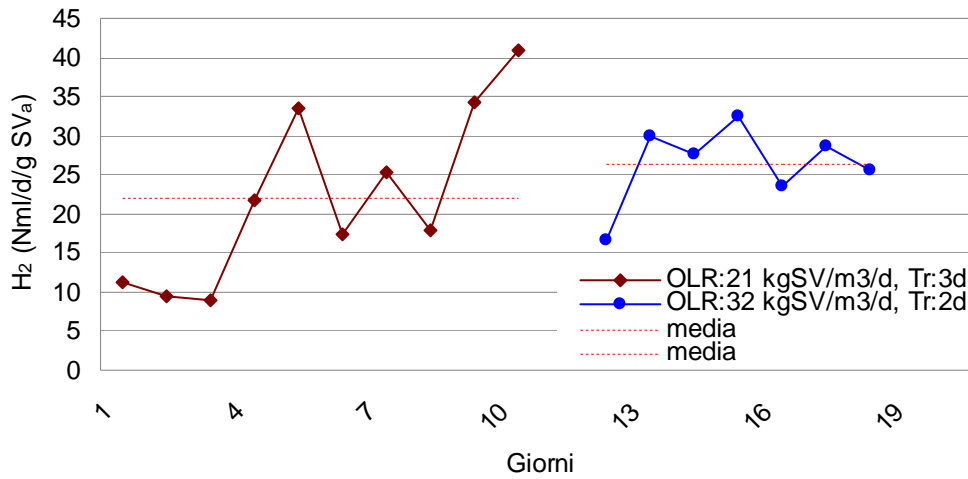


Figura 84 Produzione specifica di H₂ a 35°C al variare del tempo di ritenzione.

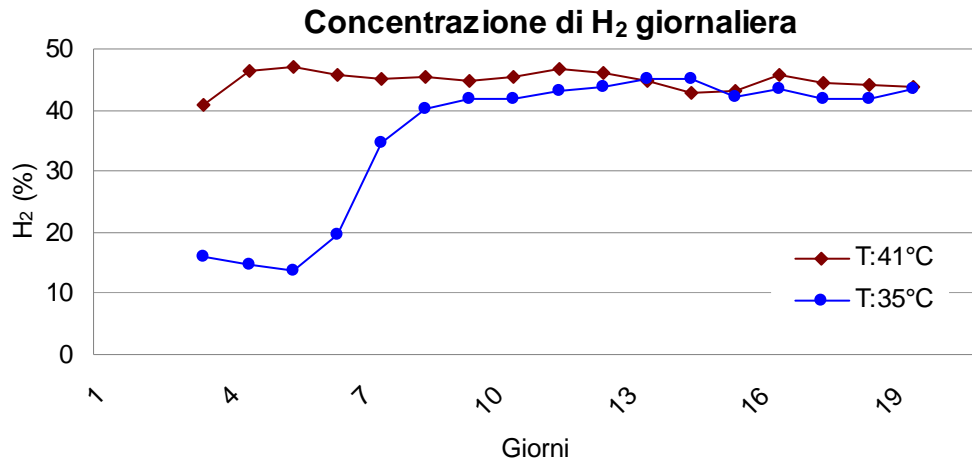


Figura 8.5 Concentrazione giornaliera di H₂ a 41°C e a 35°C al variare del tempo di ritenzione.

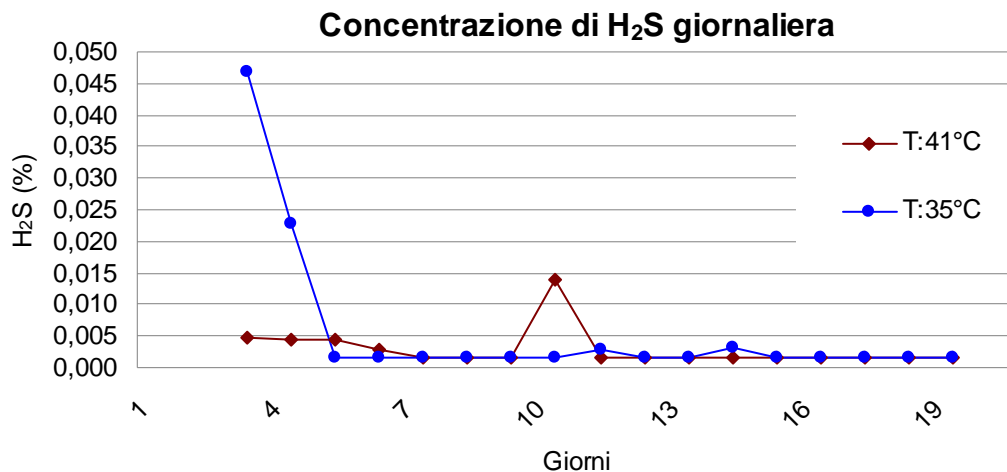


Figura 8.6 Concentrazione giornaliera di H₂S a 41°C e a 35°C al variare del tempo di ritenzione.

Come si può notare, il valore assunto dal tempo di ritenzione, e dunque dal carico organico, non ha influito sulla composizione del biogas prodotto (nel quale la percentuale di H₂ si attesta sempre intorno al 45%), mentre ha prodotto un effetto più evidente sulle rese specifiche di produzione, che sono passate da 41 Nml H₂/g SV a 26 Nml H₂/g SV. Risulta chiaro che il secondo valore del carico organico adottato è troppo elevato per il presente sistema, nel quale le reazioni metaboliche sono complessivamente favorite quando si adotti un tempo di ritenzione idraulica pari a 3 giorni.

Nelle prove in discontinuo precedentemente descritte (cfr. capitolo 6) si erano raggiunti valori massimi di produzione pari a 70 Nml H₂/g SV, ma occorre tener presente che in questo caso l'inoculo non era stato sottoposto a pretrattamento ed i parametri operativi non sono stati regolati ai valori ottimali, in quanto questi risultati devono fornire la base di confronto per valutare l'efficacia e la convenienza di eventuali modifiche da apportare al sistema.

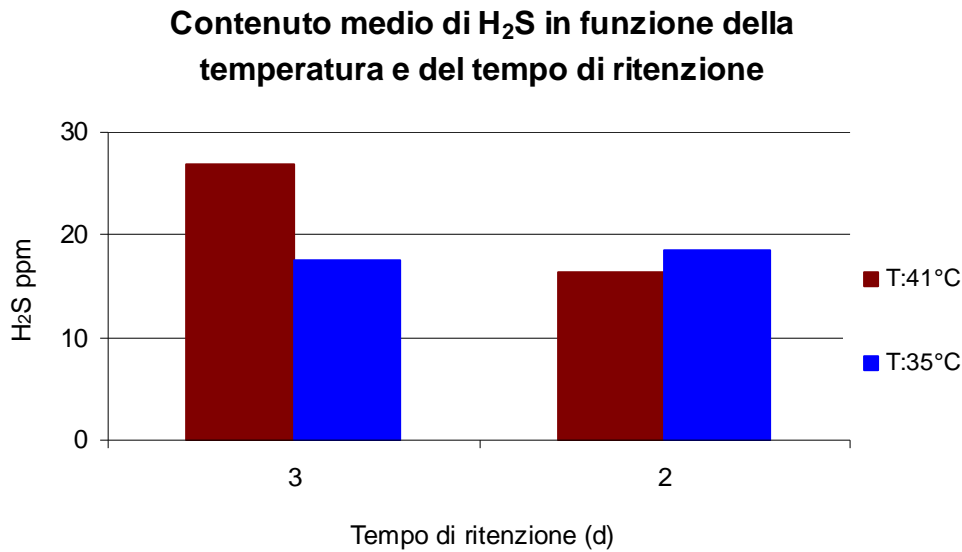


Figura 8.7 Concentrazione media giornaliera di H₂S a 41°C e a 35°C al variare del tempo di ritenzione.

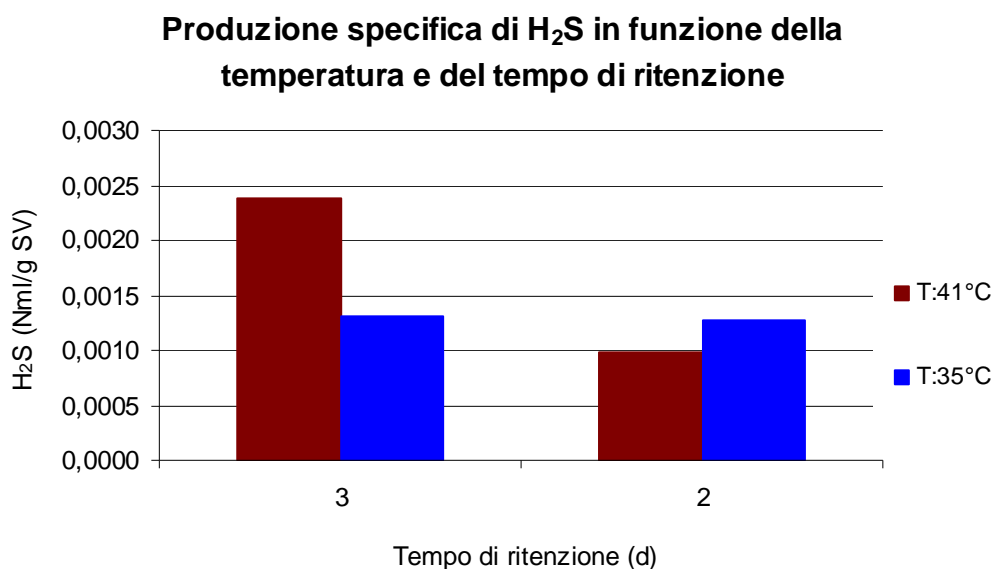


Figura 8.8 Produzione specifica media di H₂S a 41°C e a 35°C al variare del tempo di ritenzione.

Come si nota nelle figure 8.7 ed 8.8, contrariamente a quanto accaduto nei reattori metanogeni alimentati con liquame suinicolo, la produzione di idrogeno solforato aumenta incrementando il tempo di ritenzione idraulica del substrato.

Tuttavia, le concentrazioni di H₂S osservate si sono mantenute al di sotto dei 30 ppm, con picchi inferiori ai 50 ppm (escluso un singolo dato pari a 138 ppm).

Tale risultato è dovuto al fatto che in tali condizioni di pH (intorno al valore 5,5 in particolare) l'attività dei SRB sembra essere significativamente inibita (Lin and Chen, 2006), come dimostrato da analisi microbiologiche fatte da J.-H. Hwang et al. (2009) mediante tecnica FISH.

PRODUZIONE DI IDROGENO E IDROGENO SOLFORATO			
	OLR1	OLR2	
kgSV/m ³ /d	21,4	32,5	
Nml H ₂ /g SV	22*	26	T:35°C
% H ₂	31*	43,2	
Nml H ₂ S/g SV	0,0013	0,0013	
ppm H ₂ S	17,5	18,4	
Nml H ₂ /g SV	42	25	T:41°C
% H ₂	45,4	44,2	
Nml H ₂ S/g SV	0,0024	0,001	
ppm H ₂ S	27	16,2	

*Non aveva raggiunto le condizioni stazionarie

Tabella 8.3 Schema riassuntivo dei risultati del primo stadio.

8.2 PRODUZIONE DI METANO

Come spiegato nella parte introduttiva del presente capitolo, i reattori metanogeni sono stati messi in funzione adottando 4 differenti valori del carico organico, rappresentati in tabella 8.3, realizzati variando il tipo di digestato da FORSU ottenuta da un primo stadio di idrogenogenesi (al variare del tempo di ritenzione della FORSU nel primo reattore) e la composizione della miscela FORSU:LIQUAME SUINO. Il tempo di ritenzione idraulica imposto in tutte le prove di metanogenesi è stato pari a 20 giorni.

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

Tabella 8.4 Carichi organici applicati ai reattori metanogeni.

I quattro reattori sono stati avviati in modo da poter studiare in doppio la codigestione di FORSU e liquami zootecnici sia in campo mesofilo (35°C) che termofilo (55°C). Come si evidenzia in figura

8.9, il digestore B7, operante a 35°C, ha subito forti escursioni termiche che hanno determinato una forte instabilità del processo, quindi i risultati ottenuti da questa prova non vengono riportati.

Anche per il B9, operante a 55°C, nell'ultimo periodo si è verificato un brusco salto termico, che ha parzialmente inibito il processo; tuttavia, il sistema biologico instauratosi è stato in grado di ripristinare in pochi giorni le condizioni di equilibrio.

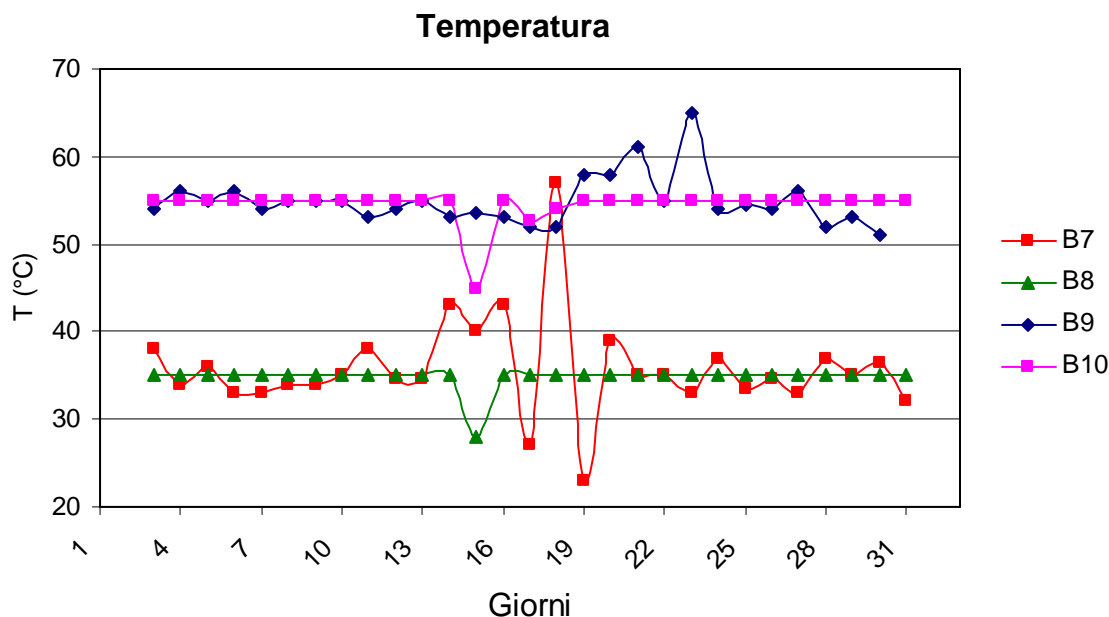


Figura 8.9 Controllo della temperatura nei reattori a 35°C (B7 e B8) e a 55°C (B9 e B10).

In conseguenza a quanto appena esposto, i risultati della prova B9 ottenuti in regime transitorio, non vengono considerati nel calcolo dei valori medi; tuttavia, durante il restante periodo di prova, i due test doppi condotti a 55°C (B9 e B10) dimostrano l'effettiva ripetitività dei dati ottenuti, come mostrato in figura 8.11.

In tale periodo di instabilità dovuto ad un forte sbalzo termico, nella prova B9 è stata osservata un incremento della solfatoriduzione.

Nonostante l'abbassamento del pH dell'alimentazione, che si osserva quando si alimenta col digestato dei batch 4 e 5, i reattori metanogeni mantengono sempre un elevato pH, come mostrato in figura 8.10; in particolare, le prove a 55°C si mantengono intorno al valore di 7.9, mentre quelle a 35°C si mantengono intorno al valore 7.4.

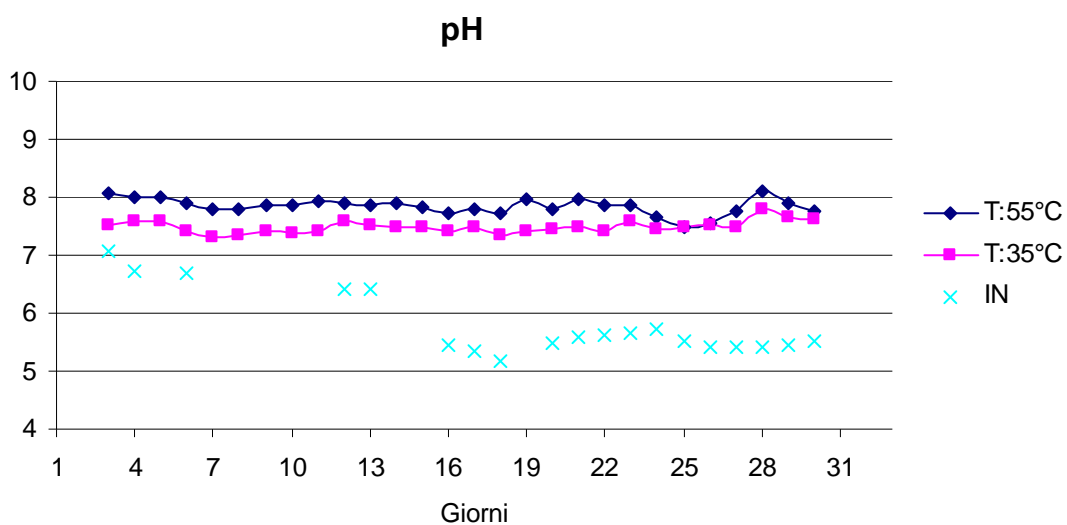


Figura 8.10 Andamento del pH nei reattori a 35°C e a 55°C.

Produzione specifica di CH₄ a 35°C

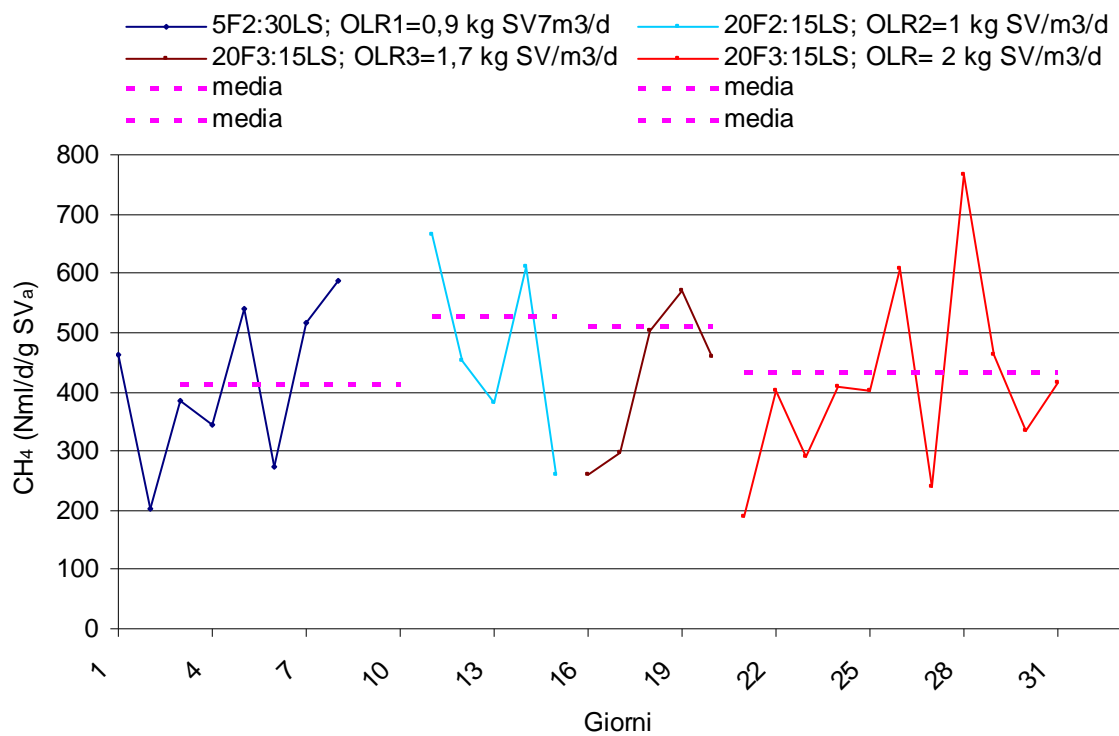


Figura 8.11 Produzioni specifiche di CH₄ nei reattori a 35°C (B8).

Produzione specifica di CH₄ a 55°C

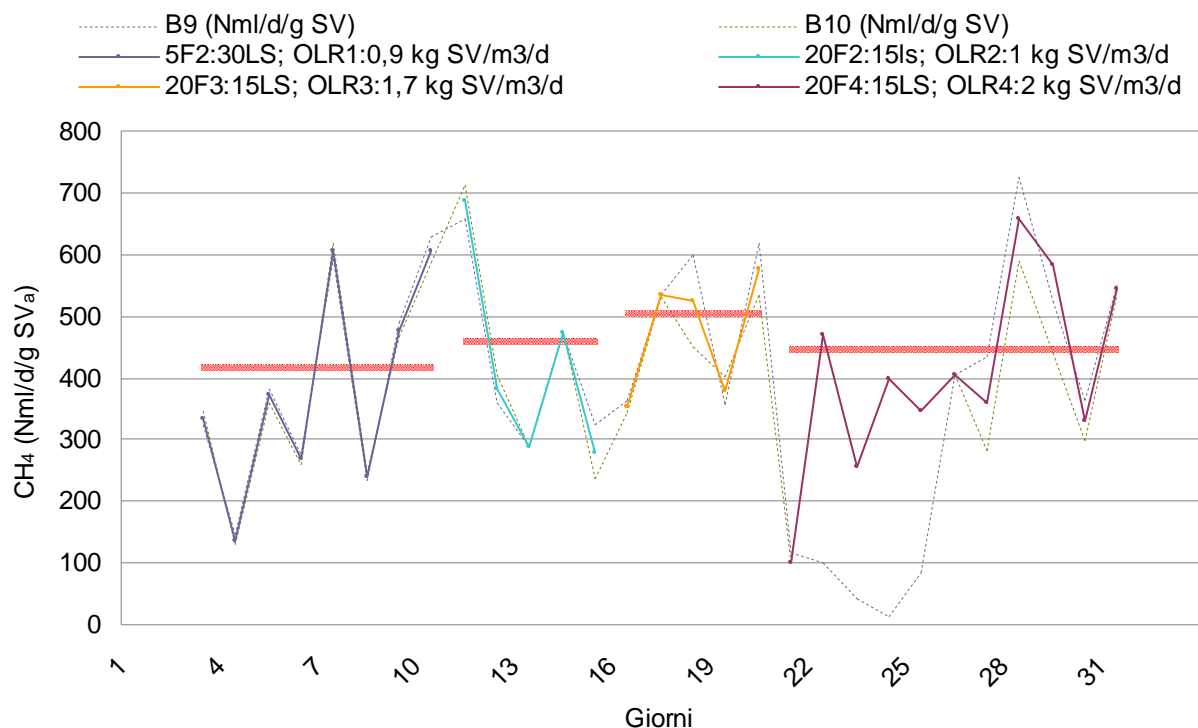


Figura 8.12 Produzioni specifiche di CH₄ nei reattori a 55°C (B9 e B10).

Come si evince dai risultati rappresentati nelle figure 8.11 ed 8.12, non sembrano esserci differenze rilevanti nelle rese specifiche ottenute operando in campo mesofilo e termofilo, suggerendo che, nelle condizioni operative testate, non conviene aumentare la temperatura di processo fino a 55°C; per le prove future si potrebbero testare le temperature intermedie di 40°C, 45°C e 50°C.

Nelle prove a 55°C, diversamente da quanto accade in quelle a 35°C, si osserva un leggero miglioramento quando si alimenta il reattore con la miscela FORSU:LIQUAME in rapporto 4:3 utilizzando il digestato del primo reattore come FORSU predigerita. Questo risultato dovrebbe essere dovuto al fatto che tale materiale è meno degradato di quello indicato come F2 precedentemente utilizzato, quindi, probabilmente, la presenza di molecole più lentamente biodegradabili risulta limitante per le attività metaboliche delle comunità microbica attiva in condizioni mesofile. Tale ipotesi andrebbe confermata dalle analisi del COD e da quelle microbiologiche; tuttavia, le differenze osservate in termini di rese specifiche sono molto basse. Tale osservazione, però, non sembra valere nell'ultimo caso, quando cioè si alimentano i reattori con digestato proveniente da un primo stadio con tempi di trattamento più corti (2 giorni invece di 3): a seguito della variazione della qualità della miscela, infatti, in tutti i digestori si registra una riduzione delle rese specifiche a parità di tempi di ritenzione nei reattori metanigeni.

Contenuto medio di H₂S in funzione della temperatura e della miscela

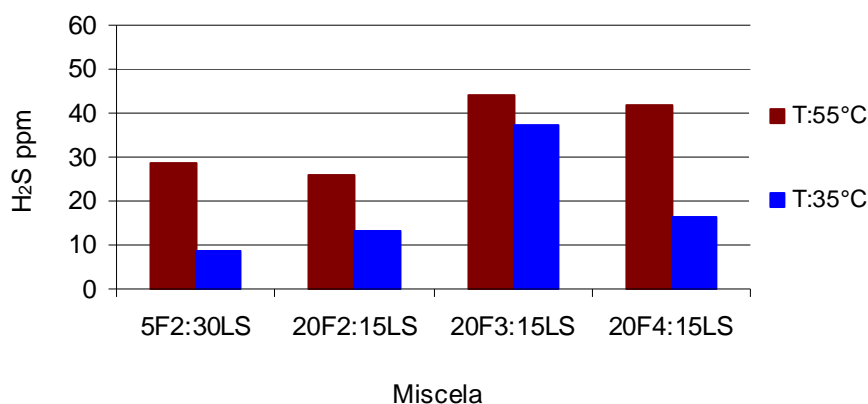


Figura 8.13 Concentrazioni medie di H₂S nei reattori a 55°C e a 35°C al variare della miscela di alimentazione.

Produzione specifica di H₂S in funzione della temperatura e della miscela

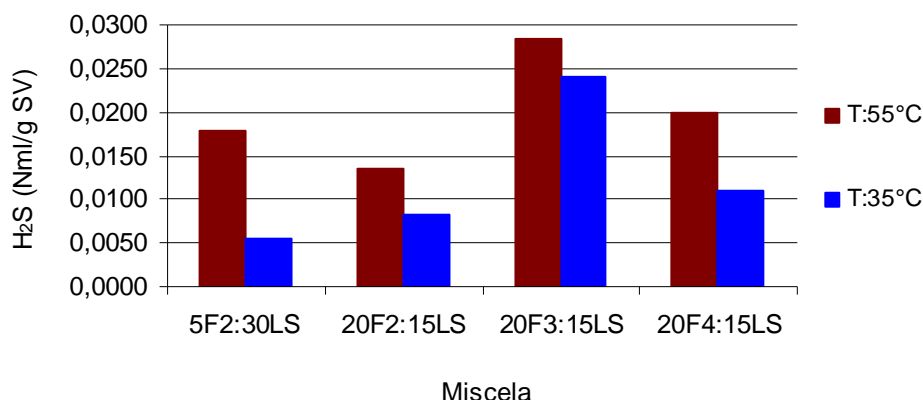


Figura 8.14 Produzioni specifiche di H₂S nei reattori a 55°C e a 35°C al variare della miscela di alimentazione.

Anche durante la fase metanigena, quando si alimenta il reattore con un digestato che ha subito un primo stadio di trattamento per un tempo più breve, nello specifico 2 giorni, la produzione di idrogeno solforato diminuisce.

Contrariamente a quanto accaduto nel caso di alimentazione con liquame suino, aumentando il carico organico diminuisce la produzione di H₂S, che questa volta risulta sempre maggiore nelle prove a 55°C piuttosto che a 35°C (Figure 8.13 ed 8.14).

Tuttavia, in tutto il periodo di alimentazione in semi-continuo, le concentrazioni di idrogeno solforato si sono mantenute al di sotto dei 45 ppm, con picchi che raramente hanno raggiunto i 70

ppm e comunque hanno raggiunto valori inferiori a quelli raggiunti quando veniva alimentato solo liquame suino (cap. 7).

In tabella 8.5 sono schematizzati i principali risultati ottenuti durante la fase metanigena, in termini di produzione di metano ed idrogeno solforato.

PRODUZIONI DI METANO E IDROGENO SOLFORATO					
Miscela	5F2:30LS	20F2:15LS	20F3:15LS	20F4:15LS	
kgSV/m ³ /d	0,9	1,0	1,7	2,0	
Nml CH ₄ /g SV	413,4	527,9	511,3	432,6	T:35°C
% CH ₄	69,2	71,2	67,0	68,1	
Nml H ₂ S/g SV	0,0054	0,0082	0,0240	0,0109	
ppm H ₂ S	9	13	37	16	
Nml CH ₄ /g SV	414,6	457,3	503,5	443,4	T:55°C
% CH ₄	71,2	72,8	68,4	68,5	
Nml H ₂ S/g SV	0,0179	0,0134	0,0283	0,0200	
ppm H ₂ S	29	26	44	42	

Tabella 8.5 Schema riassuntivo dei risultati del secondo stadio.

8.3 BILANCIO ENERGETICO

In questo paragrafo abbiamo voluto fare un dimensionamento di massima di un impianto reale, con il relativo bilancio energetico, sulla base dei risultati sperimentali conseguiti, per evidenziare la fattibilità tecnica di un impianto che integra la tecnologia della digestione anaerobica con quella delle celle a combustibile a carbonati fusi, e le differenze tra un impianto tradizionale che tratta solo liquami suinicoli ed un impianto innovativo multifunzionale a doppio stadio di codigestione di liquami suinicoli e FORSU, il cui valore aggiunto è rappresentato non solo dalle migliori rese di conversione energetica, ma dalla produzione di idrogeno.

Vengono qui riprese le stesse ipotesi e le medesime formule utilizzate e spiegate già nel cap.7 per quanto riguarda la portata giornaliera di effluenti zootecnici da trattare, le rese in metano ottenute nel caso migliore evidenziatosi durante le prove di digestione di liquame suino (T:40°C, liquame privo delle acque di lavaggio, tempo di residenza: 35 giorni), i rendimenti globali delle diverse sezioni dell'impianto (reformer, clean up e celle a combustibile), ed i consumi energetici del digestore (in particolare, è stato considerato un consumo pari al 10% dell'energia prodotta nel caso di processo monostadio e pari al 20% nel caso di processo a doppio stadio).

Per quanto riguarda il doppio stadio si è scelto di applicare i parametri operativi relativi al caso migliore ottenuto nella presente sperimentazione, ovvero quello in cui si alimenta il primo stadio con una miscela forsu:acqua in rapporto 1:3, imponendo un tempo di ritenzione di 3 giorni ed una temperatura operativa di 41°C; il secondo stadio viene conseguentemente alimentato dal digestato del primo stadio, miscelato con liquame (diluito con acque di lavaggio) in rapporto 4:3, imponendo un tempo di ritenzione pari a 20 giorni ed una temperatura di processo di 35°C.

Si riportano in tabella 8.6 le caratterizzazioni delle miscele di alimentazione considerate ed in tabella 8.7 le produzioni di biogas, in termini quantitativi e qualitativi, ottenute sperimentalmente nei diversi casi.

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

Tabella 8.6 Caratterizzazione dei substrati alimentati nel processo a singolo e doppio stadio.

	LIQUAME	LIQUAMEd+FORSUd	FORSU
Nm ³ biogas/t SV	580	763	93
CH ₄ %	66	67	-
H ₂ S ppm	113	37	27
H ₂ %	-	-	45

Tabella 8.7 Rese e composizione del biogas (dati sperimentali).

Si fa presente che nel caso di digestione monostadio, l'alimentazione è caratterizzata da liquame suino tal quale (Tabella 8.6), mentre nel caso di codigestione con FORSU, il liquame utilizzato è quello misto con le acque di lavaggio (Tabella 7.1).

In tabella 8.8 vengono riassunte le portate ipotizzate, i tempi di ritenzione adottati per ciascun processo ed i conseguenti volumi dei digestori, avendo considerato un coefficiente di riempimento pari all'80%.

	LIQUAME tq	LIQUAME dil+FORSU dig		FORSU+H ₂ O	
		LIQUAME dil	FORSU dig	FORSU	H ₂ O
Q _d [t/d]	45	125	167	42	125
Q _d [t/d]	45	292		167	
HRT [d]	35	20		3	
OLR[KgSV/m ³ d]	1,5	1,7		21,4	
Vd [m ³]	1969	7292		625	

Tabella 8.8 Composizione delle miscele di alimentazione e caratteristiche dei digestori.

In tabella 8.9 vengono invece riportati i primi dati di output in termini di portate di gas effluenti

Processo	Monostadio	Secondo stadio	Primo stadio
Portate di gas	LS	LS+FORSU	FORSU
Q _b [Nm ³ /y]	449.792,7	2.548.062,1	326.813,9
Q _b [Nm ³ /d]	1.369,2	7.756,7	994,9
Q _b [Nm ³ /h]	57,1	323,2	41,5
QCH ₄ [Nm ³ /d]	903,7	5.197,0	-
QCH ₄ [Nm ³ /h]	37,7	216,5	-
QH ₂ S [Nm ³ /d]	0,15	0,29	0,03
QH ₂ S [Nm ³ /h]	0,0064	0,0120	0,0011
QH ₂ [Nm ³ /d]	-	-	451,67
QH ₂ [Nm ³ /h]	-	-	18,8

Tabella 8.9 Portate dei gas in uscita dai digestori.

Infine, in tabella 8.10 sono riassunti i consumi dei digestori nei due casi, le potenze elettriche delle celle a combustibile a carbonati fusi installabili, e le conseguenti produzioni nette di energia termica ed elettrica.

Processo	Monostadio	Doppio stadio
Consumo energia elettrica [kWh _e /y]	113.210	1.302.091
Consumo energia termica [kWh _{th} /y]	560.503	5.065.288
Pe [KW _e]	144	826
prod netta energia elettrica [KWh _e /y]	1.018.886	5.208.365
prod netta di calore [KWh _{th} /y]	445.804	721.784

Tabella 8.10 Risultati del bilancio energetico nel caso di installazione di una cella a combustibile a carbonati fusi.

Come ulteriore termine di confronto, abbiamo preso in considerazione il caso in cui al posto della cella a combustibile venisse utilizzato il tradizionale motore cogenerativo per la valorizzazione del biogas prodotto nei due casi studio. In riferimento a tale configurazione impiantistica è stata considerata una perdita durante il clean up pari all'1%, l'assenza del reformer, rendimento elettrico del motore pari al 35% e termico pari al 40%.

Vengono di seguito riportati in tabella 8.11 i risultati ottenuti in quest'ultima simulazione.

Processo	Monostadio	Doppio stadio
Consumo energia elettrica [kWh _{el} /y]	102.555	1.179.541
Consumo energia termica [kWh _{th} /y]	560.503	5.065.288
Pe [KW _e]	128	737
prod netta energia elettrica [kWh _{el} /y]	922.991	4.718.166
prod netta di calore [kWh _{th} /y]	611.548	1.674.949

Tabella 8.11 Risultati del bilancio energetico nel caso di installazione di un motore endotermico in assetto cogenerativo.

Confrontando i risultati delle simulazioni si nota come, nonostante la presenza di maggiori perdite di esercizio dovute al reformer, l'installazione della cella a combustibile permetta di raggiungere risultati migliori in termini di energia elettrica netta prodotta. Questo risultato è molto interessante se si pensa, oltre che alle minori emissioni per l'assenza di combustione, alle maggiori possibilità che questo surplus di energia permetterebbe di avere, ad esempio, nei successivi trattamenti del digestato per un riutilizzo virtuoso dei nutrienti in esso contenuti o nelle maggiori distanze che permetterebbe di ricoprire per la raccolta di biomasse (argomento particolarmente importante per territori, come quello italiano, che presentano basse densità di produzione delle biomasse).

L'utilizzo dei motori sembra invece dover essere preferito laddove ci sia una maggior richiesta di calore nei pressi dell'impianto, non considerando, però, il maggior inquinamento ambientale dovuto al funzionamento di tale tecnologia rispetto a quello derivante dall'utilizzo di un sistema elettrochimico.

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

9 CONCLUSIONI E SVILUPPI FUTURI

Dei numerosi risultati ottenuti nel corso della attività sperimentale, discussi nei capitoli precedenti, si riassumono nel seguito i principali aspetti macroscopici.

PRODUZIONE DI IDROGENO

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

Le attuali tecnologie di produzione di idrogeno non sono indipendenti dall'uso di fonti fossili (Brentner L.B. et al., 2010), sicché un'alternativa interessante è rappresentata dalla produzione di idrogeno da fonti rinnovabili, come la biofotolisi, la biofotolisi indiretta, la fotofermentazione e la cosiddetta "dark-fermentation", o loro combinazioni. Tali tecnologie sono ancora ad uno stadio sperimentale in cui si devono ancora migliorare le rese e sviluppare impianti su scala pilota; tuttavia è stato già dimostrato che dividere i due stadi del processo di digestione anaerobica porta ad un netto aumento delle rese di conversione del substrato (Hawkes F.R. et al., 2007).

Dagli studi effettuati nell'ambito della presente ricerca, relativa alla produzione biologica di idrogeno da biomasse mediante dark fermentation, è emersa la fondamentale importanza della scelta dell'inoculo e del pretrattamento, oltre che della rilevanza della appropriata individuazione delle caratteristiche del substrato. Per quanto concerne quest'ultimo aspetto, la produzione di idrogeno avviene prevalentemente quando si utilizzano substrati freschi ricchi in carboidrati, pertanto un materiale parzialmente già digerito come il refluo suinicolo risulta meno idoneo ai fini del processo; le rese di produzione ottenute nell'ambito della presente sperimentazione, analoghe a quanto pubblicato nella letteratura di settore (Wang Y. et al., 2009), risultano ancora troppo modeste per poterne giustificare un'applicazione.

Per quanto attiene alle caratteristiche degli inoculi, dai risultati delle prove preliminari sembra che il fango aerobico sia più idoneo di quello anaerobico per il suo naturale minor contenuto di microrganismi metanogeni.

Bisogna però sottolineare che la scelta dell'inoculo e del tipo di pretrattamento più idoneo per la selezione dei microrganismi idrogenogenici rappresentano due aspetti interrelati, in quanto il fine ultimo, ovvero l'ottenimento di un'adeguata selezione della biomassa idrogeno produttrice, può variare da caso a caso a seconda delle specie presenti nel fango disponibile e del substrato da

trattare. Esistono infatti più tipi di specie di batteri idrogeno produttori che raggiungono elevate rese energetiche anche su biomasse complesse come la FORSU, ed ognuna di esse può essere selezionata dalla comunità microbica iniziale con pretrattamenti diversi; ciò sottolinea ancora una volta la strategica importanza di approcciare lo studio del processo sia dal punto di vista ingegneristico che bio-chimico.

Altro scopo dei pretrattamenti dell'inoculo, è quello di addensare la biomassa attiva in modo da garantire un opportuno rapporto tra il substrato e la biomassa attiva, parametro molto importante sia per la fase di idrogenogenesi che per quella di metanogenesi (Neves L. et al., 2004), rispettivamente favorite da rapporti pari a 2-3 e 0,5-1, dipendentemente dalla composizione del substrato.

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

Durante la produzione di idrogeno si devono tenere sotto controllo i metaboliti prodotti, che variano al variare dei suddetti parametri operativi, la pressione parziale di idrogeno ed il potenziale redox; In letteratura, è stato osservato che, quando non si riesce a mantenere la pressione di idrogeno all'interno dell'intervallo di valori ottimali, avviene uno shift dei pattern metabolici che porta ad una maggior produzione di acido butirrico e propionico a discapito dell'acido acetico, con conseguente diminuzione della produzione di idrogeno stessa.

Mediante la digestione della FORSU e di molti rifiuti agro-industriali si possono ottenere buone rese di produzione di idrogeno (De Gioannis G. et al, 2005; Zurawski D. et al., 2005). Devono essere ancora ulteriormente esplorate le condizioni per la ottimizzazione dei parametri descritti e per incrementare la stabilità del processo in continuo, come dimostrato dal fatto che nelle prove in batch (dove si riescono a controllare meglio le condizioni operative) si sono raggiunti risultati elevati, paragonabili a quelli comunemente riportati in letteratura (Valdez-Vazquez I. et al., 2005).

Ulteriori aspetti su cui la ricerca sulla produzione di idrogeno da biomasse si sta concentrando sono la metagenomica, l'ingegnerizzazione dei bioreattori ed i pretrattamenti dei substrati; in riferimento a quest'ultimo, gli scopi che si stanno perseguendo sono fondamentalmente due: favorire l'idrolisi del substrato e migliorare la degradabilità dei materiali lignocellulosici, al cui interno vi sono significativi quantitativi di cellulosa ed emicellulosa.

PRODUZIONE DI METANO

Le rese energetiche osservate negli esperimenti di digestione anaerobica sono risultate tutte pari ai valori superiori del range comunemente trovato in letteratura (Wang Y. et al., 2009; Chynoweth D.P., Pullammanappallil P ; Chynoweth D.P. et al., 1998) dimostrando la validità del sistema sperimentale ed il buon controllo dei parametri operativi effettuato.

La produzioni di metano ottenute dalla digestione anaerobica di liquami suini in reattori alimentati in semi-continuo suggeriscono che con tale substrato non conviene scegliere una temperatura operativa superiore ai 40°C. Infatti, i poco significativi miglioramenti ottenuti operando in termofilia piuttosto che in mesofilia, non giustificano il maggior consumo energetico necessario per mantenere il digestore a 55°C. Tuttavia, il fatto che tali miglioramenti si abbiano in corrispondenza dell'adozione di valori più elevati dei carichi organici o di una riduzione del tempo di ritenzione idraulica, confermano che le due comunità microbiche sviluppatesi presentano diversi valori ottimali dei parametri operativi testati e dei carichi organici di lavoro.

Nel caso di alimentazione discontinua le rese energetiche che si ottengono operando a 55°C sono pari circa al doppio di quelle raggiungibili a 35°C. Questa differenza tra le due modalità d'alimentazione è dovuta al fatto che la biomassa mesofila presenta cinetiche di crescita più lente rispetto a quella termofila quindi, per ottenere le medesime rese di conversione in metano si devono prolungare i tempi di trattamento delle prove condotte a 35°C. Nel caso di alimentazione in continuo questo fenomeno non si verifica perché i reattori operano in condizioni di regime.

La codigestione di substrati poveri dal punto di vista energetico ma con un discreto potere tampone e contenuto di azoto, come gli effluenti zootecnici, con substrati con elevata frazione prontamente biodegradabile come la frazione organica dei rifiuti urbani, sembra avere molteplici effetti benefici (Hartmann H., Ahring B.K., 2005). Nel presente studio, miscelando il liquame suinicolo con diverse quantità di FORSU in reattori di tipo batch, si sono ottenuti notevoli aumenti delle rese di conversione in metano rispetto a quelle ottenute per la digestione dei soli liquami. Le rese ottenute, in particolare, hanno valori simili a quelli riportati per la digestione della sola FORSU, ma impiegando tempi di residenza minori (Cecchi F. et al., 1992).

I risultati ottenuti, se da un lato sottolineano l'importanza di sviluppare impianti dedicati alla codigestione di più substrati insieme, dall'altro evidenziano la necessità di approfondire la conoscenza dei complessi equilibri chimici e microbiologici che si instaurano durante il processo anaerobico e degli effetti su di essi provocati dalla variazione della miscela di alimentazione e delle condizioni operative. Questi aspetti possono essere affrontati elaborando alcuni parametri operativi, come il rapporto tra acidità ed alcalinità, il carico organico, il contenuto in carboidrati, proteine e

grassi, il rapporto C/N o loro correlazioni in modo da ricavare indici di stabilità del processo e valori standard per la composizione ottimale del substrato alimentato; tuttavia, allo stato attuale delle conoscenze, non si può prescindere da prove sperimentali di codigestione.

La codigestione, sebbene richieda una maggior capacità di gestione ed un'approfondita conoscenza del processo anaerobico, favorisce il miglioramento delle rese energetiche specifiche del processo soprattutto in presenza di substrati velocemente fermentescibili (Angelidaki I. et B.K.Ahring, 1997; Gavala H.N. et al., 1997; Misi S.N. et al., 2001; Kaparaju P. et Rintala J., 2005), ottimizza le caratteristiche fisico-chimiche della miscela di alimentazione, permette di raggiungere più facilmente la stabilità del processo rispetto alla digestione semplice di un substrato complesso, permette di diluire carichi organici eccessivi e picchi di concentrazione di sostanze inibenti, permette la stabilizzazione di residui di attività agro-industriali prodotte stagionalmente, favorisce la realizzazione di impianti decentralizzati per la produzione di energia, consentendo un buon ritorno economico dell'investimento anche per le piccole aziende, a patto di riuscire a consorziarsi con altre imprese vicine allo scopo di operare un virtuoso recupero di energia e materia dai residui delle diverse attività.

RIDUZIONE DEL CONTENUTO IN IDROGENO SOLFORATO

L'idrogeno solforato rappresenta un componente gassoso altamente corrosivo per qualsiasi tecnologia utilizzata per la produzione di energia ed in particolare per le MCFC, che presentano un limite di tolleranza molto basso, pari a 0,5-1 ppm.

La concentrazione di tale composto nel biogas varia in un intervallo da 0,1% al 2% (Lastela G. et al., 2002); i substrati in che danno origine ad una maggior produzione di idrogeno solforato sono gli effluenti zootecnici ed i rifiuti industriali ricchi di proteine (Schieder D. et al., 2003).

Nel presente studio sperimentale le concentrazioni di idrogeno solforato sono state ridotte del 90% durante le prove di digestione anaerobica di liquami suinicoli aggiungendo piccole quantità di Sali ferro al substrato, sia nei test alimentati in modalità batch che in semi-continuo, raggiungendo in quest'ultimo caso valori di concentrazione inferiori ai 30 ppm. Tali valori permetterebbero di semplificare la sezione di clean-up necessaria prima dell'alimentazione del biogas nelle MCFC.

Si è evidenziata una correlazione positiva tra la produzione di H_2S ed il contenuto in solidi dell'alimentazione; inoltre, coerentemente con quanto riportato in letteratura, i SRB sembrano essere sfavoriti da lunghi tempi di ritenzione idraulica e da temperature elevate (40°C-55°C).

Passando allo studio del processo semi-continuo in doppio stadio, le concentrazioni rilevate sono state notevolmente inferiori al caso precedente.

I valori ottenuti, se confermati anche su un impianto in scala reale, permetterebbero di semplificare la sezione di clean-up necessaria prima dell'alimentazione del biogas nelle MCFC.

SVILUPPI FUTURI

Questi risultati complessivamente sembrano molto promettenti, soprattutto per quanto concerne il processo in doppio stadio, sia per le buone rese specifiche in H_2 e CH_4 ottenute, sia per le basse concentrazioni di H_2S osservate nel processo in continuo.

Tuttavia, per ottimizzare il processo di codigestione in doppio stadio di FORSU e liquami suinicoli, saranno avviati al più presto i seguenti programmi sperimentali:

- Sviluppo delle procedure analitiche necessarie per caratterizzare le biomasse in termini di carboidrati, grassi, proteine, TOC e composizione elementare per completare i bilanci di massa ed elaborare in modo più significativo le rese specifiche di idrogeno, di cui si trovano diverse espressioni in letteratura, difficilmente confrontabili;
- Prove di produzione di idrogeno in campo termofilo ed ipertermofilo, studiando l'effetto della miscelazione, dell'aggiunta di alcuni metalli, della variazione del tempo di ritenzione dei solidi e del controllo della pressione parziale di idrogeno;
- Ottimizzazione dei tempi di residenza idraulici e dei carichi organici applicati nei due stadi (nel caso di codigestione di FORSU e liquami suinicoli);
- Verifica ingegneristica e microbiologica dell'effetto dei pretrattamenti sulla selezione della biomassa idrogeno produttrice e sulla conseguente produzione di H_2 ;
- Completamento dello studio sulla codigestione testando un maggior numero di miscele di alimentazione, eventualmente integrando le biomasse stagionali presenti in un raggio di 50 km dalla porcilaia o dalla discarica (dove potrebbe sorgere l'impianto);
- Applicazione dei moderni metodi di desolfurazione biologica del biogas per migliorare l'economia dell'impianto;
- Rimozione dei nutrienti del digestato mediante utilizzo di funghi, ovvero per la crescita di biomassa microbica idonea per una successiva estrazione di principi attivi, biomolecole o per la produzione di bioenergie (attualmente affrontati nell'ambito del progetto di VEROBIO finanziato dal Ministero delle Politiche Agricole e Forestali);
- Prove di gassificazione del digestato;
- Verifica del potere fertilizzante/ammendante e studio dell'eventuale fitotossicità del digestato;

- Studio della parziale depurazione della frazione liquida dei digestati ottenibile alimentando microalghe (nel circuito sperimentale in figura 9.2) o alghe, successivamente riutilizzate per la produzione di biocombustili;
- Trasferimento tecnologico su impianto pilota di qualche metro cubo, in grado di alimentare una cella a combustibile a carbonati fusi della capacità di 1 kW presso il CR ENEA di Casaccia.
- Studio di fattibilità tecnico economica di un impianto innovativo integrato per la produzione di idrogeno e metano dalle biomasse locali con recupero dei nutrienti contenuti nel digestato prodotto.

Appendice A:

RIFERIMENTI NORMATIVI

ASPETTI NORMATIVI PER DEFINIRE BIOMASSA E DIGESTATO

MATERIA IN INGRESSO NELL'IMPIANTO DI DIGESTIONE

La normativa nazionale è piuttosto chiara nell'affermare che la gran parte dei materiali utilizzati negli impianti a biogas (colture energetiche, scarti agricoli, reflui, ecc) non sono rifiuti. Nello specifico (art. 183 del D.Lgs. 152/2006 modificato dal D.Lgs 4/2008) è previsto che un materiale possa essere classificato nel seguente modo:

- “lettera a) rifiuto: qualsiasi sostanza od oggetto che rientra nelle categorie riportate nell'allegato A alla parte quarta del presente decreto e di cui il detentore si disfi o abbia deciso o abbia l'obbligo di disfarsi;
(...)
- lettera p) sottoprodotto: sono le sostanze ed i materiali dei quali il produttore non intende disfarsi ai sensi dell'articolo 183 ,comma 1, lettera a), che soddisfino tutti i seguenti criteri, requisiti e condizioni:
 - 1) siano originati da un processo non direttamente destinato alla loro produzione;
 - 2) il loro impiego sia certo, sin dalla fase della produzione, integrale e avvenga direttamente nel corso del processo di produzione o di utilizzazione preventivamente individuato e definito;
 - 3) soddisfino requisiti merceologici e di qualità ambientale idonei a garantire che il loro impiego non dia luogo ad emissioni e ad impatti ambientali qualitativamente e quantitativamente diversi da quelli autorizzati per l'impianto dove sono destinati ad essere utilizzati;
 - 4) non debbano essere sottoposti a trattamenti preventivi o a trasformazioni preliminari per soddisfare i requisiti merceologici e di qualità ambientale di cui al punto 3), ma posseggano tali requisiti sin dalla fase della produzione;
 - 5) abbiano un valore economico di mercato;
- lettera q) materia prima secondaria: sostanza o materia avente le caratteristiche stabilite ai sensi dell'articolo 181-bis”.

L'art. 185 dello stesso D.Lgs 152 esclude, poi, dalla definizione di “rifiuto” i seguenti materiali:

1. Non rientrano nel campo di applicazione della parte quarta del presente decreto:
 - a) le emissioni costituite da effluenti gassosi emessi nell'atmosfera;
 - b) in quanto regolati da altre disposizioni normative che assicurano tutela ambientale e sanitaria: 1) le acque di scarico, eccettuati i rifiuti allo stato liquido; 2) i rifiuti radioattivi; 3) i materiali esplosivi in disuso; 4) i rifiuti risultanti dalla prospezione, dall'estrazione, dal trattamento, dall'ammasso di risorse minerali o dallo sfruttamento delle cave; 5) le carogne ed i seguenti rifiuti agricoli: materie fecali ed altre sostanze naturali e non pericolose utilizzate nell'attività agricola;
 - c) i materiali vegetali, le terre e il pietrame, non contaminati in misura superiore ai limiti stabiliti dalle norme vigenti, provenienti dalle attività di manutenzione di alvei di scolo ed irrigui.

2. Possono essere sottoprodotti, nel rispetto delle condizioni della lettera p). comma 1 dell'articolo 183: materiali fecali e vegetali provenienti da attività agricole utilizzati nelle attività agricole o in impianti aziendali o interaziendali per produrre energia o calore, o biogas, materiali litoidi o terre da coltivazione, anche sotto forma di fanghi, provenienti dalla pulizia o dal lavaggio di prodotti agricoli e riutilizzati nelle normali pratiche agricole e di conduzione dei fondi, eccedenze derivanti dalle preparazioni di cibi solidi, cotti o crudi, destinate, con specifici accordi, alle strutture di ricovero di animali di affezione di cui alla legge 14 agosto 1991, n.281”.

E' importante soffermare l'attenzione sulla nuova interpretazione normativa di “sottoprodotto”, che garantisce per la gestione dell'impianto nuovi scenari che porterebbero ad utilizzare il digestato come ammendante per i terreni e a non doverlo smaltire come rifiuto.

MATERIA IN USCITA DALL'IMPIANTO DI DIGESTIONE

Per quanto riguarda il digestato in uscita dagli impianti, la classificazione è meno chiara. Le opzioni aperte sono relative sempre al D.Lgs. 152/2006, modificato dal D.Lgs. 4/2008:

. rifiuto

. sottoprodotto

La maggior parte degli esperti tende ad assimilare il digestato a refluo zootecnico laddove i materiali in ingresso non siano rifiuti, pur lamentando una scarsa chiarezza della norma. Gli argomenti sostenuti sono:

- .l'art. 185 del D.Lgs. 152/2006 esclude tutti i materiali di natura agro zootecnica dall'accezione di rifiuto;
- . gli orientamenti comunitari, COM (2007) 59 quale comunicazione interpretativa sui rifiuti e sui sottoprodotti, forniscono uno schema piuttosto chiaro che porterebbe alla classificazione del digestato come sottoprodotto.

Secondo altri Autori il digestato è un fertilizzante organico (art. 74 del D.Lgs. 152/2006) e come tale deve essere, ai sensi dell'art. 182, comma 1 lettera, dello stesso D.Lgs. 152/2006, sottratto alla disciplina sui rifiuti.

In sintesi, l'imprenditore deve seguire l'intero processo dell'impianto per avere le corrette indicazioni sulle modalità di impiego del digestato; la scelta iniziale della matrice organica condiziona l'intera gestione della filiera energetica, come cercheremo di spiegare meglio nei prossimi paragrafi.

NORME DI INTERESSE PER LA DIGESTIONE ANAEROBICA IN IMPIANTI AZIENDALI DI BIOMASSE AGRICOLE E AGROINDUSTIALI.

Non esiste una disciplina specifica che regolamenti il trasporto e il trattamento delle biomasse agricole e agroindustriali destinate alla digestione anaerobica, per cui è necessario rifarsi a diversi corpi normativi che spesso si sovrappongono in un involuppo normativo non sempre facilmente districabile. A seconda della provenienza dei materiali e della destinazione del digestato si deve fare riferimento a:

- D.Lgs. 152/06 e D.Lgs. 99/92 quando la digestione anaerobica è seguita da processi di trattamento finalizzati allo scarico in acque superficiali;
- Normative regionali applicative del decreto del Ministero delle Politiche Agricole 7/4/06, (a sua volta applicativo dell'art. 152/06), e la Parte Quarta del D.Lgs. 152/06 (ex D.Lgs. 22/97 sui rifiuti) quando il digestato è destinato alla utilizzazione agronomica o alla valorizzazione come fertilizzante commerciale;
- Regolamento CE 1774/02, quando il materiale avviato alla digestione contiene sottoprodotti di origine animale non destinati al consumo umano, diversi dallo stallatico (effluente zootecnico) e dal contenuto dell'apparato digerente separato dal quest'ultimo.

Di seguito viene analizzata l'applicazione di queste norme ad alcuni dei casi più comuni di digestione anaerobica delle biomasse agricole e agroalimentari, tenendo presente che esistono non poche difformità di interpretazione.

I casi presi in considerazione sono i seguenti:

1. Digestione anaerobica in impianti aziendali di biomasse di provenienza agricola e successiva utilizzazione agronomica,
2. Digestione anaerobica in impianti aziendali di biomasse di provenienza agricola ed agroalimentare e successiva utilizzazione agronomica.

DIGESTIONE ANAEROBICA IN IMPIANTI AZIENDALI DI BIOMASSE DI PROVENIENZA AGRICOLA E SUCCESSIVA UTILIZZAZIONE AGRONOMICA

In questo caso l'impianto di biogas viene realizzato in un'azienda agricola con la finalità di sottoporre a digestione anaerobica le biomasse aziendali e di effettuare lo spargimento del materiale trattato (frazioni liquide e frazioni solide palabili) sui terreni di cui dispone, vale a dire su terreni sui quali ha un diritto d'uso e/o su terreni dei quali ha disponibilità per esplicita dichiarazione dell'azienda che li possiede.

Vediamo separatamente:

- a) Il caso di digestione anaerobica dei soli effluenti zootecnici;
- b) Il caso di digestione anaerobica di effluenti zootecnici, residui colturali e colture energetiche tipo sorgo, mais e foraggi, sottoposti a processo di insilaggio.

CASO A

L'intera sequenza di operazioni di utilizzazione agronomica, compresi i trattamenti, presuppone che sia stata effettuata la comunicazione di utilizzazione agronomica di cui all'art. 112 del D.Lgs. 152/06 o, nel caso che l'azienda allevi più di 750 scrofe o di 2000 suini grassi, che sia stata ottenuta l'autorizzazione AIA (autorizzazione integrata ambientale) ai sensi del D.Lgs. 59/05 di attuazione della direttiva 96/91/Ce relativa alla prevenzione e riduzione integrate dell'inquinamento.

All'interno del ciclo di utilizzazione (produzione, stoccaggio, trattamento, trasporto, spargimento sul suolo), anche il trasporto dell'effluente zootecnico da uno stadio all'altro del ciclo stesso soggiace alla disciplina del D.M. 7/4/06. Ciò in quanto il nostro Paese si è avvalso della facoltà concessa gli Stati membri dell'UE di non applicare le disposizioni sanitarie sulla raccolta, il trasporto e il magazzinaggio dello stallatico (effluente zootecnico) quando trasportato tra due punti

della stessa azienda agricola o tra aziende agricole e utenti situati nello stesso Stato membro previste dal regolamento CE 1774/02 (art.7). Uno specifico Accordo tra Stato e Regioni del luglio 2004 ha sancito tale decisione.

CASO B

Dal punto di vista normativo dovrebbe valere quanto detto per il caso precedente, anche se le normative regionali applicative del D.M. 7/4/06 non pongono espressamente tra i materiali assimilabili ai liquami zootecnici, oggetto esclusivo di tale decreto, miscele di liquami e prodotti o residui delle produzioni vegetali. Tale assimilazione è tuttavia implicita dal momento che in un allegato al decreto stesso viene prevista tra i vari trattamenti, anche la digestione anaerobica di liquami zootecnici misti a colture energetiche e a prodotti residuali delle produzioni vegetali.

Una conferma giuridicamente ancora più forte di questa interpretazione viene dall'art. 185 del D.Lgs. 152/06 che, anche se in maniera confusa, esclude le sostanze naturali non pericolose utilizzate in agricoltura dal campo di applicazione della disciplina sui rifiuti.

Anche il trasporto all'impianto di biogas delle biomasse vegetali e degli scarti vegetali provenienti da altre aziende agricole soggiace alla disciplina del D.M. 7/4/06 quando le aziende di provenienza sono funzionalmente connesse con l'azienda sede dell'impianto di cui utilizzano i liquami digeriti all'interno del ciclo agronomico, secondo un Piano di Utilizzazione Agronomica (PUA) redatto conformemente a quanto stabilito dall'art. 28 del D.M. 7/4/06. Un emendamento all'art. 185 del D.Lgs 152/06 approvato in Sede di Consiglio dei Ministri e in attesa di approvazione da parte delle Commissioni parlamentari consentirà di assoggettare alla disciplina sull'utilizzazione agronomica del D.M. 7/4/06, anche biomasse di natura vegetale provenienti da aziende agricole funzionalmente non connesse con l'azienda in cui ha sede l'impianto di biogas. L'emendamento proposto infatti recita:

“.....sono escluse dal campo di applicazione della Parte Quarta del D.Lgs. 152/06 (disciplina dei rifiuti) le carogne ed i seguenti rifiuti agricoli: materie fecali, vegetali e da altre sostanze naturali non pericolose utilizzate nelle attività agricole. Sono sottoprodotti nel rispetto delle condizioni della lettera p), comma 1 dell'art. 183: materiali fecali e vegetali provenienti da attività agricole, utilizzati nelle attività agricole o impianti aziendali o interaziendali per produrre energia o calore o biogas”.

Ai sensi dell'art. 20 del D.M. 7/4/06, il trasporto del materiale digerito necessita di una documentazione di accompagnamento contenente almeno le seguenti informazioni:

- estremi identificativi dell'azienda da cui origina il materiale trasportato e del suo legale rappresentante;

- natura e quantità degli effluenti;
- identificazione del mezzo di trasporto;
- estremi identificativi dell'azienda destinataria (se diversa dall'azienda produttrice) e del suo legale rappresentante;
- estremi della comunicazione all'autorità competenti redatta dal legale rappresentante dell'azienda da cui origina il materiale trasportato.

DIGESTIONE ANAEROBICA IN IMPIANTI AZIENDALI DI BIOMASSE DI PROVENIENZA AGRICOLA ED AGROALIMENTARE E SUCCESSIVA UTILIZZAZIONE AGRONOMICA.

In aggiunta agli effluenti zootecnici e alle biomasse vegetali prodotte in azienda o fuori azienda potrebbero essere conferiti all'impianto rifiuti della preparazione e del trattamento di conserve vegetali o della lavorazione delle produzioni animali.

Conferimento di rifiuti o sottoprodotti delle lavorazioni vegetali.

Il trasporto all'impianto di biogas aziendale di questi materiali soggiace alla disciplina del D.Lgs. 152/06 Parte Quarta sui rifiuti, per cui è richiesto il formulario di identificazione.

L'utilizzazione agronomica del materiale digerito si configura come operazione di recupero così come prevista dall'allegato C, operazione di recupero R10 del suddetto decreto e può avvenire nel rispetto delle disposizioni regionali sull'utilizzazione agronomica degli effluenti zootecnici.

Tuttavia, se l'emendamento proposto dal MIPAF e riportato al paragrafo precedente dovesse essere accolto, anche questo tipo di biomasse si sottrarrebbe alla disciplina dei rifiuti per essere governato dal D.M. 7/4/06 all'interno di un PUA.

Conferimento di sottoprodotti di origine animale.

In questo caso si ricade nel campo applicativo della disciplina, abbastanza complessa come iter procedurale, autorizzazioni e controlli, del regolamento CEE 1774/02, il che porta a ritenere poco proponibile per un'azienda agricola ospitante un impianto di biogas il ritiro di tali materiali. Un'eccezione potrebbe essere fatta per il latte (e ragionevolmente anche il siero di latte) e per il contenuto del tubo digerente, separato da questo ultimo, di animali macellati, perché in questo caso l'impianto non necessita del riconoscimento ai sensi del regolamento sopra citato.

NORME PER LA DISCIPLINA DEI FERTILIZZANTI

Legge 19,10,1984 n. 748 ed allegato.

Tale legge detta le definizioni e stabilisce i parametri chimico-fisici, di seguito riportati, da rispettare affinché una sostanza possa considerarsi fertilizzante, concime o ammendante; quest'ultima categoria viene poi suddivisa in ammendante compostato verde, ammendante compostato misto e torboso misto, in base alla loro composizione. Nel nostro caso, ovviamente, si ipotizza che la frazione liquida del materiale digerito possa essere usata come fertilizzante e quella solida come ammendante compostato misto. Pertanto, i valori delle concentrazioni dei metalli pesanti presenti nel liquame, che subendo un' eventuale processo di separazione solido-liquido andrebbero ad adsorbirsi quasi interamente sulla frazione solida, saranno confrontati con i limiti di legge previsti per la categoria "Ammendante Compostato Misto".

Fertilizzante:

- qualsiasi sostanza che, per il suo contenuto in elementi nutritivi oppure per le sue peculiari caratteristiche chimiche, fisiche e biologiche contribuisce al miglioramento della fertilità del terreno agrario oppure al nutrimento delle specie vegetali coltivate o ad un loro migliore sviluppo

Concime:

- qualsiasi sostanza, naturale o sintetica, minerale od organica, idonea a fornire alle colture l'elemento/i chimico/i della fertilità a queste necessario/i per lo svolgimento del loro ciclo vegetativo e produttivo.

Ammendante e correttivo:

- qualsiasi sostanza, naturale o sintetica, minerale od organica, capace di modificare e migliorare le proprietà e le caratteristiche chimiche, fisiche, biologiche e meccaniche di un terreno.

Ammendante compostato misto:

- prodotto ottenuto attraverso un processo di trasformazione e stabilizzazione controllato di rifiuti organici che possono essere costituiti dalla frazione organica degli RSU proveniente da raccolta differenziata, da rifiuti di origine animale compresi liquami zootecnici, da rifiuti di attività agro-industriale e da lavorazione del legno e del tessile naturali non trattati, da reflui e fanghi (...).

Ammendante compostato verde:

- prodotto ottenuto attraverso un processo di trasformazione e stabilizzazione controllato di rifiuti organici costituiti da scarti della manutenzione del verde ornamentale, residui delle colture, altri rifiuti di origine vegetale con esclusione di alghe ed altre piante marine.

Parametro	Unità di Misura	Ammendante Compostato Verde	Ammendante Compostato Misto	Ammendante Torboso Composto (torba >50%)
pH		6.0 ÷ 8.5	6.0 ÷ 8.5	
Umidità	% t.q.	<50	<50	
Carbonio Organico	% s.s	>30	>25	>30
Azoto Organico	% N _{tot}	>80	>80	>80
Cd	mg/kg s.s.	<1.5	<1.5	<1.5
Cu	mg/kg s.s.	<150	<150	<150
Hg	mg/kg s.s.	<1.5	<1.5	<1.5
Ni	mg/kg s.s.	<50	<50	<50
Pb	mg/kg s.s.	<140	<140	<140
Zn	mg/kg s.s.	<500	<500	<500
Cr(VI)	mg/kg s.s.	<0.5	<0.5	<0.5
Plastiche $\Phi < 3.33\text{mm}$	% s.s		<0.45	<0.45
Plastiche $3.33 < \Phi < 10\text{mm}$	% s.s		<0.05	<0.05
Plastiche $\Phi > 10\text{mm}$			Assenti	assenti
Inerti $\Phi < 3.33\text{mm}$	% s.s		<0.9	<0.9
Inerti $3.33 < \Phi < 10\text{mm}$	% s.s		<0.1	<0.1
Inerti $\Phi > 10\text{mm}$		assenti	Assenti	Assenti
Rapporto C/N		<50	<25	<50
Acidi umici e fulvici	% s.s	>2.5	>7	>7
Salmonella	n°/25g	Assenti	Assenti	assenti
Enterobacteriacee totali	UFC/g	<100	<100	<100
Streptococchi fecali	MPN/g s.s	<1000	<1000	<1000
Nematodi	n°/50g	Assenti	Assenti	Assenti
Trematodi	n°/50g	Assenti	Assenti	Assenti
Cestodi	n°/50g	assenti	Assenti	Assenti

Tabella A.1 Allegato 1C L 748/84 (modificato dal DM 27/3/1998)

ITER AUTORIZZATIVO

La disciplina autorizzativa degli impianti di produzione di energia elettrica da fonti rinnovabili è contenuta nell'art. 12 del D.Lgs. 387/03: questo articolo definisce i citati impianti come opere “di pubblica utilità ed indifferibili ed urgenti” e introduce importanti indicazioni per la razionalizzazione e la semplificazione delle procedure autorizzative. In realtà, la semplificazione procedurale non è ancora stata attuata e la frammentazione delle competenze in materia autorizzativa degli impianti energetici ha rallentato negli ultimi anni le iniziative degli imprenditori. La norma vigente prevede iter autorizzati i distinti in base alla fonte rinnovabile utilizzata e alla potenza installata: per il biogas il limite è stabilito sui 250 kW. La procedura è schematizzata nella figura A1:

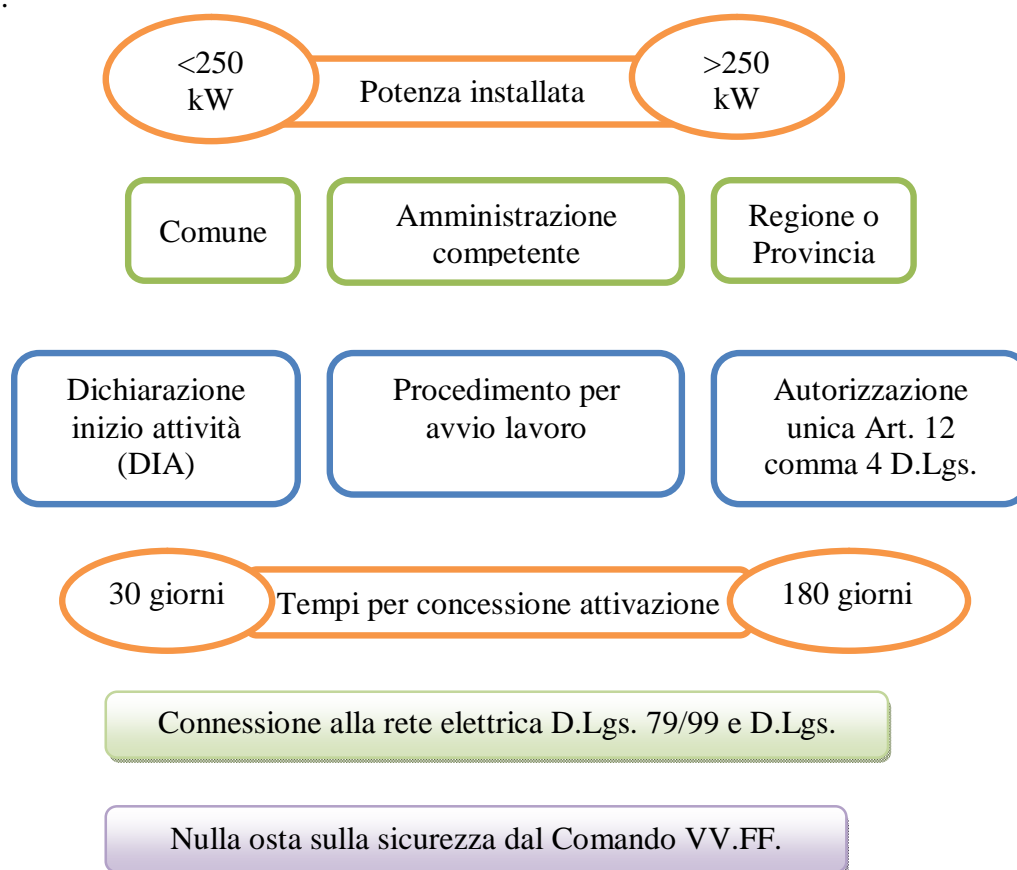


Figura A1 Iter autorizzativo di un impianto a biogas.

DICHIARAZIONE INIZIO ATTIVITA'

La finanziaria 2008 (Legge n. 244/07) ha introdotto importanti miglioramenti al decreto del 2003, con i quali viene data la possibilità di avviare impianti di piccola taglia (<250 kW) attraverso la

Dichiarazione di Inizio Attività (DIA), come si fa per le normali ristrutturazioni edili. L'art. 22 del Dpr 380/01 specifica che con la DIA possono essere realizzate opere non riconducibili ad attività edilizia libera o al permesso di costruire (art. 6 e 10 del DPR 380/01). E' pertanto richiesta la DIA per opere di manutenzione straordinaria, restauro conservativo, ristrutturazione edilizia e viene seguito il meccanismo del silenzio-assenso: se non si ricevono notizie dalla Pubblica Amministrazione competente entro 30 giorni dalla data di presentazione della dichiarazione, si intende concessa un'autorizzazione implicita alla esecuzione dei lavori.

La DIA va compilata allegando una relazione tecnica e il progetto di massima dell'impianto e va consegnata all'Ufficio Tecnico del Comune interessato. Per impianti installati in edifici o siti protetti da vicoli urbanistici, storici o paesaggistici, sono richiesti, in allegato alla DIA, i necessari permessi a livello territoriale come, ad esempio, il nulla osta paesaggistico o dell'Ente Parco; in questo caso le autorità locali indicano con precisione i vincoli e i relativi limiti realizzativi.

AUTORIZZAZIONE UNICA

L'art. 12 comma 4 del D.Lgs. 387/03 prevede un procedimento semplificato denominato "Autorizzazione Unica", regolamento a livello regionale o provinciale, in grado di accorciare i tempi e snellire l'iter autorizzativo per gli impianti a biogas superiori ai 250 kW.

I regolamenti regionali avrebbero dovuto basarsi sulle Linee guida nazionali per il procedimento finalizzato al rilascio dell'Autorizzazione Unica.

Ad oggi le Linee guida non sono ancora state pubblicate e molte Regioni hanno proceduto autonomamente, predisponendo regole diversificate per il rilascio dell'Autorizzazione.

Secondo l'art. 12 comma 7 del D.Lgs. 387/03, gli impianti alimentati esclusivamente da fonti rinnovabili possono essere ubicati anche in zone classificate "agricole" dai vigenti piani urbanistici e, pertanto, non è necessario adottare varianti di destinazione d'uso. L'Autorizzazione Unica costituisce, dove occorre, alternativa allo strumento urbanistico.

Oltre alla costruzione dell'impianto, sono soggetti ad Autorizzazione Unica anche gli interventi di modifica, potenziamento, rifacimento totale o parziale e riattivazione, come definiti dalla normativa vigente, nonché le opere connesse e le infrastrutture indispensabili alla costruzione e all'esercizio degli impianti stessi.

Entro 30 giorni dalla ricezione della documentazione viene convocata la Conferenza dei Servizi alla quale partecipano tutte le Amministrazioni interessate, durante la quale si confrontano e coordinano i molteplici interessi pubblici coinvolti nel procedimento univoco. L'Autorizzazione Unica, una volta rilasciata, costituisce titolo a costruire ed attivare l'impianto.

Nel caso in cui dovessero emergere dissensi tra i soggetti coinvolti, a decisione viene rimessa alla Giunta regionale; fa eccezione il caso in cui il dissenso venga espresso da un'amministrazione statale preposta alla tutela ambientale, paesaggistico-territoriale, o del patrimonio storico-artistico (ad esempio la Soprintendenza ai beni culturali). E' molto importante ricordare che l'Autorizzazione Unica non sostituisce la Valutazione di Impatto Ambientale (VIA), nei casi in cui essa è richiesta (Parte II del D.Lgs. 152/06).

Il termine massimo per la conclusione del procedimento non può essere superiore a 180 giorni.

CONNESSINE ALLA RETE ELETTRICA

Il rilascio dell'autorizzazione non conclude effettivamente la procedura, poiché ad esso, ed alla realizzazione dell'impianto, segue l'effettiva connessione alla rete elettrica. Per quanto concerne l'immissione dell'energia elettrica, la normativa principale è rappresentata dal D.Lgs. 79/99 e dal D.Lgs. 20/07. Il punto fondamentale dei riferimenti normativi è l'obbligo di connessione alla rete elettrica da parte del Gestore di rete e degli impianti alimentati da Fonti Energetiche Rinnovabili (FER), anche nel caso in cui la rete non sia tecnicamente in grado di ricevere l'energia prodotta, con sanzioni al Gestore di rete da parte dell'Autorità (AEEG) in caso di ritardata connessione.

L'iter autorizzativo può risultare dunque lungo e complesso. Spesso sono le aziende che progettano e realizzano gli impianti a occuparsi dell'espletamento delle necessarie pratiche autorizzative: questo servizio ha ovviamente un costo, ma affranca il proprietario dell'impianto dagli oneri derivanti dalla gestione diretta del percorso procedurale.

Solitamente non è noto agli utenti che, come stabilito dal testo Integrato delle Connessioni Attive, le imprese di distribuzione, in fase di elaborazione del preventivo per la connessione alla rete elettrica, sono tenute a fornire gratuitamente al richiedente tutte le informazioni sulla documentazione e gli adempimenti necessari all'ottenimento delle autorizzazioni relative alla costruzione e all'esercizio dell'impianto.

Nel momento in cui il richiedente accetta il preventivo per la connessione (entro i 45 giorni di validità dello stesso), deve indicare se intende seguire in proprio l'iter autorizzativo oppure se affidarlo, in toto o in parte all'impresa di distribuzione che realizza la connessione. In questo secondo caso, il richiedente è tenuto a riconoscere all'impresa di distribuzione un corrispettivo "determinato sulla base di condizioni trasparenti e non discriminatori (...)". I prezzi si possono trovare sulle guide per le connessioni redatte dalle diverse imprese di distribuzione.

SICUREZZA

Ultimo passo nell'iter autorizzativo è la valutazione sulla regolarità dell'impianto dal Comando dei Vigili del Fuoco (VV.FF); un eventuale parere negativo del Comando può infatti bloccare il rilascio dell'autorizzazione, senza che possa essere invocato il principio maggioritario e senza possibilità di rimettere la decisione all'Autorità politica.

Sarebbe opportuno presentare il progetto all'Amministrazione già munito del prescritto parere dei VV.FF. e della VIA, per evitare che questo venga esaminato da altri Enti in Conferenza dei servizi e che possa, successivamente, essere invalidato per mancanza di rispetto della normativa di sicurezza o ambientale.

INCENTIVI DELLA FILIERA AGRO-ENERGETICA

Il D.Lgs. 79/99, noto anche come Decreto Bersani, ha introdotto come incentivo delle fonti energetiche rinnovabili i Certificati Verdi (CV).

I Certificati Verdi sono titoli negoziabili che certificano l'energia prodotta nell'arco di un anno e vengono emessi dal Gestore dei Servizi Elettrici (GSE) su richiesta del produttore di energia da fonti rinnovabili. Il mercato di tali titoli è organizzato e gestito dal Gestore del Mercato Elettrico (GME).

Possono beneficiare dei Certificati Verdi gli impianti qualificati dal GSE come IAFR (Impianti Alimentati da Fonte Rinnovabile), secondo i criteri stabiliti dal Decreto 24/10/2005. La qualifica IAFR può essere contenuta da impianti entrati in funzione dopo l'1/4/99 a seguito di nuova costruzione, potenziamento, rifacimento o riattivazione di impianti esistenti, nonché da impianti di co-combustione che, già in esercizio prima dell'1/4/99, dopo tale data operano come centrali ibride. L'art. 11 del D.Lgs. 79/99 introduce inoltre l'obbligo, a partire dal 2002, da parte dei produttori e importatori di energia da fonti fossili di immettere in rete una quota di energia elettrica prodotta da impianti alimentati da fonti rinnovabili. Se i produttori non producono energia rinnovabile in quantità sufficiente, per rispettare l'obbligo possono in alternativa comprare i Certificati Verdi in una quantità pari alla quota rinnovabile non prodotta e consegnarli al GSE.

Inizialmente la quota rinnovabile obbligatoria era del 2% dell'energia elettrica totale prodotta o importata da fonte non rinnovabile nell'anno precedente; successivamente il D.Lgs. 387/03 ha introdotto per il periodo 2004-2006 un incremento annuale dello 0,35% della quota d'obbligo; la Finanziaria 2008 ha infine portato tale incremento a 0,75% annuale, per il periodo 2007-2012.

Dall'1/1/08 i Certificati Verdi vengono riconosciuti per ogni MWh di energia prodotta in un anno da fonti rinnovabili. I Certificati Verdi possono essere richiesti a consuntivo, sulla base dell'energia prodotta nell'anno precedente, oppure a preventivo.

Il D.Lgs. 387/03, inoltre, aveva previsto che la produzione di energia da fonti rinnovabili fosse incentivata per un periodo di 8 anni; tale durata è stata estesa, con il D.Lgs. 152/06, a 12 anni, e successivamente a 15 per i soli impianti entrati in esercizio dopo il 1° gennaio 2008. La validità di un Certificato Verde è pari a 3 anni.

Con le ultime Finanziarie è stata introdotta la possibilità, per gli impianti entrati in funzione dopo il 31/12/07, di optare per una "Tariffa fissa Onnicomprensiva", diversificata per fonte, in alternativa ai Certificati Verdi. Il massimo di potenza incentivabile attraverso tale tariffa è pari ad 1 MW, per tutte le fonti ad eccezione dell'eolico (200 kW).

Per gli impianti a biomasse o biogas alimentati attraverso una filiera corta, cioè con materia prima ottenuta entro un raggio di 70 km, la Legge n.222/07 stabilisce:

- in 15 anni la durata dei Certificati Verdi/Tariffa Onnicomprensiva;
- in 0,30 euro per kWh il valore della tariffa Onnicomprensiva;
- in 1,80 il coefficiente moltiplicativo per il conteggio dei Certificati Verdi (ogni MWh prodotto sono riconosciuti 1,8 Certificati Verdi).

Tuttavia, per l'entrata in vigore della legge era richiesto un decreto attuativo che a oggi non è ancora stato emesso.

A gennaio 2009, il Decreto Rinnovabili (DM 18/12/08) ha specificato che, nelle more del decreto attuativo, vengono applicati anche per la filiera corta il coefficiente e la tariffa previsti per le biomasse "generiche" (1,1 e 0,22 euro/kWh).

Su questo quadro è intervenuta la Legge n.99/09. Ai fini della tariffa Onnicomprensiva, il provvedimento elimina la categoria "Biomasse e biogas prodotti da attività agricola, allevamento e forestale da filiera corta", e le raggruppa in un'unica categoria base (biogas e biomasse) la cui tariffa viene portata da 0,22 a 0,28 euro/kWh.

Per quanto attiene i Certificati Verdi, il riconoscimento di un coefficiente pari a 1,8 per biomasse e biogas è ancora vincolato alla necessità di definire la filiera corta (figura A2), mentre per la categoria "Rifiuti biodegradabili e biomasse diverse" dalle precedenti vi è un innalzamento del coefficiente da 1,1 a 1,3.

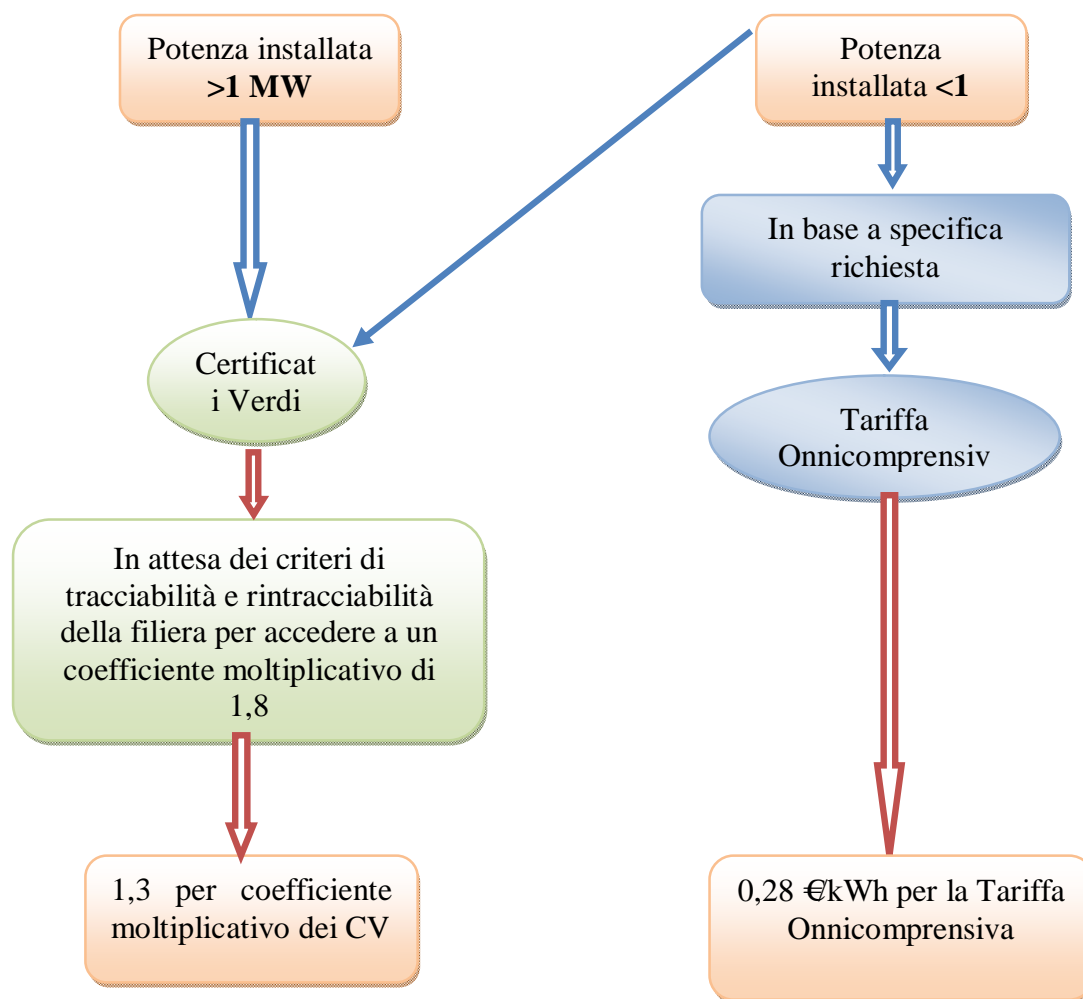


Figura A2 Incentivi possibili in base alla potenza di impianto

I Certificati Verdi possono trovare come acquirenti i produttori e gli importatori di energia da fonti fossili che devono rispettare la quota d'obbligo delle rinnovabili sulla produzione totale, oppure grossisti o commercianti che hanno un ruolo intermediario nello scambio, o, ancora essere commercializzati nella borsa informatica gestita dal GME.

Il prezzo dei Certificati Verdi si forma sul mercato in base alla legge della domanda e dell'offerta. Al GSE vengono attribuiti Certificati verdi sulla base dell'energia rinnovabile prodotta dagli impianti CIP 6/92 entrati in esercizio dopo il 1/4/99; attraverso la piattaforma del GME il GSE immette nel mercato tali certificati con un valore che costituisce il prezzo di riferimento per il mercato stesso. Il prezzo di riferimento è pari alla differenza tra 180 €/MWh e il valore medio annuo del prezzo dell'energia elettrica, registrato nell'anno precedente da parte dell'Autorità (AEEG).

La Finanziaria 2008, per gli impianti entrati in esercizio dopo il 31/12/08, ha posto il divieto di cumulo dei Certificati Verdi con altre forme di contributo o incentivazione locale, regionale,

nazionale o europea (nell'assetto precedente i Certificati erano cumulabili con qualsiasi altro incentivo pubblico) facendo un'eccezione per le biomasse da filiera agro-zootecnica, per le quali i Certificati Verdi sono cumulabili con altre forme di sostegno finanziario non eccedenti il 40% dei costi di investimento.

In particolare si fa riferimento alle Misure predisposte dalle singole Regioni nell'ambito dei Piani di Sviluppo Rurale (PSR); alle agevolazioni previste dai PSR regionali si può accedere facendo una domanda da indirizzare a soggetti incaricati dalla Regione stessa, successivamente all'emanazione di specifici bandi di gara.

Con la liberalizzazione del mercato dell'energia, i produttori di elettricità da fonti rinnovabili possono cedere energia in rete attraverso due modalità alternative:

- libero mercato
- ritiro dedicato.

Nella situazione di libero mercato, la vendita dell'energia viene realizzata nella Borsa Elettrica oppure tramite contratti bilaterali; in ogni caso, il produttore di energia entra direttamente in contatto con il mercato.

Il ritiro dedicato è un sistema di vendita indiretto: il GSE svolge il ruolo di intermediazione tra i produttori e sistema elettrico. A seconda della tipologia di fonte rinnovabile (programmabile o no) e della taglia dell'impianto si dovrà decidere a quale delle due modalità di vendita accedere.²

In alternativa o a completamento della vendita è possibile l'autoconsumo dell'energia prodotta.

AZIONI DI SVILUPPO

Dalla possibilità di trasformare le biomasse dedicate e di scarto in energia e in fertilizzanti, contribuendo a ridurre l'inquinamento, deriva l'utilità anche in Italia di:

- favorire la realizzazione di impianti di biogas negli allevamenti zootecnici. Particolarmente interessante è l'utilizzo del biogas per cogenerare energia elettrica ed energia termica. Degna di attenzione è anche la possibilità di digerire, assieme ai liquami zootecnici, le colture energetiche (in particolare mais e sorgo zuccherino) e i residui colturali, aumentando la resa energetica degli impianti;

² Gli impianti programmabili (biomasse) di potenza uguale o superiore a 10MWA sono obbligati a cedere l'energia prodotta sul libero mercato; gli impianti programmabili di taglia inferiore e gli impianti non programmabili (biogas) di qualsiasi taglia possono, su richiesta del produttore, accedere alla cessione di energia attraverso il meccanismo del "ritiro dedicato".

- potenziare e razionalizzare i digestori anaerobici dei fanghi derivanti dalla depurazione di acque reflue civili (presenti in tutti i grandi impianti di depurazione urbani), favorendo la codigestione anche di liquami zootecnici e scarti organici agroindustriali;
- attivare, viste le sollecitazioni che vengono dalla necessità di gestire crescenti quantità di frazioni organiche derivanti dalla raccolta differenziata dei rifiuti urbani, progetti dimostrativi di codigestione anaerobica di queste biomasse assieme ai liquami zootecnici e/o ai fanghi di depurazione;
- avviare, visto il crescente problema della collocazione degli scarti di macellazione e gli indirizzi contenuti nel regolamento CE 1774/02 recante norme sanitarie relative ai sottoprodotti di origine animale non destinati al consumo umano, la codigestione di liquami zootecnici, scarti di macellazione adeguatamente pretrattati ed altre biomasse;
- facilitare l'integrazione dei processi anaerobici e aerobici nel trattamento delle biomasse e dei rifiuti organici, sia nella costruzione di nuovi impianti che nel potenziamento di impianti già esistenti, quali, ad esempio, gli oltre 100 impianti di compostaggio di media e grossa taglia già operanti in pianura Padana nelle vicinanze dei siti di produzione di scarti organici agroindustriali e di effluenti zootecnici;
- favorire l'utilizzo del biogas, dopo purificazione a metano al 95-98% (l'anidride carbonica recuperata è a sua volta un gas tecnico richiesto dal mercato), per autotrazione e immissione nella rete di distribuzione del gas naturale; ciò dovrebbe essere incentivato in particolare nelle regioni padane dove la rete dei metanodotti è capillarmente diffusa ed è già esteso l'uso del metano per autotrazione.

PRODOTTI DELLA RICERCA

- 1) **“Molten Carbonate Fuel Cell fed with Biogas from Anaerobic Digestion: investigation of the fate of H₂S.”**, V.Cigolotti, E.Massi, R. Lo Presti, S.J. McPhail, A. Moreno, C. Paoletti, E. Simonetti, F. Zaza; Atti del Convegno del “17th European Biomass Conference & Exhibition from Research to Industry and Markets”, Amburgo, 29 giugno – 3 luglio 2009.
- 2) **“Sviluppo di sistemi alimentati con gas derivante da scarti e residui agricoli e zootecnici.”**, R. Ciccoli, E. Massi, C. Matano, A. Sprocati, C. Alisi, F. Tasso, C. Ubaldi, S. Chiavarini, P. Marconi; Report Ricerca Sistema Elettrico, Report RSE/2009/169, marzo 2009.
- 3) **“Energetic assessment of agricultural residues anaerobic digestion integrated with biogas utilization in fuel cells.”**, E. Massi, R. Ciccoli, V. Cigolotti, G. De Gioannis, C. Matano, S.J. McPhail, A. Moreno, A. Muntoni, A. Poletti, R. Pomi, A. Sprocati, F. Tasso; Venice 2010: “Third International Symposium on Energy from Biomass and waste”, 5-8 Novembre 2010, Venezia; ISBN 978-88-6265-008-3.
- 4) **“Anaerobic Codigestion of swine slurry and organic fraction of municipal solid waste: effects on hydrogen and methane production.”**, E. Massi, K. Andreocci, R. Ciccoli, A. Poletti, R. Pomi, A. Moreno, A. Ventura; Venice 2010: “Third International Symposium on Energy from Biomass and waste”, 5-8 Novembre 2010, Venezia; ISBN 978-88-6265-008-3.
- 5) **“Digestione anaerobica di reflui suinicoli: integrazione tra aspetti ingegneristici, chimici e microbiologici.”**, E. Massi, C. Matano, C. Alisi, R. Ciccoli, A. Poletti, R. Pomi, A. Sprocati, A. Moreno; sessione italiana del Venice 2010: “Third International Symposium on Energy from Biomass and waste”, 5-8 Novembre 2010, Venezia; ISBN 978-88-6265-008-3.
- 6) **“Molten Carbonate Fuel Cell fed with Biogas: combating H₂S.”**, R. Ciccoli, V. Cigolotti, R. Lo Presti, E. Massi, S.J. Mc Phail, G. Monteleone, A. Moreno, V. Naticchioni, C. Paoletti, E. Simonetti, F. Zaza; pubblicato su **“Waste Management”**, n.° 30 (2010); p. 1018-1024, ISSN: 0956-053X, doi: 10.1016/j.wasman.2010.02.022 (I.F.: 2,43).
- 7) **“Study of microbial community dynamics in an anaerobic digestion process intended to produce biogas suitable for feeding a molten carbonate fuel cell (MCFC) system.”**, C. Alisi, C. Matano, F. Tasso, E. Massi, R. Ciccoli, A. Sprocati; Book of Abstract IBS 2010.
- 8) **“Sviluppo di sistemi alimentati con gas derivante da scarti e residui agricoli e zootecnici 2.”**, A. Moreno, E. Massi; Report Ricerca Sistema Elettrico, Report RdS/2010/x, ottobre 2010 (disponibile on line sul sito www.enea.it).
- 9) Autrice del capitolo “Anaerobic Digestion” nel libro “Fuel Cell in the Waste to Energy chain” Ed. Springer (submitted).