



Università
Ca' Foscari
Venezia

Corso di Laurea magistrale
(ordinamento ex D.M. 270/2004)
in Scienze Ambientali

Tesi di Laurea

—

Ca' Foscari
Dorsoduro 3246
30123 Venezia

Produzione di idrogeno e metano da codigestione WAS-OFMSW: una nuova prospettiva nell'integrazione dei cicli di trattamento acque e rifiuti

Relatore

Ch. Prof. Paolo Pavan

Correlatore

Dott. David Bolzonella

Laureanda

Sabrina Faggian

Matricola 805352

Anno Accademico
2013/2014

*Ai miei genitori, a mia nonna Giovanna
e a Oss.*

Sommario

Abstract	5
1. INTRODUZIONE	6
2. CODIGESTIONE ANAEROBICA	9
2.1 SUBSTRATI	9
2.1.1 <i>OFMSW (organic fraction municipal solid waste)</i>	9
2.1.2 <i>FANGHI ATTIVI</i>	11
2.2 IL PROCESSO DI DIGESTIONE ANAEROBICA	15
2.3 PARAMETRI DI PROCESSO	21
2.3.1 <i>PARAMETRI DI GESTIONE DEL REATTORE</i>	21
2.3.2 <i>PARAMETRI STABILITÀ DEL PROCESSO</i>	22
2.4 PROCESSO DI DIGESTIONE ANAEROBICA A FASI SEPARATE PER LA PRODUZIONE DI BIOHYTANE.....	25
2.4.1 <i>DARK FERMENTATION (prima fase)</i>	27
2.4.2 <i>DIGESTIONE ANAEROBICA (seconda fase)</i>	33
2.4.3 <i>BIOHYTANE</i>	34
2.5 <i>CHP – Combined Heat and Power</i>	35
2.6 L'INTEGRAZIONE CON LA LINEA ACQUE: RUOLO DEL FERMENTATO NEI SISTEMI BNR	40
2.7 STATO DELL'ARTE	46
2.8 OBIETTIVI DELLA SPERIMENTAZIONE.....	51
3 MATERIALI E METODI	53
3.1 INOCULO	53
3.2 SUBSTRATI	54
3.3 REATTORI UTILIZZATI e ALIMENTAZIONE	58
3.4 CONDIZIONI OPERATIVE	60
3.5 METODI ANALITICI e PIANO DI MONITORAGGIO	61
3.5.1 <i>METODI ANALITICI</i>	61
3.5.2 <i>PIANO DI MONITORAGGIO</i>	64
4 RISULTATI E DISCUSSIONE	65
4.1 RUN 1	65
4.2 RUN 2	69
4.3 RUN 3	82

4.4 RUN 4	85
5 CONCLUSIONI	89
GLOSSARIO.....	92
BIBLIOGRAFIA	93

Abstract

The integration of wastewater and organic waste treatment cycles is a topic of great interest, thanks to a lot of potentialities which it can have: the treatment of two organic substrata, the waste activated sludge (WAS) and the organic fraction municipal solid waste (OFMSW), in the same plant allows to take advantage of the synergies which develop in a codigestion system and at the same time to supply a precious support in the wastewater treatment. So far the studies about this integrated approach have focused on the production of biogases through the anaerobic codigestion WAS-OFMSW and on the production of volatile fatty acids (VFA), from the fermentation of organic waste, as a source of external carbon in support of the processes of the biological removal of nutrients.

From the integration of wastewater and organic waste treatment cycles, this experimentation wants to foster the biological production of hydrogen and methane in the WWTP, through the process of anaerobic codigestion of WAS and OFMSW, in two distinct phases (fermentation and anaerobic digestion). The produced hydrogen can be added to the biogas allowing a better efficiency of combustion and consequently reducing the emissions of pollutants in the atmosphere.

In this context and with this work, we wanted to look into the feasibility of the above-mentioned process also with reference to the production of a fermented which has some features suitable to its use as a source of external carbon, with a constant ratio WAS-OFMSW, which is inferred from the production for population equivalent.

During the experimentation two reactors CSTR in pilot-scale were used, both operating in thermophilic conditions. In order to establish the best operational conditions, 4 attempts were carried out, identified by different hydraulic retention times (HRT) and organic loading rates (OLR).

From the study it emerged that the best condition is characterized by a HRT of 2.3d and an average OLR of $17 \text{ Kg}_{\text{TVS}}/\text{m}^3\text{d}$, with an average GPR of $1.60 \text{ Nm}^3/\text{Nm}^3\text{d}$ and an average SGP of $0.5 \text{ Nm}^3/\text{Kg}_{\text{TVS}}$.

1. INTRODUZIONE

La rapida crescita demografica mondiale e l'intensiva urbanizzazione alle quali stiamo assistendo da diversi anni, comportano l'inevitabile aumento della produzione di rifiuti e della richiesta di energia.

Risulta ormai impossibile non porsi delle domande su come gestire questi flussi e, soprattutto, se è possibile ricavarne dei vantaggi: se da un lato è ad oggi evidente la problematica della gestione dei rifiuti, dall'altro è necessario pensare anche a modi efficaci e semplici per produrre energia da fonti rinnovabili. Questo permetterebbe di far fronte alle sempre maggiori richieste di energia evitando di impoverire, senza possibilità di recupero, tutte le fonti fossili. Poter ottenere energia da matrici considerate prive di valore economico, quali sono i rifiuti, è quindi una sfida che dobbiamo affrontare.

Negli ultimi decenni la comunità internazionale, scientifica e non, ha dimostrato grande interesse verso le fonti di energia rinnovabile: la biomassa è sicuramente quella più promettente ed anche la più lungamente studiata. Alle biomasse appartengono i rifiuti organici e le acque reflue (ma anche residui agricoli ed industriali, colture energetiche, ecc..).

La frazione organica del rifiuto solido urbano (OFMSW – *organic fraction municipal solid waste*), i fanghi attivi provenienti dalla depurazione di acque reflue civili (WAS – *waste activated sludge*), il loro utilizzo e trattamento, la loro resa energetica ed il loro riuso saranno l'oggetto di questa tesi.

In Veneto, come indicato dall'Osservatorio Regionale Rifiuti di ARPAV, la produzione totale di rifiuti urbani nell'anno 2013 è stata di circa 2.213 milioni di tonnellate: il 36.4% è costituito da rifiuto urbano residuo (RUR) ed il restante 63.6% è invece rappresentato dalla raccolta differenziata e in particolare da un 30% di *frazione organica* (OFMSW e verde-sfalci-ramaglie). Se si considera la sola raccolta differenziata, la frazione di OFMSW (CER200208) è pari al 26.4%: circa 75kg/(abitante anno).

I flussi di *fango da depurazione di acque reflue* non sono meno importanti: nel 2004 la produzione di fanghi di depurazione delle acque reflue urbane sull'intero territorio della regione Veneto è stata di circa 301,705 tonnellate (ARPAV, *Tavolo tecnico Interagenziale2006*). Appare quindi evidente la necessità di individuare ed implementare il miglior processo per il trattamento di questi flussi di massa al fine di ottenere un prodotto stabilizzato unitamente al recupero di energia: la *codigestione anaerobica*.

Il processo di digestione anaerobica è ormai un processo ampiamente studiato ed implementato in numerosi impianti di trattamento rifiuti e di depurazione acque reflue. Attraverso questo processo biologico, che avviene in assenza di ossigeno, la sostanza organica viene degradata grazie all'azione di diversi gruppi microbici interagenti tra loro: batteri idrolitici, acidificanti e metanigeni. Partendo da substrati eterogenei e complessi costituiti da proteine, grassi e carboidrati, è così possibile ottenere sostanze via via più semplici come zuccheri e amminoacidi fino ad arrivare al prodotto finale che è il biogas.

Con il termine di codigestione anaerobica si intende, di conseguenza, la contemporanea digestione anaerobica di due o più substrati organici (Sosnowski et al., 2008), nello specifico OFMSW e fanghi di depurazione. Il ricorso alla codigestione OFMSW-WAS si sta rapidamente affermando in tutta Europa grazie ai numerosi vantaggi da un punto di vista ambientale ma anche economico.

In un'ottica di integrazione dei cicli di trattamento acque e rifiuti, la frazione organica dei RSU, raccolta separatamente, può venir trattata negli impianti di depurazione acque reflue (WWTP) dove viene addizionata al fango proveniente dalla linea acque, ed entrambi i substrati vengono sottoposti al processo di digestione anaerobica.

Numerosi studi (Astals, 2014; Bolzonella et al., 2005; Battistoni et al., 2005) hanno evidenziato come la codigestione di più substrati organici permetta di ottenere numerosi vantaggi, inoltre la realizzazione di cicli integrati per il trattamento acque reflue – rifiuti consente di sfruttare al meglio le sinergie che si sviluppano tra i due substrati.

Innanzitutto il trattamento simultaneo WAS-OFMSW permette di bilanciare il rapporto tra nutrienti: in linea generale i fanghi di depurazione sono caratterizzati da bassi rapporti carbonio/azoto (COD/TKN circa 11) (Metcalf & Eddy, 2006) equindi possono colmare la possibile mancanza nella frazione umida dei RSU; viceversa l'elevato grado di biodegradabilità che caratterizza la OFMSW (COD/TKN circa 35) potrà fornire un contributo addizionale di carbonio prontamente convertibile in biogas. Altri studi (Pavan et al., 2000; Bolzonella et al., 2005) hanno inoltre evidenziato come il trattamento congiunto di fanghi e OFMSW migliori le rese di produzione di biogas, produzione che può anche tradursi in una maggiore quantità di energia termica ed elettrica grazie all'utilizzo di impianti di cogenerazione (CHP, *combined heat and power*).

L'implementazione di un processo a fasi separate, inoltre, apre la possibilità di produrre idrogeno e metano, per formare un biogas di seconda generazione: il BioHythane.

Il BioHythane potrà essere impiegato nell'autotrazione (ma previo opportuni trattamenti di purificazione) e, soprattutto, nella produzione di energia termica ed elettrica via cogenerazione,

consentendo simultaneamente una migliore resa in termini di energia prodotta (maggiore combustibilità) ed una riduzione delle emissioni di gas inquinanti (GHG) in atmosfera.

È importante ricordare, come il processo di codigestione possa essere agevolmente implementato negli impianti di trattamento acque (WWTP) esistenti, allo scopo di migliorare le performance del digestore già presente (linea fanghi), ma anche per ottimizzare i processi di rimozione dei nutrienti (linea acque). Il fermentato, prodotto grazie al processo a fasi separate, costituisce, infatti, una preziosa fonte di carbonio esterno che potrà essere impiegata come supporto alle fasi di denitrificazione e defosfatazione biologica, ottenendo così aumenti fino al 500% delle rese cinetiche generalmente raggiungibili (Gottardo et al., 2014).

Concludendo, possiamo affermare che la codigestione WAS-OFMSW, nell'ambito di un approccio integrato tra i cicli di trattamento acque e rifiuti, consente di sfruttare al meglio le potenzialità di un processo già ampiamente sperimentato ed implementato qual è la digestione anaerobica. La possibilità di realizzare una digestione anaerobica a fasi separate permette, inoltre, da un lato la possibilità di produrre un biogas energeticamente migliore e con minor impatto ambientale, dall'altro di migliorare la capacità di rimozione dei nutrienti della linea acque presso i WWTP.

La presente sperimentazione si propone come obiettivo la verifica della fattibilità del processo di codigestione anaerobica di OFMSW e WAS ottimizzato alla produzione di BioHythane, processo che troverebbe la sua miglior collocazione all'interno di un impianto di trattamento acque, realizzando così una completa integrazione dei cicli di trattamento acque reflue e rifiuti (fig.1.1).

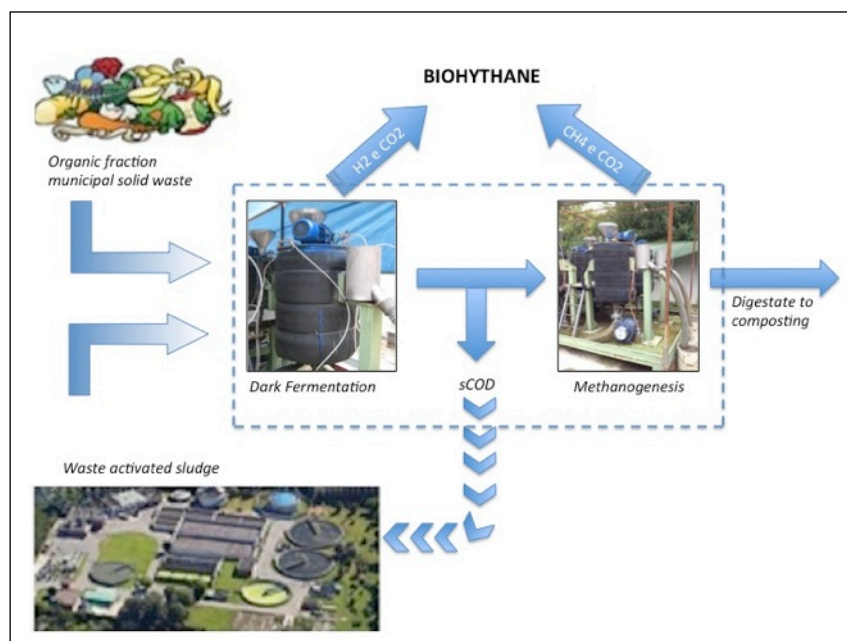


Figura 1.1: Schema riassuntivo del processo

2. CODIGESTIONE ANAEROBICA

Lo smaltimento dei fanghi di depurazione è un problema sempre più rilevante sia per i flussi di massa in gioco, sia per i costi economici che ne derivano. Il processo di digestione anaerobica rappresenta un valido strumento risolutivo: consente di stabilizzare i fanghi, di ridurre la quantità da inviare a smaltimento e permette anche un recupero energetico grazie all'utilizzo del biogas prodotto. Il biogas ottenuto potrà, infatti, essere convertito in calore (necessario al processo) ed energia elettrica attraverso impianti di cogenerazione (CHP), facendo fronte alle richieste dell'intero processo e dell'impianto di depurazione.

I fanghi attivi (WAS), tuttavia, mostrano una modesta resa energetica (250-350 m³ biogas/tVS) e quindi basso potenziale di biometanizzazione, da qui nasce, già negli anni '80 (Cecchi et al., 1986), l'idea di ricorrere alla codigestione anaerobica dei fanghi di depurazione con svariate tipologie di matrici di scarto (biowaste) come, ad esempio, la frazione organica dei rifiuti solidi urbani (OFMSW).

Il ricorso alla codigestione WAS-OFMSW permette quindi di implementare, contemporaneamente e presso la medesima piattaforma (WWTP), il miglior trattamento biologico per la frazione umida dei RSU e per i fanghi di depurazione ottenendo anche una maggior produzione di biogas che, ovviamente, si tradurrà in un miglioramento dei bilanci energetici dell'intero impianto.

2.1 SUBSTRATI

Le matrici organiche che possono essere sottoposte a codigestione anaerobica sono molteplici, tra tutte la frazione organica dei rifiuti urbani ed i fanghi attivi sono sicuramente quelle maggiormente impiegate. Di seguito vengono brevemente descritte le caratteristiche generali di questi substrati (*feed*).

2.1.1 OFMSW (*organic fraction municipal solid waste*)

Il rendimento in termini di biogas ed energia ottenibile dal processo di codigestione anaerobica è assai variabile e dipende in larga parte dalla qualità del rifiuto organico conferito all'impianto: appare evidente, quindi, come la strategia di raccolta del rifiuto debba essere considerata come parte integrante del processo di trattamento, permettendo di ottenere un substrato più adatto ai trattamenti biologici. La matrice organica associata ai processi biologici in generale è la FORSU (frazione organica del rifiuto solido urbano o OFMSW).

La frazione organica del rifiuto solido urbano è definita dal D.Lgs 152 del 2006 come il rifiuto organico putrescibile ad alto tenore di umidità, proveniente da raccolta differenziata o selezione o trattamento dei rifiuti urbani.

La raccolta differenziata viene a tutti gli effetti, considerata il primo pretrattamento a cui sottoporre il rifiuto: al fine di ottenere le migliori rese in digestione anaerobica è opportuno selezionare il più possibile il flusso organico da inviare a digestione, cercando quindi di limitare tutte quelle frazioni che vengono definite indesiderate come plastiche, metalli ed inerti (tab.2.1).

In generale, la filiera di selezione dedicata alla frazione organica putrescibile da raccolta differenziata (fig. 2.1), è composta da trituttore primario, macchine rompiscacchi, uno o più deferrizzatori per eliminare eventuali componenti ferromagnetici, da un separatore a secco o a umido (ad es. vagliorotante o idropulper) per l'eliminazione di plastiche ed inerti, da un trituttore secondario a lame.

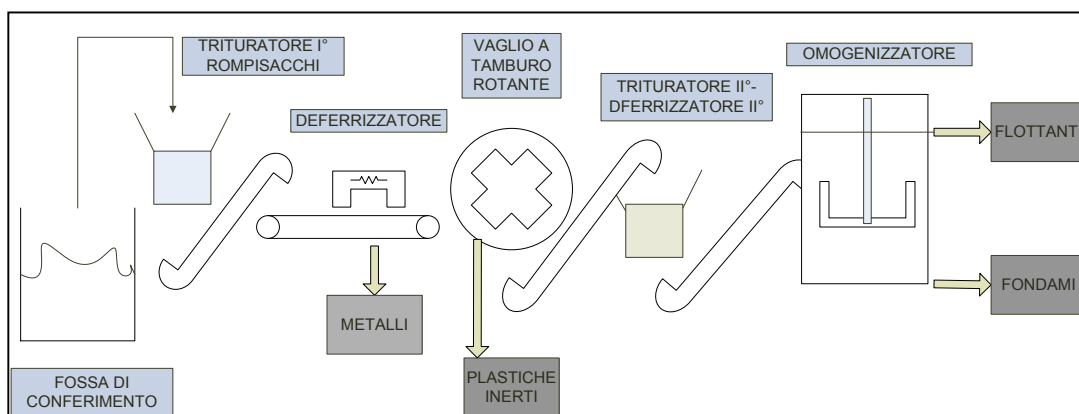


Figura 2.1: Schema a blocchi della linea di selezione dell'impianto di Treviso

Come riportato nel Libro Verde 2008, il trattamento biologico di digestione anaerobica (ma anche il compostaggio) può essere classificato come riciclaggio considerando che il digestato (od il compost), potrà essere utilizzato come ammendante sul terreno. Il digestato può altresì, essere sottoposto a compostaggio ed infine utilizzato come compost, migliorando così il recupero complessivo di risorse dai rifiuti (Libro Verde, 2008).

Inoltre, attraverso la digestione anaerobica si avrà anche produzione di energia (biogas) e, perciò, essa dev'essere considerata una forma di recupero di energia. Il biogas prodotto può ridurre, in maniera significativa, le emissioni di gas serra (Libro Verde, 2008), soprattutto se utilizzato come biocarburante o se immesso direttamente nella rete di distribuzione del gas.

Composizione della OFMSW in entrata al WWTP di Treviso		
Classe	% peso umido	% peso secco
Frutta e Verdura	38 – 46	30-38
Altro rifiuto di cucina	13 – 16	12-19
Carta e Cartone	13 – 18	15-19
Plastiche	5 – 10	7-14
Inerti	3 – 9	14-19
Materiale Non Classificato	10 – 20	13-25

Tabella 2.1: Composizione merceologica OFMSW in entrata al WWTP di Treviso (Cavinato et al., 2012)

Le caratteristiche specifiche della OFMSW utilizzata durante la presente sperimentazione, emerse dalle analisi effettuate, verranno descritte dettagliatamente nel capitolo relativo ai materiali e metodi.

2.1.2 FANGHI ATTIVI

I processi fisici, chimici e biologici attuati presso gli impianti di depurazione acque reflue civili producono, come sottoprodotto, fanghi (Apples et al., 2008). L'origine dei fanghi prodotti in un impianto di trattamento è funzione del tipo di impianto e dei processi di trattamento che vengono adottati (Metcalf & Eddy, 2006).

Negli impianti di trattamento convenzionali, la linea acque prevede in testa impianto una serie di pretrattamenti, che hanno lo scopo di eliminare dal refluo in ingresso le sostanze più grossolane e che potrebbero danneggiare o intasare i sistemi di trattamento successivi. Solitamente, si tratta di operazioni unitarie fisiche: grigliatura, dissabbiatura, disoleatura e degrassatura. Spesso sono presenti anche delle vasche di equalizzazione per smorzare le punte di portata positive o negative, che potrebbero compromettere le rese dei processi a valle dei pretrattamenti. Successivamente, può essere presente un sedimentatore primario, che rimuove circa il 50-60% dei solidi sospesi e circa il 30-40% del carbonio presente (come BOD) e dal quale si otterrà un fango primario costituito principalmente da acqua (97-99%) e caratterizzato da un contenuto elevato di materia organica altamente putrescibile (Apples et al., 2008).

A valle della sezione di pretrattamenti, inizia uno step biologico: i solidi sospesi rimanenti ed il BOD vengono rimossi grazie all'azione di comunità microbiche aerobiche. Nel tempo, dagli anni '50 ad oggi, l'evoluzione tecnologica ed ingegneristica dei trattamenti per acque reflue, ha permesso che attualmente sia possibile rimuovere e/o abbattere simultaneamente, non solo il

carico organico, ma anche azoto e fosforo, grazie ad idonee configurazioni di processo (di cui si discuterà successivamente nel paragrafo su BNR). A valle del trattamento biologico sarà presente un sedimentatore secondario, nel quale avverrà la separazione tra l'effluente (surnatante) ed il fango che invece si depositerà sul fondo. Questo fango attivo sarà composto principalmente di acqua (98-99%) e potrà venir in parte ricircolato in vasca biologica, al fine di mantenere un'adeguata concentrazione di biomassa attiva, mentre il restante sarà inviato in linea fanghi per i successivi trattamenti di ispessimento e stabilizzazione.

In tabella 2.2 sono riassunte le caratteristiche medie, da letteratura, dei fanghi, distinguendo fanghi primari non trattati, fanghi primari digeriti e fanghi attivi non trattati.

		Metcalf & Eddy, 2006				
		Fanghi primari non trattati		Fanghi primari digeriti		Fanghi attivi non trattati
Parametri	Unità	Intervallo	Media	Intervallo	Media	Intervallo
TS	%	5-9	6	2-9	4	0.8-1.2
TVS/TS	%	60-80	65	30-60	40	59-88
pH		5.0-8.0	6.0	6.5-7.5	7.0	6.5-8.0
Alcanilità	mgCaCO ₃ /l	500-1500	600	2500-3500	3000	580-1100
N	% dei TS	1.5-4	2.5	1.6-3.0	3.0	2.4-5.0
P-P2O5	% dei TS	0.8-2.8	1.6	1.5-4.0	2.5	2.8-11
Proteine	% dei TS	20-30	25	15-20	18	32-41
Cellulosa	% dei TS	8-15	10	8-15	10	

Tabella 2.2: Caratteristiche medie dei fanghi non trattati e digeriti

I fanghi provenienti dalla linea acque devono essere sottoposti a trattamenti al fine di ridurre i volumi, migliorarne le caratteristiche ed abbattere la carica patogena. La scelta del trattamento a cui sottoporre la matrice, dipende principalmente dalle caratteristiche del fango stesso, che saranno diverse in funzione del tipo di processo a monte, dal tempo trascorso dalla sua produzione e da eventuali trattamenti già subiti (Metcalf & Eddy, 2006). In figura 2.2, è rappresentato uno schema di processo con le relative operazioni unitarie di trattamento del fango.

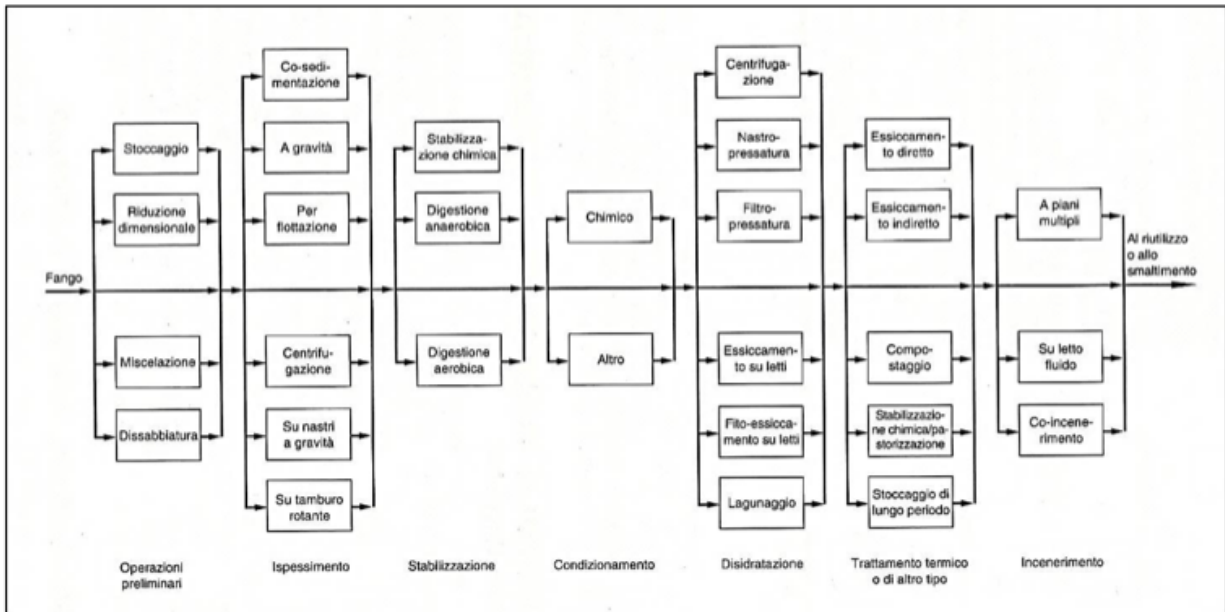


Figura 2.2: Schema generale di processo per il trattamento dei fanghi di depurazione (fonte: Metcalf & Eddy, 2006)

Qualunque sia il trattamento applicato, la matrice risultante dovrà, in ogni caso, soddisfare i requisiti imposti dalla normativa di settore (Apples et al., 2008). In Italia il riferimento normativo è rappresentato dal D.Lgs. 152 del 2006, che ha recepito la direttiva 91/271/CEE.

Prima delle fasi di stabilizzazione del fango, è solito il ricorso ad una fase di ispessimento al fine di incrementare il contenuto in solidi del fango (Metcalf & Eddy, 2006). Lo scopo di un ispessitore è dunque, quello di ridurre il tenore d'acqua del fango, in questo modo il medesimo carico di massa in termini di secco (Lts) potrà essere movimentato con una portata minore ($Lts = portata * concentrazione solidi$). Questa fase è molto importante, infatti, una minore portata consente di lavorare con una minor volumetria delle operazioni unitarie a valle, soprattutto se si lavora con reattori del tipo CSTR senza ricircolo (quindi sulla base di un $HRT = SRT$). Ad esempio, un fango attivo in uscita da un processo biologico a biomassa sospesa, generalmente, è caratterizzato da un tenore in secco dello 0.8%, dopo ispessimento può raggiungere una concentrazione di solidi pari al 4%: in questo modo si è raggiunta una riduzione della portata volumetrica iniziale del fango pari a cinque volte (Metcalf & Eddy, 2006). Altro vantaggio ottenibile da una riduzione dei volumi di fango è legato alla quantità di calore da fornire ai digestori a valle, oppure alla quantità di combustibile che sarà richiesta nei processi di essiccamento termico o incenerimento. È doveroso infine ricordare, che in un WWTP lo smaltimento dei fanghi rappresenta fino al 50% dei costi operativi (Apples et al., 2008): ridurre i volumi da smaltire rappresenta quindi un obiettivo sensibile anche sotto il punto di vista economico.

I fanghi vengono poi sottoposti a stabilizzazione. Questo processo ha come obiettivi finali la riduzione del contenuto di agenti patogeni, l'eliminazione degli odori sgradevoli e la riduzione e/o eliminazione di eventuali fenomeni putrefattivi (Metcalf & Eddy, 2006). La stabilizzazione consente anche, una ulteriore riduzione dei volumi ed un miglioramento nelle caratteristiche di disidratabilità del fango (Metcalf & Eddy, 2006).

La proliferazione di agenti patogeni e fenomeni putrefattivi s'innescano quando le comunità microbiche presenti all'interno del fango trovano condizioni ambientali idonee. Di conseguenza i sistemi adottati per eliminare tali dinamiche consistono essenzialmente in processi biologici volti alla riduzione del contenuto di sostanza organica ed, eventualmente, nell'aggiunta di agenti chimici per instaurare condizioni sfavorevoli alla sopravvivenza dei microrganismi stessi (Metcalf & Eddy, 2006).

I principali processi di stabilizzazione sono (Metcalf & Eddy, 2006):

- *stabilizzazione chimica*: aggiunta di agenti alcalini per inibire le reazioni biologiche (ad es. aggiunta di calce) limitando, di conseguenza, l'instaurarsi di fenomeni putrefattivi. L'elevato pH ottenuto contribuisce inoltre all'inattivazione di virus e batteri;
- *digestione anaerobica*: consiste nella progressiva degradazione biologica della materia organica ed inorganica (principalmente solfati) in assenza di ossigeno. I prodotti finali saranno principalmente CH_4 e CO_2 , quindi attraverso un efficace controllo del processo è possibile anche un recupero energetico mediante combustione del biogas prodotto. La digestione anaerobica dei fanghi rappresenta, ancora oggi, il processo maggiormente implementato negli impianti di depurazione acque reflue;
- *digestione aerobica*: è un processo concettualmente analogo alla digestione anaerobica ma avviene in presenza di ossigeno e/o aria. Viene generalmente condotta in reattori aperti, di conseguenza il controllo del processo presenta minori difficoltà rispetto a quello anaerobico. D'altro canto, il processo di digestione aerobica presenta una serie di svantaggi, tra cui elevati consumi energetici legati al rifornimento di ossigeno, scarse caratteristiche di disidratabilità dei fanghi biologici digeriti e nessuna possibilità di recupero energetico.
- *compostaggio*: è un processo bioossidativo prevalentemente aerobico, esotermico, in conseguenza del quale la sostanza organica biodegradabile viene convertita in prodotti finali stabili. I fanghi compostati correttamente, risultano privi di odore e presentano caratteristiche simili all'humus.

A valle del processo di stabilizzazione, può essere previsto un condizionamento del fango per migliorarne la disidratabilità (condizionamento chimico, trattamento termico, applicazione cicli gelo/disgelo) (Metcalf & Eddy, 2006).

L'operazione unitaria successiva sarà la disidratazione del fango, al fine di ridurre ulteriormente il volume, abbassando di conseguenza i relativi costi di trasporto e smaltimento. Il processo di disidratazione consente anche di migliorare la manipolazione dei fanghi (i fanghi disidratati sono palabili) e di ottenere un incremento del potere calorifico a monte dell'eventuale incenerimento.

Tra gli obiettivi di questa sperimentazione, c'è lo studio dell'effettiva fattibilità del processo di codigestione anaerobica OFMSW-WAS soprattutto in un'ottica di implementazione in piena scala in un WWTP. A questo scopo, come si vedrà più dettagliatamente nel capitolo materiali e metodi, si è deciso di lavorare con proporzioni reali tra i due substrati, facendo riferimento a quelle che sono le produzioni specifiche stimate: OFMSW $300\text{g}_{\text{wet}}/(\text{AEd})$ (Battistoni et al., 2005) e WAS $60\text{g}_{\text{dry}}/(\text{AEd})$ (Metcalf & Eddy, 2006).

2.2 IL PROCESSO DI DIGESTIONE ANAEROBICA

La digestione anaerobica è un processo biochimico mediante il quale la sostanza organica viene degradata in condizioni di anaerobiosi, cioè in assenza di ossigeno molecolare o legato ad altri elementi (come ad esempio l'azoto nitrico), con formazione di diversi prodotti, il più abbondante dei quali è il biogas (Cecchi et al., 2005).

Questo processo sfrutta le capacità naturali di diversi gruppi microbici di degradare composti organici, per ottenere una riduzione nei volumi di rifiuti e contemporaneamente una produzione di energia. Il risultato dell'attività delle diverse comunità microbiche presenti nel substrato (*feed*) sarà quindi la stabilizzazione della materia organica putrescibile e la produzione di biogas costituito principalmente da metano e biossido di carbonio (circa 60% CH_4 e 40% CO_2).

Il processo avviene in condizioni strettamente controllate al fine di ottimizzare l'attività e le cinetiche dei diversi gruppi microbici, che convertono i substrati organici complessi in biogas, attraverso la realizzazione di una catena trofica anerobica (Cecchi et al., 2005). Batteri idrolitici, batteri acidificanti e batteri metanigeni interagiscono tra loro lavorando in stretta simbiosi: il prodotto metabolico di un gruppo microbico sarà il substrato necessario all'attività di quello successivo.

L'intero processo biodegradativo può quindi, essere descritto come il risultato di quattro fasi: idrolisi, acidogenesi, acetogenesi e metanogenesi (fig. 2.3).

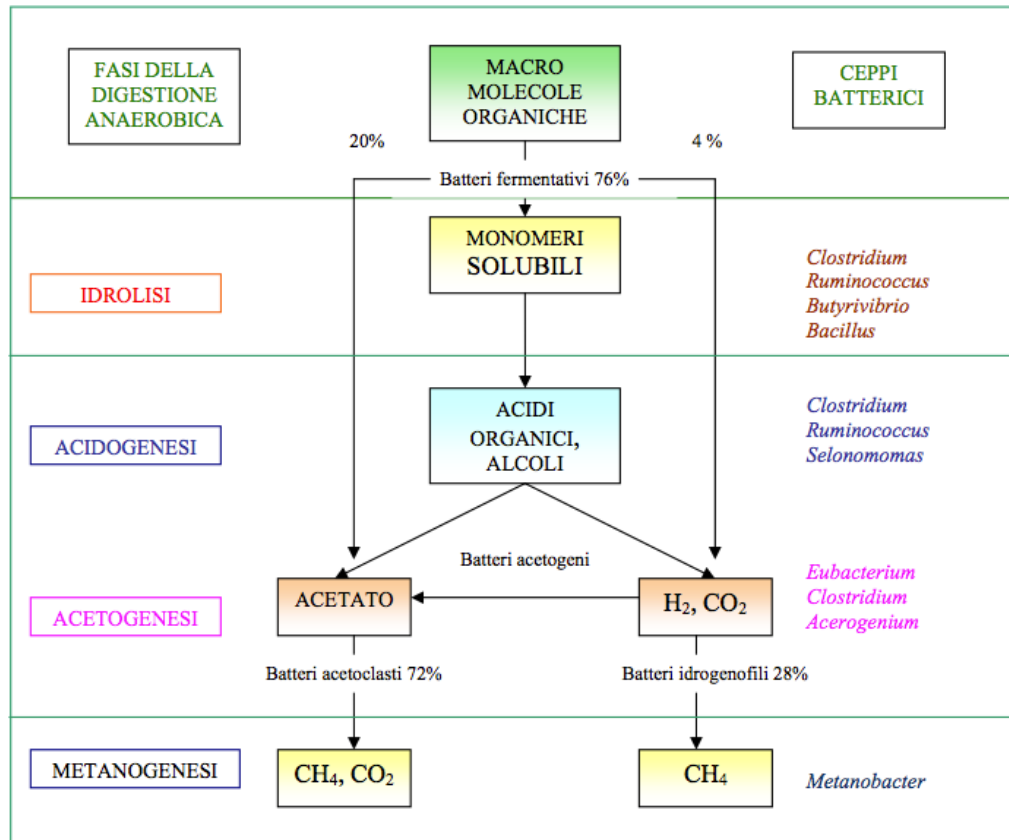


Figura 2.3: Schema delle fasi della digestione anaerobica

Nella **fase idrolitica** diversi gruppi batterici degradano substrati organici complessi, particolati o solubili (Cecchi et al., 2005), come proteine, grassi e carboidrati. L'azione di questi microrganismi porterà alla formazione di composti più semplici quali aminoacidi, acidi grassi e monosaccaridi. I microrganismi idrolizzanti possono svolgere la loro azione colonizzando il materiale particolato, oppure sintetizzando enzimi extracellulari in grado di scindere le molecole organiche complesse (Cecchi et al., 2005 – Sanders et al., 1999), arrivando alla produzione di oligomeri e monomeri, resi disponibili per il trasporto all'interno delle cellule di microrganismi fermentanti acidogenici.

I microrganismi acidogenici sono i protagonisti della seconda fase, nota come **fase acidogenica**. In questa fase avviene l'ossidazione dei substrati organici semplici a piruvato, che verrà poi trasformato in acidi grassi volatili (VFA), in particolare acidi a catena corta (SCFA) come il propionato ed il butirato, alcoli e chetoni (Cecchi et al., 2005). Si osserva, inoltre, anche

produzione di ammonio come sottoprodotto della fermentazione degli aminoacidi. I prodotti di questa fase costituiranno i substrati per quella successiva di acetogenesi.

Durante la fase acidogenica si avrà anche produzione di diossido di carbonio ed idrogeno molecolare (Valdez – Vazquez et al., 2009).

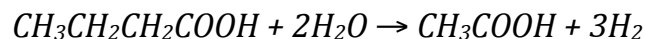
La terza fase è definita **acetogenesi**: gli acidi grassi formati durante la fase acidogenica vengono convertiti in acido acetico, acido formico, CO₂ e H₂ (Cecchi et al., 2005).

I batteri fermentanti acetogenici sfruttano due meccanismi per produrre acido acetico:

a) *omoacetogenesi*: attraverso la via di Wood-Ljungdahl (forma riduttiva della via dell'Acetil Co-A), batteri omoacetogeni producono acido acetico riducendo il CO₂ ed utilizzando H₂ come donatore di elettroni:



b) *acetogenesi sintrofica*: ossidazione biologica di VFA (ad es. propionato, butirrato) ad acido acetico e H₂ a carico di batteri acetogeni OHPA (*Obligate Hydrogen Producing Acetogens*); ad esempio a partire dall'acido butirrico si avrà:



I batteri OHPA operano in condizioni di bassa concentrazione di idrogeno molecolare, quindi, durante la produzione di acido acetico la presenza di H₂ nel mezzo può essere causa di condizioni di inibizione (McCarty e Smith, 1986; Cecchi et al., 2005; Apples et al., 2008): per ovviare a questo problema i batteri OHPA instaurano una stretta relazione sintrofica con i batteri metanigeni idrogenotrofi (idrogeno ossidanti) (Nielsen et al., 2001). Grazie a questo meccanismo di cooperazione, la degradazione degli acidi grassi ad H₂ ad opera dei batteri acetogeni è resa più probabile, nonostante la formazione di H₂ sia energeticamente sfavorita (Cecchi et al., 2005).

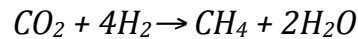
L'idrogeno è un intermedio chiave nelle reazioni ossido-riduttive del processo anaerobico, la sua concentrazione gioca un ruolo fondamentale nel controllo delle proporzioni tra diversi prodotti che si formano durante la fermentazione (Nielsen et al., 2001).

La quarta ed ultima fase della digestione anaerobica è la **fase di metanogenesi**: a partire dai prodotti della fase acetogenica si avrà produzione di CH₄ e CO₂ grazie all'azione di batteri metanogeni.

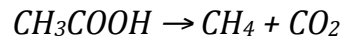
Il metano è l'unico composto non reattivo dell'intero processo di digestione e rappresenta il prodotto finale a conclusione della catena trofica anaerobica (Cecchi et al., 2005).

Le possibili vie per la produzione di metano sono essenzialmente due:

a) *idrogenotrofa*: produzione di metano attraverso l'ossidazione anaerobica dell'idrogeno condotta dai batteri idrogenotrofi:



b) *acetoclastica*: dismutazione anaerobica dell'acido acetico con formazione di metano:



La maggior parte dei batteri metanogeni, comunque, utilizza il CO_2 come accettore finale di elettroni, riducendolo a metano attraverso il consumo di idrogeno: questo implica, come accennato poc'anzi, che i metanogeni devono necessariamente instaurare rapporti simbiotici con altri organismi per recuperare i substrati adatti al loro metabolismo.

Da quanto sopra esposto appare evidente come la degradazione microbica di un substrato organico biodegradabile sia un classico esempio di simbiosi. In particolare nella digestione anaerobica lo sviluppo di relazioni simbiotiche implica la presenza di idrogeno molecolare che viene prodotto da un gruppo di microrganismi della catena trofica (acidogeni) e successivamente o contemporaneamente consumato da un altro (metanogeni). Questo processo viene definito trasferimento interspecifico di idrogeno (fig. 2.4).

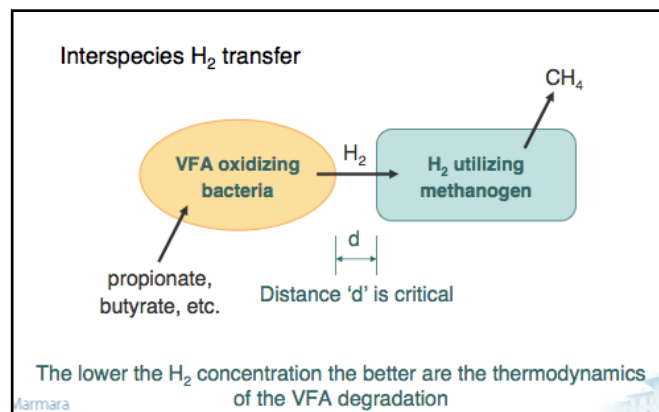


Figura 2.4: Schema del trasferimento interspecifico di idrogeno

Il consumo di idrogeno da parte degli idrogenotrofi mantiene la pressione parziale di H_2 a livelli ottimali per l'avanzare delle reazioni di fermentazione: una qualsiasi alterazione di questo processo potrebbe inibire l'azione dei metanogeni idrogenotrofi con conseguente rallentamento della fermentazione del propionato e del butirato, determinando così un

progressivo accumulo di questi acidi volatili all'interno del reattore ed una conseguente diminuzione del valore di pH (Metcalf&Eddy, 2006).

Le cinetiche di reazione sono fortemente influenzate dalla temperatura, il processo di DA può essere condotto in tre diverse condizioni termiche operative (Apples et al., 2008) (fig. 2.5):

- *psicrofilia*: temperatura inferiore a 25°C (raramente applicata)
- *mesofilia*: temperatura tra 30 e 38°C
- *termofilia*: temperatura tra 50 e 57°C

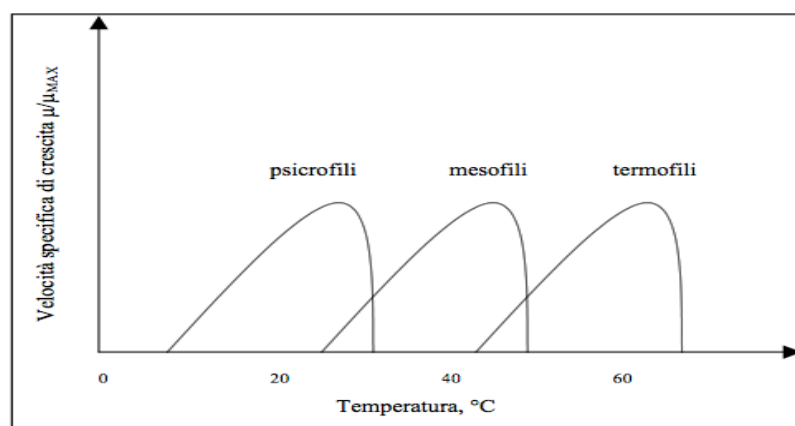


Figura 2.5: Influenza della temperatura sulla cinetica biologica (Genon, 1993)

La dipendenza della cinetica delle reazioni biochimiche dalla temperatura, implica che ad ogni incremento di 10°C corrisponde ad un raddoppio della velocità di reazione, fino al raggiungimento di un valore limite (Metcalf & Eddy, 2006). Ne consegue che in termofilia il processo di digestione anaerobica è molto più rapido. I vantaggi del processo di DA in condizioni termofile comprendono anche l'aumento dell'efficienza di abbattimento dei solidi volatili e, soprattutto per quanto riguarda la sua applicazione ai fanghi di depurazione, un miglioramento delle caratteristiche di disidratabilità, accompagnato, infine, da una maggiore efficienza nella distruzione di organismi patogeni (Metcalf & Eddy, 2006; Apples et al., 2008).

Gli svantaggi sono invece rappresentati dalla maggior richiesta di energia per il riscaldamento dei reattori, dalla minor qualità del surnatante legata alla maggior presenza di solidi disciolti e dal possibile sviluppo di cattivi odori (Metcalf & Eddy, 2006; Apples et al., 2008). Infine, è doveroso ricordare che i microrganismi termofili sono generalmente più sensibili alle variazioni di temperatura rispetto a quelli mesofili, con conseguenti possibili inconvenienti di instabilità del processo (Apples et al., 2008).

Il processo di DA può essere condotto a secco (*dry digestion*) se il tenore di solidi è $> 20\%$, a semi-secco (*semi-dry digestion*) se il tenore di solidi è compreso tra 10 e 20%, oppure a umido (*wet digestion*) se il tenore di solidi è $< 10\%$.

Da un punto di vista impiantistico la configurazione reattoristica maggiormente implementata è di tipo CSTR (*continuous stirred tank reactor*) (fig. 2.6): il mescolamento continuo realizzato, consente una più uniforme composizione della miscela all'interno del reattore favorendo di conseguenza una migliore interazione tra substrato e biomassa. In linea di principio, la possibilità di realizzare una miscelazione continua e completa, permette di poter considerare le condizioni all'interno del reattore omogenee in ogni punto (indipendenza spaziale e temporale delle variabili). Questa configurazione è particolarmente adatta a processi caratterizzati da basso contenuto di solidi (*wet digestion*) (Reith et al., 2003).

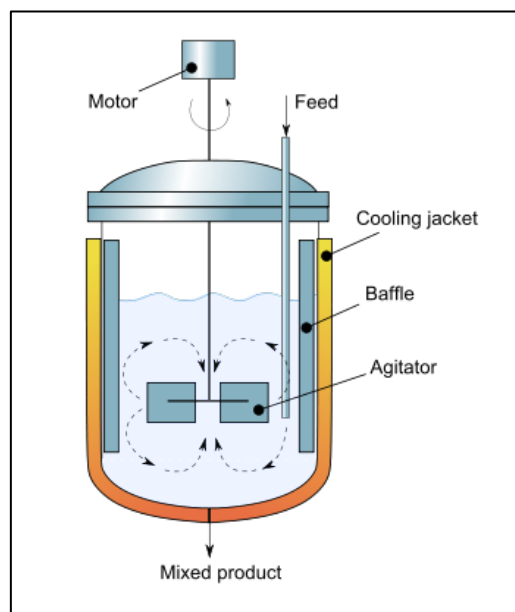


Figura 2.6: Schema generale di un reattore CSTR

2.3 PARAMETRI DI PROCESSO

Il controllo del processo avviene attraverso la definizione di parametri operativi di gestione del reattore e di parametri relativi, invece, alla stabilità del processo.

2.3.1 PARAMETRI DI GESTIONE DEL REATTORE

HRT: tempo di ritenzione idraulica (hydraulic retention time)

Il tempo medio di residenza idraulico è definito dal rapporto tra il volume del reattore considerato (V) e la portata di alimentazione in ingresso al reattore (Q) (Cecchi et al., 2005). Rappresenta il tempo medio di residenza di ogni elemento fluido all'interno di un reattore CSTR:

$$HRT = \frac{V}{Q} = \frac{m^3}{\frac{m^3}{d}} = d$$

OLR: carico organico volumetrico (organic loading rate)

È definito come la quantità di substrato entrante nel reattore (S), in termini di flusso di massa, riferita all'unità di volume del reattore stesso (V) ed al tempo (d) (Cecchi et al., 2005). Questo parametro può essere riferito a diverse unità di misura utilizzate per esprimere la concentrazione di biomassa, nell'equazione riportata si fa riferimento ai solidi volatili totali (TVS).

$$OLR = \frac{Q * S}{V} = \frac{\frac{m^3_{substrato} \text{ } g_{TVS}}{d} \text{ } Kg_{TQ}}{m^3_{reattore}} = \frac{Kg_{TVS}}{m^3 d}$$

SGP: produzione specifica di biogas (specific gas production)

Questo parametro esprime la quantità di biogas prodotta per quantità di sostanza volatile in ingresso al reattore (S, flusso di massa). È strettamente correlato alla biodegradabilità del substrato utilizzato (Cecchi et al., 2005).

$$SGP = \frac{Q_{biogas}}{Q * S} = \frac{\frac{m^3_{biogas}}{d}}{\frac{m^3}{d} * \frac{Kg_{TVS}}{m^3}} = \frac{m^3_{biogas}}{Kg_{TVS}}$$

GPR: velocità di produzione del biogas (gas production rate)

Esprime la portata di biogas (Q_{biogas}) rispetto al volume del reattore (V) ed al tempo (d) (Cecchi et al., 2005).

$$GPR = \frac{Q_{biogas}}{V} = \frac{\frac{m^3_{biogas}}{d}}{m^3} = \frac{m^3_{biogas}}{m^3 * d}$$

2.3.2 PARAMETRI STABILITÀ DEL PROCESSO

- **pH**

Il pH fornisce indicazioni sulla stabilità del processo, le sue variazioni sono, infatti, legate sia alla capacità tampone del sistema, sia a cambiamenti nell'equilibrio all'interno della catena trofica che s'instaura nei processi biologici (Cecchi et al., 2005). Solitamente il processo di digestione anaerobica è considerato stabile per valori di pH compresi tra 6.5 e 7.5 (Cecchi et al., 2005). Va però considerato, come si vedrà in seguito, che i diversi gruppi microbici coinvolti nei processi di digestione hanno caratteristiche peculiari che prevedono valori ottimali di pH diversi per ogni gruppo.

- **Alcalinità**

L'alcalinità esprime la capacità del sistema di neutralizzare protoni (Cecchi et al., 2005) e solitamente viene espressa in termini di concentrazione di $CaCO_3$ ($mgCaCO_3/l$). L'alcalinità di un digestore anaerobico è determinata dalla coesistenza di ammoniaca (derivante dalla degradazione di substrati proteici) e bicarbonato (derivato dalla dissoluzione del CO_2 nel mezzo), che insieme realizzano un sistema tampone. L'interazione del CO_2 con la fase liquida del mezzo e la conseguente formazione del sistema tampone realizzato dalla contemporanea presenza di acido carbonico e ione ammonio, prende il nome di sistema calco-acetico.

Questo parametro è molto importante nei processi anaerobici, soprattutto nei casi in cui un aumento del carico organico induce un aumento nelle capacità idrolitiche e acidificanti del sistema, che determinano a loro volta uno sbilanciamento delle comunità batteriche presenti, sfavorendo la componente metanigena (Cecchi et al., 2005). In queste condizioni si osserverà un incremento di concentrazione degli acidi grassi volatili ed il ruolo del

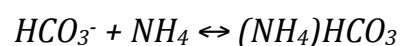
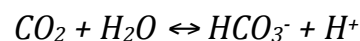
sistema tampone risulterà fondamentale per neutralizzare l'abbassamento di pH determinato dall'accumulo di acidi organici.

- **VFA (volatil fatt acids)**

Gli acidi grassi volatili vengono prodotti dai batteri idrolitici ed acidificanti (in particolare producono acidi grassi a catena corta). La loro concentrazione è solitamente espressa in termini di acido acetico o di mgCOD/l (Cecchi et al., 2005). Con riferimento alla stabilità del sistema si considera, in particolar modo, non la concentrazione bensì la sua variazione: durante le fasi di fermentazione si avrà una maggiore produzione di VFA, che verranno consumati durante le fasi successive. In generale si osserva un incremento degli acidi grassi volatili come conseguenza ad un aumento del carico organico (Cecchi et al., 2005).

- **Ammoniaca**

Il processo di digestione anaerobica produce rilevanti quantità di ammoniaca, principalmente derivante dalla degradazione biologica delle proteine (Apples et al., 2008; Chen et al., 2008). Come già accennato per il parametro alcalinità, l'ammoniaca, presente in soluzione come ione ammonio, contribuisce, insieme al CO₂ disciolto, alla formazione del sistema tampone nel mezzo. In questo modo, l'acidità prodotta dai batteri acidogeni verrà neutralizzata ed il pH sarà mantenuto costante. Generalmente si osserva formazione di (NH₄)HCO₃:



La presenza di questo sale disciolto in soluzione, contribuisce in modo determinante al controllo del processo, anche in caso di accumulo di acidi grassi volatili.

Oltre allo ione ammonio, l'altra forma predominante nel sistema è l'ammoniaca libera (*Free Ammonia, FA*).

La FA è la forma più tossica a causa della sua capacità di attraversare la membrana cellulare, causando sbilanci protonici e/o deficienza in potassio (Cheng et al., 2008; Apples et al., 2008); la sua concentrazione è influenzata principalmente da tre parametri: temperatura, pH e concentrazione totale di ammoniaca. È noto che un aumento della temperatura influenza positivamente le cinetiche di crescita dei batteri, però, esso comporta anche un aumento della concentrazione di ammoniaca libera nel mezzo. I processi condotti in

termofilia saranno quindi più soggetti ad andare incontro a situazioni di inibizione da FA. Allo stesso modo, un aumento del pH si tradurrà in livelli maggiori di tossicità a causa dell'elevato rapporto FA/NH₄⁺ (Apples et al., 2008). L'insieme di questi fattori di squilibrio porterà inevitabilmente all'instabilità del processo, spesso caratterizzata da un accumulo di VFA. L'accumulo di acidi grassi provoca a sua volta l'abbassamento del pH, con conseguente calo di FA (Cheng et al., 2008). L'interazione tra FA, VFA e pH può così condurre il sistema ad uno "stato stazionario inibito", in cui il processo di digestione avanza ma con minori produzioni di gas (Cheng et al., 2008). Uno studio condotto da Angelidaki et al. (1994) ha messo in luce come un digestore, operante in termofilia, subisca inibizione da FA già a concentrazioni pari a 700mg/l, ovvero circa 2mg/l di azoto ammoniacale.

Il ruolo dell'ammoniaca come regolatore del sistema è quindi duplice: se da un lato alte concentrazioni portano l'instaurarsi di fenomeni di inibizione, dall'altro concentrazioni troppo basse non garantiscono l'essenziale contributo all'alcalinità del sistema.

- **Produzione e composizione del biogas**

Quando un reattore opera in condizioni di stabilità, la produzione e composizione del biogas rimangono pressoché costanti (Cecchi et al., 2005). Ne consegue che il monitoraggio della quantità e composizione del biogas è di fondamentale importanza nel controllo del processo (Stafford et al., 1980).

2.4 PROCESSO DI DIGESTIONE ANAEROBICA A FASI SEPARATE PER LA PRODUZIONE DI BIOHYTANE

Come descritto precedentemente, la digestione anaerobica coinvolge diversi gruppi microbici interagenti tra loro: *batteri idrolitici*, *batteri acidificanti* (acetogeni ed omoacetogeni) e *batteri metanogeni* (acetoclastici e idrogenotrofi).

Un importante vantaggio derivante dal processo di digestione anaerobica è la possibilità di controllo del processo in ogni sua fase, però ogni gruppo di microrganismi è caratterizzato da specifiche cinetiche di crescita, da diverse necessità nutrizionali ed anche da differenti sensibilità ai diversi fattori ambientali (pH, temperatura e ammoniaca in particolare). Questo significa che in un unico ambiente non sarà possibile ricostruire le condizioni ottimali di crescita per i diversi microrganismi, nasce quindi già negli anni '70 l'idea di separare le fasi della DA in due step successivi: una *fase idrolitica e fermentativa* (la prima fase) ed una *fase metanogenica* (la seconda fase).

Il ricorso ad un sistema a due fasi separate nasce dalla consapevolezza che il processo di conversione della sostanza organica in biogas è mediato da una precisa sequenza di reazioni biochimiche guidate dalle diverse comunità: l'approccio a fasi separate si basa, in definitiva, sulla separazione dell'idrolisi e acidogenesi (DF) dall'acetogenesi e metanogenesi (DA) (fig. 2.7).

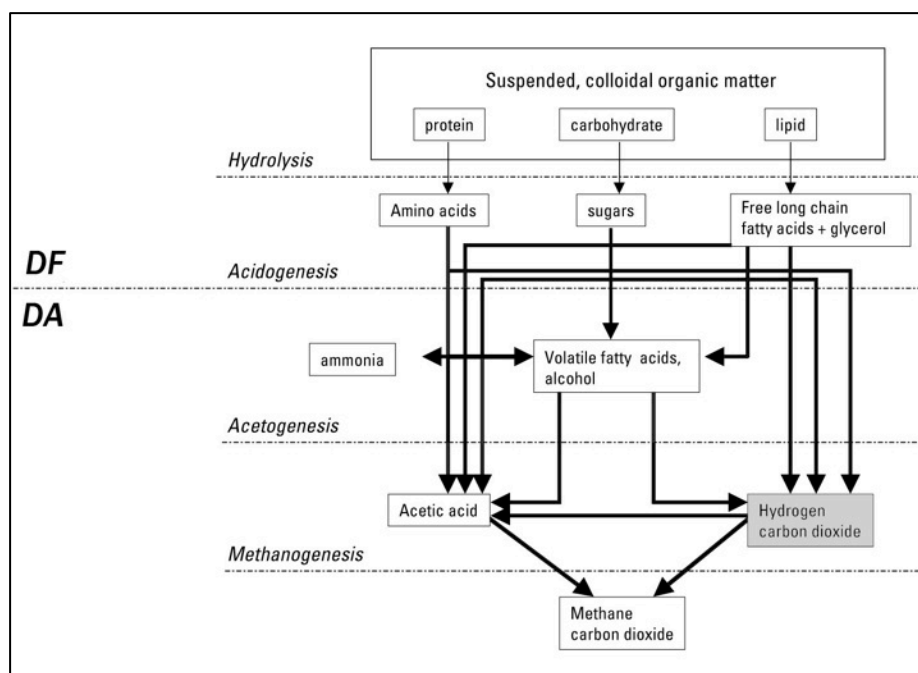


Figura 2.7: Rappresentazione schematica delle due fasi separate, DF e DA

Catalizzando le diverse reazioni separatamente, in stadi diversi e in reattori diversi, si potranno di conseguenza raggiungere rese maggiori in termini di degradazione della biomassa e di produzione di biogas (Ueno et al., 2007).

Il sistema a doppia fase divide fisicamente in due il processo di digestione anaerobica attraverso l'utilizzo di due reattori in serie. La prima fase avviene in reattori di dimensioni minori, rispetto a quelle dei reattori dedicati alla seconda fase, grazie ai tempi di ritenzione più bassi richiesti dalle cinetiche caratterizzanti le reazioni di idrolisi e acidogenesi (Cecchi et al., 2005).

La raggiunta ottimizzazione dei processi di idrolisi e acidogenesi, grazie all'approccio a fasi separate, consente quindi di migliorare la solubilizzazione del substrato, favorendo di conseguenza la successiva fase metanogenica, di incrementare la produzione di VFA e di ottenere un maggior abbattimento dei solidi volatili (50-60%) (Metcalf & Eddy, 2006).

L'approccio a fasi separate consente inoltre di produrre bioidrogeno via Dark Fermentation (DF).

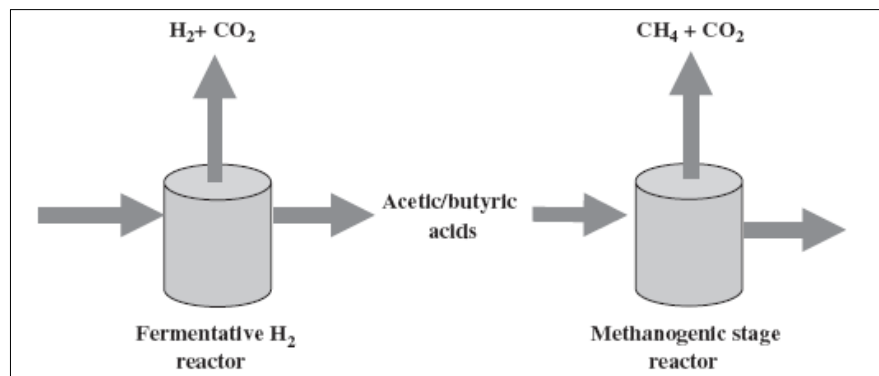


Figura 2.8: Schema di un sistema a fasi separate per la produzione di idrogeno e metano

Vi sarà dunque una prima fase di DF in cui si cercherà di instaurare le migliori condizioni possibili per la produzione di bioidrogeno ed una seconda fase (DA) in cui l'obiettivo sarà massimizzare la produzione di metano (fig. 2.8). Il risultato finale sarà un biogas avente elevato potere calorifero: il BioHytane (5-10% H₂, 30-40% CO₂, 55-65% CH₄).

È doveroso sottolineare che le due fasi sono strettamente connesse tra loro e che il sistema va visto come un continuum.

2.4.1 DARK FERMENTATION (*prima fase*)

Il processo di produzione di idrogeno molecolare tramite processi fermentativi guidati da microrganismi anaerobi (stretti o facoltativi), prende il nome di Dark Fermentation (DF).

Va precisato che esistono anche altre vie di produzione biologica di idrogeno come i processi di fotosintesi algale e di foto-fermentazione (Balat et al.,2010), ma la DF presenta numerosi vantaggi, tra cui il fatto di non essere vincolata a nessuna fonte di energia, nemmeno la luce, peculiarità che consente di operare in continuo. Inoltre, le rese del processo di DF sono elevate e non sono necessarie particolari configurazioni reattoristiche, con conseguenti vantaggi economici. Infine si ricorda che la produzione di gas è indipendente da fattori esterni ed il biogas prodotto potrà essere utilizzato all'interno dell'impianto sotto forma di calore ed energia (CHP).

Numerosi batteri anaerobi sono in grado di produrre idrogeno a partire da substrati ricchi in carboidrati, tra cui: *Enterobacter*, *Bacillus*, *Thermoanaerobacterium*spp. e *Clostridium* spp. (Levin et al.,2004; Reith et al., 2003).

I carboidrati, insieme alle proteine, costituiscono la componente principale dei rifiuti organici domestici (Chong et al., 2009): la FORSU quindi costituisce un ottimo substrato per la produzione biologica di idrogeno.

Tutto il processo inizia e si sviluppa sulle complesse reazioni biochimiche che portano alla produzione di idrogeno ed è fondamentale considerare che esse sono guidate dall'enzima idrogenasi. Quest'enzima catalizza la trasformazione del piruvato ad Acetil Co-A mediante la riduzione di una ferrodossina, innescando reazioni a catena. Quando la pressione parziale dell'idrogeno è molto bassa, al di sotto di 60Pa (Valdez-Vazquez et al., 2009; Angenet et al., 2004) la ferrodossina può venir ridotta ad opera del NADH (Nicotinamide adenina dinucleotide ridotta) ed il prodotto finale della fermentazione sarà l'acido acetico:



In queste condizioni si avrà la massima produzione specifica di idrogeno molecolare: 4 moli di H₂ per ogni mole di glucosio consumata (Valdez-Vazquez et al., 2009;Levin et al., 2004; Angenet et al., 2004) (fig. 2.9).

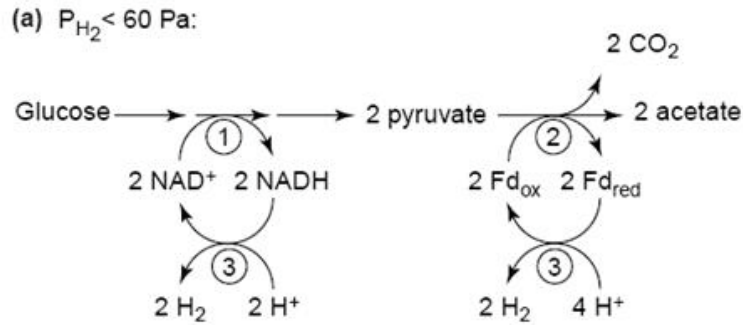


Figura 2.9: Fermentazione idrogenogenica con produzione di acetato (Angenet et al., 2004, modificato)

Va però precisato, che mantenere queste condizioni risulta molto difficile, soprattutto in sistemi in piena scala. Solitamente, infatti, il NADH viene rapidamente ossidato con formazione di prodotti più ridotti, come ad esempio acido butirrico (fig. 2.10), e quindi meno energetici (Valdez-Vazquez et al., 2009; Angenet et al., 2004). In questo caso si avrà:

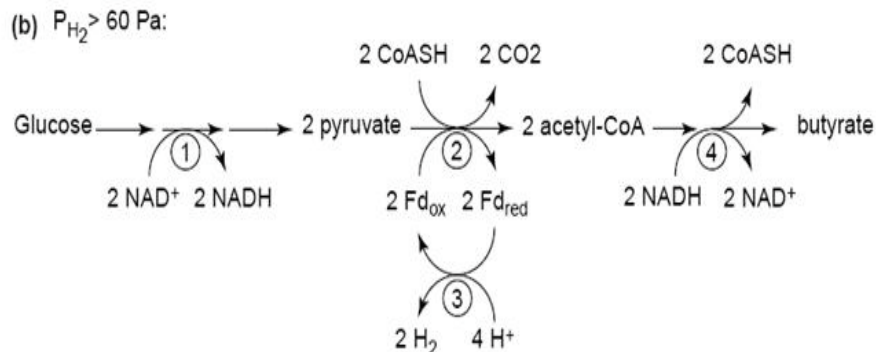


Figura 2.10: Fermentazione idrogenogenica con produzione di acido butirrico (Angenet et al., 2004, modificato)

Nella pratica, le rese migliori nella produzione di idrogeno, sono associate alla formazione di una miscela di acido acetico e butirrico come prodotti della fermentazione.

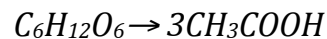
Al contrario le rese minori sono osservate in condizioni caratterizzate dalla presenza di differenti prodotti finali quali acido propionico, alcoli ed acido lattico, fino ad uno shift del sistema verso la solventogenesi (Valdez-Vazquez et al., 2009; Levin et al., 2004).

Per concludere, è necessario ricordare che il sistema di reazioni metaboliche che si instaura in un ambiente fermentativo è complesso e che più reazioni avvengono simultaneamente: accanto

alle reazioni che portano alla formazione di idrogeno saranno attive anche reazioni che convertono l'idrogeno ed il diossido di carbonio ad acido acetico, condotte ad esempio da *C. aceticum* (Hawkes et al., 2007) e che contribuiscono ad abbassare le rese di produzione:



Anche il processo di omoacetogenesi, e quindi la conversione diretta in acido acetico, comporterà una diminuzione delle rese:



In figura 2.11 sono schematizzate le principali vie metaboliche individuate nel processo di dark fermentation (Antonopoulou et al., 2008).

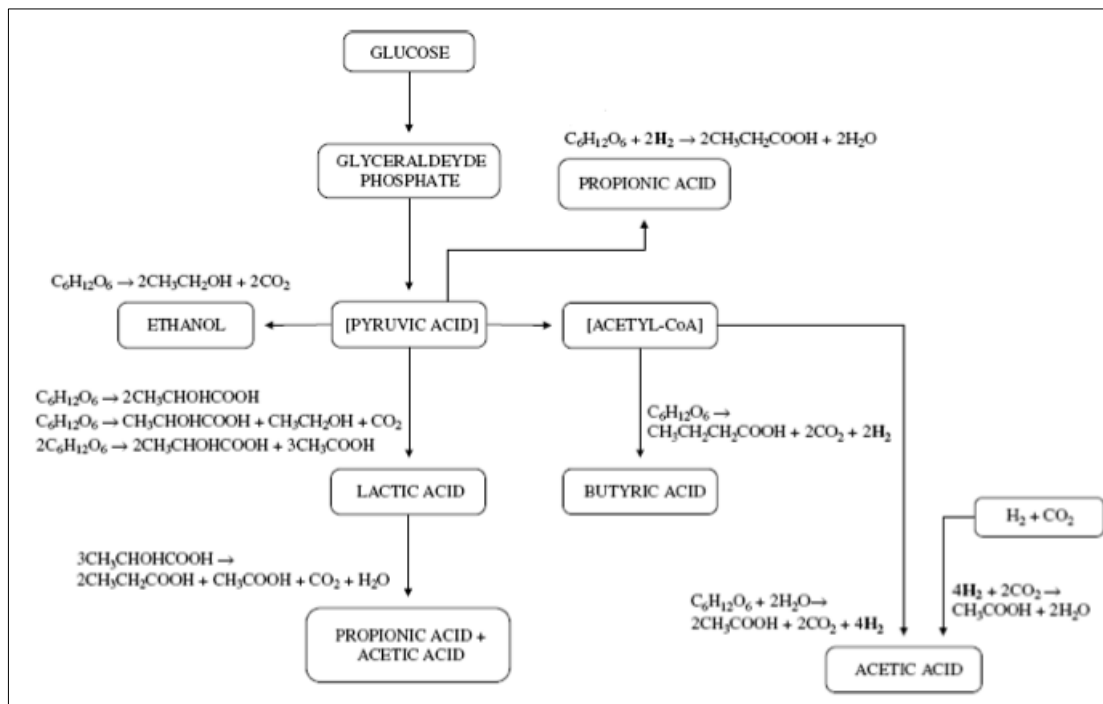


Figura 2.11: Principali vie metaboliche nella dark fermentatin (Antonopoulou et al., 2008, modificato)

Appare evidente che la presenza di una numerosa comunità di batteri idrogenogenici, sia fondamentale per ottenere buone rese nella produzione di idrogeno. Per selezionare le comunità microbiche in ingresso gli approcci sono svariati: alcuni studi sono stati condotti utilizzando *pure culture*, in altri sono stati utilizzati inoculi non puri, ma previo trattamento *heat-shock* (90° per 20 minuti) per eliminare la presenza di metanogeni, in particolare gli idrogenotrofi (Kim et al., 2009).

Vista la natura eterogenea dei substrati che qui si vogliono prendere in considerazione (OFMSW e WAS) e in un'ottica di scale-up, si è deciso di non sottoporre le matrici ad alcun trattamento preliminare per selezionare la biomassa in ingresso. Studi condotti da Wang et al. (2009) e da Cavinato et al. (2011) hanno, infatti, verificato la possibilità di ottenere buone rese nella produzione di idrogeno utilizzando le comunità microbiche indigene, già presenti nel *food waste*, senza alcun trattamento. Quest'approccio è risultato vincente, considerando le rese ottenute ed i vantaggi economici derivanti dalla semplificazione del processo e dal relativo risparmio energetico.

In alternativa ai pretrattamenti, una strategia che può favorire fenomeni di speciazione della comunità microbica, è quella di sfruttare le diverse cinetiche che caratterizzano i microrganismi idrogenogenici e metanogenici: la velocità di crescita massima (μ_{MAX}) dei batteri produttori di idrogeno è notevolmente più alta di quella dei metanogenici. Le μ_{MAX} individuate sono rispettivamente di 0,083 h⁻¹ e di 0,0167 h⁻¹ (Valdez-Vazques et al., 2009).

Il parametro di processo che possiamo sfruttare in questo senso è sicuramente il tempo di ritenzione idraulica (HRT).

Operando con un reattore CSTR e considerando la costante di semisaturazione (K_S) trascurabile rispetto alla concentrazione di substrato in ingresso (S_0), l'equazione che permette di individuare il minimo HRT, prima che si verifichi il *wash out* dei microrganismi, è la seguente:

$$\text{HRT} = \frac{K_S + S_0}{\mu_{MAX} S_0} \approx \frac{S_0}{\mu_{MAX} S_0} = \frac{1}{\mu_{MAX}}$$

Il tempo di ritenzione è quindi inversamente proporzionale alla velocità di crescita dei microrganismi perciò, considerando che gli idrogenogenici sono caratterizzati da una μ_{MAX} maggiore rispetto ai batteri metanogeni, lavorando con bassi HRT si potrà ottenere una speciazione dei batteri produttori di idrogeno a scapito dei produttori di metano, che invece andranno incontro a *wash out*. Quindi, in linea generale, le maggiori velocità nella produzione di H₂ si ottengono in corrispondenza di HRT più bassi come si può facilmente dedurre dalla figura 2.12.

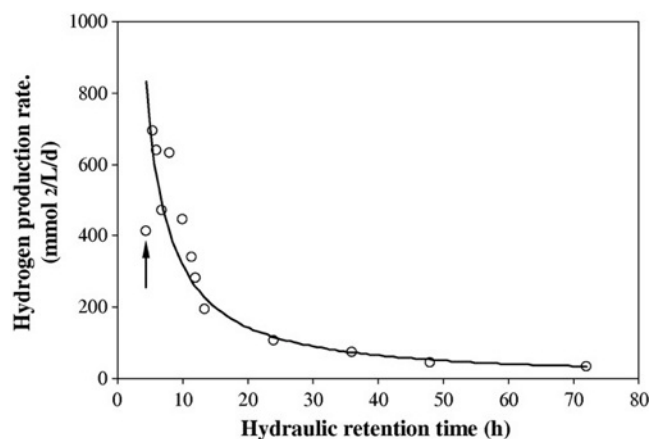


Figura 2.12: Andamento della *Hydrogen production rate* in funzione del HRT (Valdez – Vasquez et al., 2009)

La figura 2.13 mostra come le maggiori rese di produzione di idrogeno si ottengano operando con bassi HRT, mentre nelle stesse condizioni, saranno minime le rese di produzione di metano. Si evince, inoltre, che operando ad HRT più elevati, il processo fermentativo tenderà a cambiare da idrogenogenico a metanigeno.

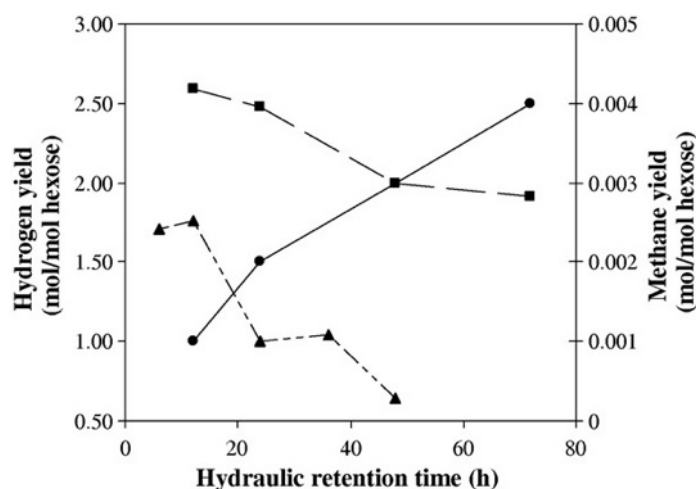


Figura 2.13: Effetti del HRT sulle rese di produzione di idrogeno e metano. Con (■) e (▲) sono indicate le rese di produzione di idrogeno ricavate da due differenti lavori; con (●) sono indicate le rese di produzione di metano (Valdez – Vasquez et al., 2009)

È doveroso specificare però, che in letteratura non è indicato un singolo valore di HRT ottimale per ottenere le maggiori rese di produzione di idrogeno (range molto variabile da 8h a 5 giorni). È, infatti, fondamentale considerare il substrato con il quale si lavora ed il carico organico (OLR) adottato: all'aumentare dell'eterogeneità e della complessità aumenterà anche il tempo necessario ai microrganismi per degradare i substrati più difficili (Valdez-Vasquez et al., 2009). Nel trattamento di matrici complesse, quindi, l'abilità risiede nel trovare un HRT che

non sia troppo lungo così da non favorire la comunità metanogenica, ma al contempo non troppo breve al fine di consentire ai batteri idrogenogenici di lavorare in condizioni ottimali.

Tra i parametri che più influenzano le rese di produzione di idrogeno, rientra sicuramente anche il pH, a causa della sua influenza sulla funzionalità dell'enzima idrogenasi (Valdez-Vazques et al., 2009; Reith et al., 2003).

Durante il processo di DF, possono instaurarsi fenomeni di progressiva diminuzione del pH, questo è, in larga parte, dovuto alla produzione di acidi organici che compromettono di conseguenza la capacità tamponante del mezzo. Valori di pH troppo bassi inibiscono l'attività dell'idrogenasi limitando di conseguenza la produzione di idrogeno.

Il range di pH nel quale l'idrogenasi risulta attiva è compreso tra 5.0 e 6.5, con un *optimum* a 5.5 (Valdez-Vazques et al., 2009). Il controllo del pH può essere effettuato con l'aggiunta di *chemicals* (ad esempio soluzioni di idrossido di sodio o di potassio), oppure operando a fasi separate ma con ricircolo di una quota di digestato, ricco di alcalinità, nel fermentatore (Cecchi et al., 2005; Cavinato et al., 2005).

Con riferimento ai parametri operativi, infine, è evidente che un carico organico (OLR) troppo elevato, potrebbe indurre una diminuzione del pH a causa della maggiore produzione di acidi organici poc'anzi citata e di conseguenza si potrebbe verificare un rallentamento nella produzione specifica di idrogeno (SHP). Anche in questo caso, in letteratura non c'è un valore ottimale di carico organico (da 9 a 38 KgTVS/m³d) (Wang et al., 2009).

Altro parametro che influenza l'attività dell'enzima chiave nella produzione di bio-idrogeno è la temperatura: il valore ottimale è stato individuato in 55°C (Valdez-Vazques et al., 2009), temperatura ideale per i batteri termofili.

Tra i fattori inibenti, invece, è indispensabile ricordare il ruolo dell'ammoniaca. Come già accennato, una concentrazione troppo elevata di ammoniaca può costituire un elemento di tossicità per il sistema, che ne verrà di conseguenza inibito. Questa dinamica è abbastanza nota per quanto riguarda la fase metanogenica (Salerno et al., 2006), ma si riscontra anche nelle prime fasi del processo anaerobico. Tuttavia i meccanismi di inibizione nei confronti della produzione di idrogeno non sono ancora del tutto conosciuti.

Salerno et al. (2006) hanno condotto uno studio a tal proposito, confrontando gli effetti di diverse concentrazioni di ammoniaca (intesa come somma di entrambe le forme NH₄⁺ e NH₃) sulle rese di produzione di idrogeno: è stato messo in evidenza che, come per la produzione di metano, anche il tasso di produzione di bio-idrogeno, viene inibito dalla presenza di azoto ammoniacale in concentrazioni prossime ai 2g/l. Dallo stesso studio, è però anche emerso che

comunità microbiche preventivamente acclimate a basse concentrazioni di ammoniaca (<0.8gN/l) acquisiscono una forma di resistenza, limitando l'azione inibitoria dell'ammoniaca fino a concentrazioni pari a 7.8gN/l. Al contrario, il test condotto senza preventiva acclimatazione della biomassa, ha mostrato inibizione nella produzione di idrogeno già a concentrazioni inferiori a 0.8gN/l.

Per quanto sopra esposto, il contenuto ammoniacale è stato attentamente monitorato durante tutta la presente sperimentazione.

Per concludere la descrizione delle caratteristiche di una prima fase, si vuole ricordare e sottolineare, che i batteri del genere *Clostridium*, in concomitanza con la produzione di idrogeno, producono anche acidi grassi volatili (VFA). La possibilità di ottenere elevate concentrazioni di VFA conferisce al processo una marcia in più: la prima fase non sarà più semplicemente un mezzo di riduzione dei rifiuti e di ricavo energetico, ma diventerà una preziosa fonte di composti solubili rapidamente biodegradabili (sCOD e RbCOD). Questa opportunità acquisisce notevole importanza soprattutto in una visione di WWTP associato ad un impianto di trattamento OFMSW operante in piena scala: come suggerito da Bolzonella et al. (2005), l'RbCOD prodotto potrà essere deviato in linea acque per sopperire alle eventuali, ma spesso osservate, carenze di carbonio nella sezione dedicata alla rimozione biologica dei nutrienti (BNR).

2.4.2 DIGESTIONE ANAEROBICA (seconda fase)

La seconda fase è dedicata all'acetogenesi ed alla metanogenesi, fasi che richiedono tempistiche più lunghe, e di conseguenza sarà caratterizzata da tempi di ritenzione idraulica decisamente maggiori rispetto alla prima fase. La velocità limitante sarà quella di crescita della biomassa metanigena (Palmowsky e Muller, 1999; Cecchi et al., 2005).

Il pH ottimale di un digestore per la produzione di metano dev'essere compreso nell'intervallo tra 7.5 e 8.0 (Liu et al., 2012).

Anche nella seconda fase l'ammoniaca può diventare un fattore di rallentamento della produzione, di metano in questo caso: in condizioni di termofilia, come quelle adottate durante la sperimentazione, concentrazioni di FA pari o superiori a 700mg/l sono state individuate come inibenti (Angelidaki et al., 1994).

2.4.3 BIOHYTANE

La miscela di bio-idrogeno e biogas ottenibile da matrici di scarto, attraverso i processi sopra esposti, rappresenta sicuramente un'evoluzione del concetto di valorizzazione del rifiuto e contemporaneamente apre scenari futuri sul suo possibile utilizzo.

L'idea nasce sulla scia del più noto Hythane®(Hy): un combustibile di seconda generazione composto da una miscela di idrogeno e metano, sviluppato al fine di migliorare i processi di combustione, aumentando contemporaneamente l'efficienza energetica.

L'aggiunta di idrogeno al gas naturale, e quindi anche l'aggiunta di bio-idrogeno al biogas comporta numerosi vantaggi sia da un punto di vista ambientale, sia sotto l'aspetto ingegneristico (Liu et al., 2013), ne sono un esempio:

- riduzione emissioni degli ossidi di azoto (NOx) fino al 50% (Giampieri et al., 2007; Bauer et al., 2001);
- aumento della velocità di fiamma che si traduce in una riduzione del tempo di combustione ed un aumento dell'efficienza calorifica, di conseguenza si avrà una minore presenza di composti incombusti allo scarico;
- riduzione emissioni gas serra (GHG) grazie al miglior rapporto H/C;
- nessuna necessità di motori di nuova generazione, sarà sufficiente un loro adeguamento (Martinez-Perez 2007).

Da recenti studi è emerso che la percentuale ottimale di idrogeno in una miscela, si aggira attorno al 5-10% in volume. Percentuali maggiori si rivelano controproducenti, in quanto provocano una riduzione del tempo d'innesco con conseguenti detonazioni anticipate nella camera di combustione (Proatham et al., 2007), fenomeno noto come "battito in testa" del motore.

È importante sottolineare, però, che l'utilizzo di BioHythane nei veicoli può avvenire solo previa purificazione del gas (*upgrading*), eliminando quindi la quota di CO₂.

Volendo con questo lavoro studiare i possibili utilizzi dei prodotti delle matrici sottoposte a digestione anaerobica senza alcun trattamento aggiuntivo ed evitando quindi ulteriori investimenti energetici ed economici, si è pensato ad un uso alternativo del BioHythane prodotto: il suo utilizzo negli impianti di cogenerazione (CHP).

2.5 CHP – *Combined Heat and Power*

I sistemi di cogenerazione rappresentano i sistemi dedicati alla produzione combinata di energia elettrica e di energia in un'altra forma, in genere calore (vapore o acqua calda). Negli impianti di depurazione è spesso presente un CHP alimentato con il biogas prodotto dai processi di digestione anaerobica: un generatore produrrà energia elettrica, mentre l'acqua calda proveniente dagli scambiatori di calore del motore, verrà utilizzata per riscaldamento del digestore o degli edifici dell'impianto (Metcalf & Eddy, 2006) (fig. 2.14). Nel caso la produzione di energia fosse maggiore ai fabbisogni dell'impianto, il surplus di energia potrà eventualmente essere venduto all'esterno.



Figura 2.14: Immagine di un motore CHP

L'idea base di un sistema CHP è quella di catturare il calore che normalmente viene prodotto ma sprecato nei processi di produzione di energia elettrica: grazie all'utilizzo del calore l'efficienza di un impianto di cogenerazione può arrivare al 90% (Martens, 1998) (fig. 2.15).

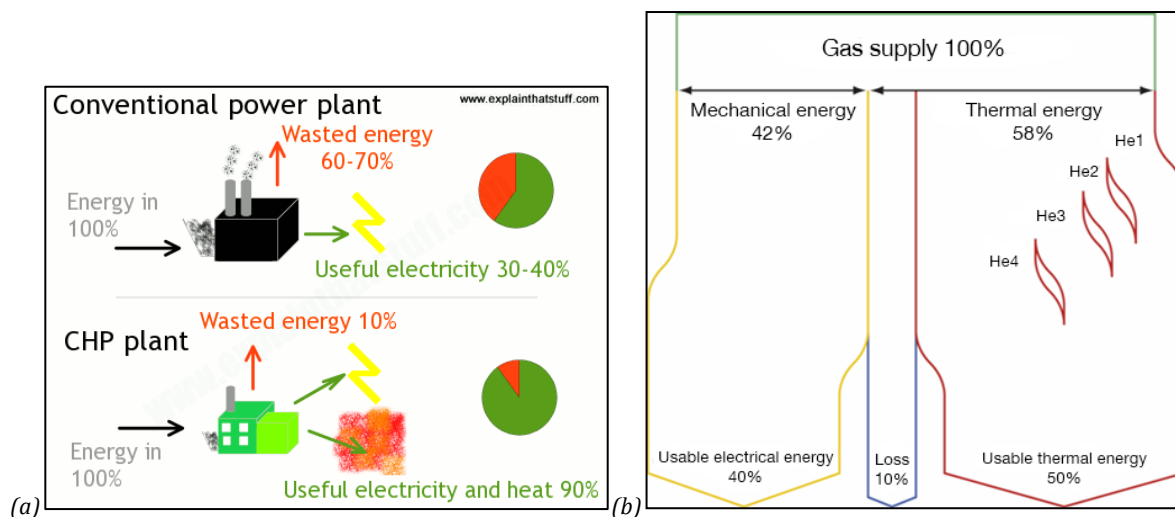


Figura 2.15: (a)efficienza di un sistema CHP (www.explainthatstuff.com)e (b)efficienza di conversione energetica (He1 - mixture; He2 - oil exchange; He3 - engine jacket water heat; He4 - exhaust gas heat)(www.clark-energy.com)

La cogenerazione offre quindi risparmi energetici compresi tra il 15 e il 40% (Martens, 1998) rispetto alla fornitura di energia elettrica e calore da centrali convenzionali e caldaie. Inoltre una maggior efficienza si tradurrà anche in minori emissioni di sostanze inquinanti e gas climalteranti in atmosfera. Se confrontata con la produzione separata di calore ed energia elettrica, la produzione combinata in generale, comporta diversi vantaggi:

- risparmio economico derivante dal minor uso di combustibile;
- riduzione dell'impatto ambientale (minori emissioni ma anche minor inquinamento termico);
- minori perdite di trasmissione e distribuzione grazie alla localizzazione degli impianti in prossimità delle utenze finali o comunque grazie alla possibilità di autoconsumo dell'energia prodotta (come nel caso dei CHP nei WWTP);
- sostituzione di una modalità di fornitura del calore meno efficiente e più inquinante come quella attraverso l'uso di caldaie, caratterizzate anche da una scarsa flessibilità in relazione alle tipologie di combustibili utilizzabili.

La configurazione impiantistica più diffusa, prevede l'integrazione tra un motore a combustione interna, collegato ad un generatore elettrico, ed un sistema di recupero del calore: il cogeneratore può quindi essere visto come un gruppo elettrogeno che, oltre a produrre energia elettrica, recupera anche il calore generato. L'uso di un motore a combustione interna, tuttavia, comporta livelli di emissioni inquinanti più elevati se paragonati con altri impianti in cui la combustione è esterna oppure se paragonata alle turbine a gas in cui il processo di combustione è più regolare (De Santoli et al., 2011). La ragione di questo risiede nel fatto che

nei motori a combustione interna le reazioni avvengono in tempi ridotti e con temperature molto variabili, inoltre, i gas entrano in contatto diretto con le pareti più fredde del cilindro e nello strato limite si instaurano fenomeni di cattiva combustione. È necessario quindi, al fine di rispettare i limiti di emissioni imposti dalla normativa (D.Lgs 152/2006, limite di 500mg/Nm³ per gli NO_x), prevedere interventi specifici per il contenimento delle emissioni durante la combustione o a valle della stessa.

Tra i rimedi più utilizzati per abbattere le emissioni durante la combustione c'è la tecnologia *lean burning*. Questa soluzione può essere implementata in due modi: attraverso la realizzazione di una precamera, in contatto con la camera di combustione, nella quale avviene l'accensione di una miscela ricca con successiva propagazione della fiamma all'interno del cilindro che consente la combustione della carica rimanente che però presenta un eccesso d'aria; in alternativa, lo stesso risultato si può ottenere realizzando una carica stratificata mettendo a contatto con la candela, la miscela con bassi valori del rapporto di equivalenza, mentre il resto della carica sarà costituito da una miscela magra. Questa strategia permette di limitare la formazione di CO, di contenere le temperature di fiamma e quindi la produzione di NO_x (De Santoli et al., 2011, 2013).

Per quanto riguarda invece i sistemi di abbattimento a valle della combustione, si possono utilizzare catalizzatori di tipo ossidativi per abbattere CO e di composti organici volatili (VOC), oppure catalizzatori a tre vie che agiscono contemporaneamente su CO, HC e NO_x. Per applicazioni cogenerative di taglia medio grande risulta, invece, più conveniente l'utilizzo di veri e propri sistemi di lavaggio dei fumi (SCR – *selective catalytic reduction*) (De Santoli et al., 2011), che prevedono l'iniezione di ammoniaca o urea a monte del catalizzatore per la riduzione chimica degli NO_x.

È evidente, però, che il dover utilizzare ammoniaca rappresenta un costo aggiuntivo a carico del WWTP, quindi la possibilità di poter ridurre, a monte, la formazione di CO, idrocarburi incombusti (HC) e NO_x, magari senza dover apportare modifiche ingegneristiche al cogeneratore già presente in impianto, appare subito una soluzione molto interessante. A questo proposito, numerosi studi confermano che l'alimentazione di un motore a combustione interna con miscele di idrometano comporta notevoli riduzioni nelle emissioni. Inoltre, lo studio condotto da De Santoli et al. (2011) conferma comunque che l'idrogeno apporta un effetto benefico anche sui convertitori catalitici: esso presenta elevate capacità nella riduzione delle concentrazioni di NO_x e CO incrementando la reattività, l'efficienza di conversione e diminuendo la temperatura minima alla quale inizia l'effetto di catalisi.

Gli studi condotti da De Santoli et al. (2011, 2013) hanno evidenziato che le emissioni di CO (fig. 2.16) vengono ridotte grazie alla maggiore velocità di propagazione del fronte di fiamma ottenuta dall'aggiunta di idrogeno.

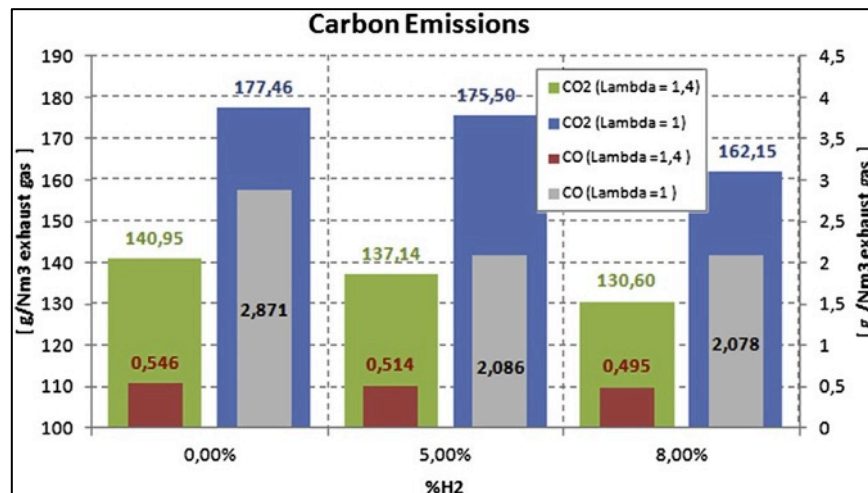


Figura 2.16: Emissioni di CO e CO₂ vs %H₂ in diverse condizioni di combustione (De Santoli, 2013 - modificato)

La presenza di idrogeno favorisce quindi la combustione, questo consentirebbe in prima battuta di poter lavorare con miscele più ricche senza correre il rischio di aumentare gli HC ed ottenere contemporaneamente una minor produzione di NO_x. D'altro canto, come si può notare in figura 2.17, le minori emissioni di NO_x si hanno lavorando con miscele molto grasse o molto magre nel rapporto aria/combustibile (Lucchesi, 1986). Lavorare con miscele troppo magre, solitamente, non è possibile, in quanto si cadrebbe nel campo dell'instabilità di propagazione della fiamma, viceversa, con miscele troppo grasse si avrebbe alta produzione di CO e HC. A questo proposito, però, De Santoli afferma che l'aggiunta di idrogeno, nella misura di 5-10% in volume, permette anche di estendere il limite di combustione magra del metano così da poter lavorare con miscele più magre, soluzione preferibile, ottenendo contemporaneamente riduzione di CO, HC e NO_x. Il contributo dell'idrogeno risulta quindi molto importante nel trovare un soddisfacente equilibrio nella riduzione di CO, HC e NO_x.

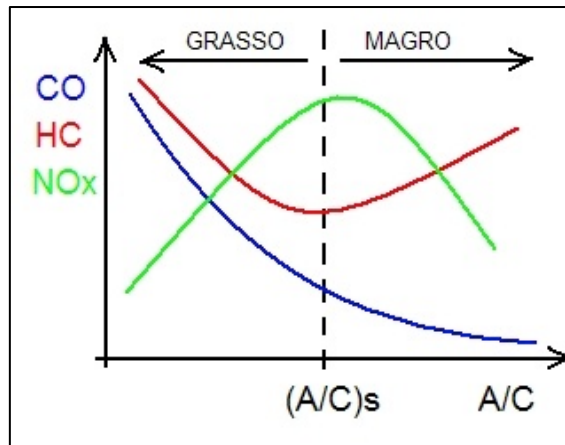


Figura 2.17: Andamento qualitativo delle produzioni di CO, HC e NOx in funzione del rapporto aria/combustibile(A/C), con $(A/C)_s$ =stechiometrico, *marktractorum.it*)

Dallo studio di De Santoli (2011) è emerso che con l'aggiunta di un 10% di idrogeno e facendo lavorare il motore in eccesso d'aria, le emissioni di CO e NOx risultano diminuire del 6.3% e del 27% rispettivamente, senza l'ausilio di sistemi di abbattimento dedicati a valle della combustione (fig. 2.18).

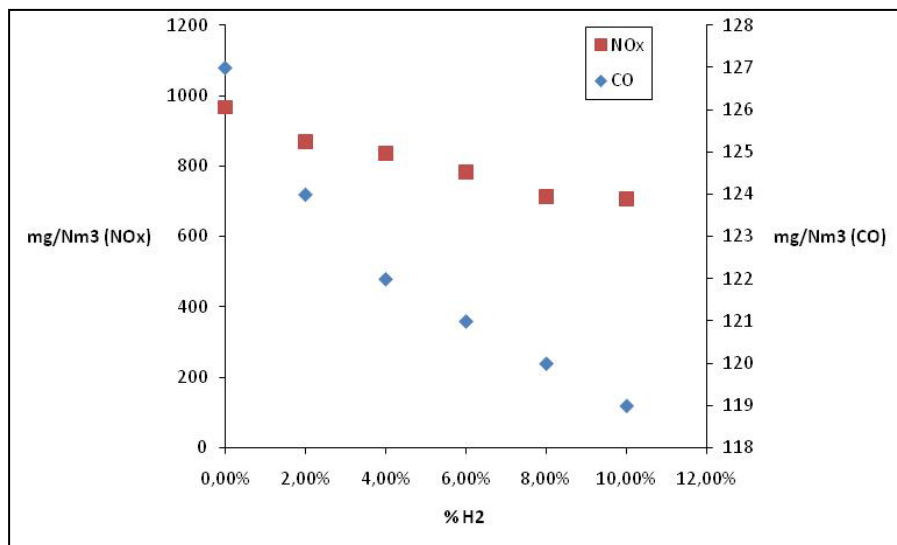


Figura 2.18: Emissioni di NOx e CO in funzione della %H₂ (De Santoli, 2011)

La minor produzione di NOx in particolare, porterà ad una minore necessità di ammoniaca (o urea) da dosare a monte del catalizzatore per ridurre chimicamente questi composti, quindi un risparmio economico per il WWTP.

Per concludere è doveroso sottolineare che, con l'aggiunta di un 5% di idrogeno in volume, l'efficienza elettrica rimane pari a quella relativa al metano puro.

2.6 L'INTEGRAZIONE CON LA LINEA ACQUE: RUOLO DEL FERMENTATO NEI SISTEMI BNR

Come già sottolineato in precedenza, la frazione organica dei rifiuti solidi urbani derivante da raccolta differenziata può trovare adeguato trattamento negli impianti di trattamento acque reflue, ottenendo simultaneamente numerosi vantaggi per l'intero impianto. Tra questi c'è sicuramente la possibilità di ottenere un fermentato ricco di VFA, che rappresentano una preziosa risorsa nei processi di rimozione biologica dei nutrienti (*biological nutrient removal, BNR*).

Il ricorso a processi di rimozione biologica dei nutrienti si è ampiamente diffuso in tutta Europa, a partire dagli stringenti standard allo scarico di azoto e fosforo imposti dalla Direttiva 91/271 CE e recepita con il D.Lgs 152/99. Il successivo D.Lgs 152/2006 fissa i valori limite di azoto e fosforo allo scarico, relativamente ad impianti con potenzialità fino a 100.000AE, rispettivamente in 15mgN/l e 2mgP/l (allegato 5 parte terza).

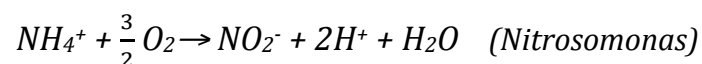
Azoto e fosforo sono, infatti, i principali nutrienti presenti negli effluenti degli impianti di depurazione acque reflue civili e il loro scarico in corsi d'acqua può, notoriamente, essere causa di fenomeni di eutrofizzazione.

Generalmente, negli impianti di depurazione acque, la rimozione biologica dell'azoto in ingresso con il refluo avviene per nitrificazione - denitrificazione. Il processo si sviluppa in due stadi differenti:

Nitrificazione: l'azoto ammoniacale viene ossidato a nitrato. È un processo aerobico condotto da batteri autotrofi, che quindi utilizzano il CO₂ come fonte di carbonio per l'anabolismo e ricavano energia dall'ossidazione dell'ammoniaca.

Durante questo processo si avrà cambiamento nello stato di ossidazione ma non si otterrà rimozione di azoto.

Le reazioni caratteristiche sono:



Complessivamente:



Denitrificazione: è la riduzione dissimilativa del nitrato, che viene ridotto ad azoto gassoso. È quindi un processo dissimilatorio, nel quale le forme ossidate dell'azoto fungono da accettori finali di elettroni, mentre la sostanza organica viene ossidata. È condotto da batteri anaerobi facoltativi, eterotrofi.

La reazione caratteristica di denitrificazione è:



In un impianto di trattamento acque, i sistemi per la rimozione biologica dell'azoto comprenderanno quindi una zona aerobica per far avvenire la nitrificazione ed una zona anossica al fine di promuovere la denitrificazione (Metcalf & Eddy, 2006).

La rimozione biologica del fosforo si basa invece sull'attività di batteri fosforo accumulanti (*PAOs, phosphorus accumulating organisms*). Questi microrganismi sono in grado di accumulare, all'interno delle loro cellule, fosforo (in forma di polifosfati) in quantità maggiori a quelle necessarie per il loro metabolismo. In condizioni anaerobiche i PAO utilizzano substrati carboniosi a basso peso molecolare (come gli acidi grassi volatili) per costruire ed accumulare, come riserva di energia, poliidrossibutirrato (PHB). L'energia necessaria a questo processo, la ricavano dall'idrolisi dei polifosfati precedentemente accumulati. In condizioni anaerobiche si avrà, dunque, rilascio di fosforo. In condizioni aerobiche, viceversa, i PAO metabolizzano i PHB per ricavare l'energia necessaria a ricostituire le catene di polifosfati, sottraendo grandi quantità di fosforo dal mezzo, maggiori di quelle necessarie alle loro esigenze metaboliche. Molti batteri PAO sono in grado di utilizzare nitriti al posto dell'ossigeno per ossidare i prodotti carboniosi di stoccaggio (Metcalf & Eddy, 2006).

Negli impianti di trattamento acque, la rimozione biologica del fosforo viene, quindi, realizzata sottoponendo i fanghi a cicli ripetuti di anaerobiosi e aerobiosi.

Da quanto sopra esposti può dedurre che, negli impianti di depurazione acque, la rimozione combinata di azoto e fosforo per via biologica, può essere implementata realizzando schemi di processo che prevedono un'alternanza di condizioni anaerobiche – anossiche – aerobiche. Solitamente sono sistemi a ricircolazione, derivanti dall'integrazione della fase di denitrificazione nei processi di rimozione del fosforo. Ad esempio il processo denominato Phoredox 3 prevede la configurazione schematizzata in figura 2.19.

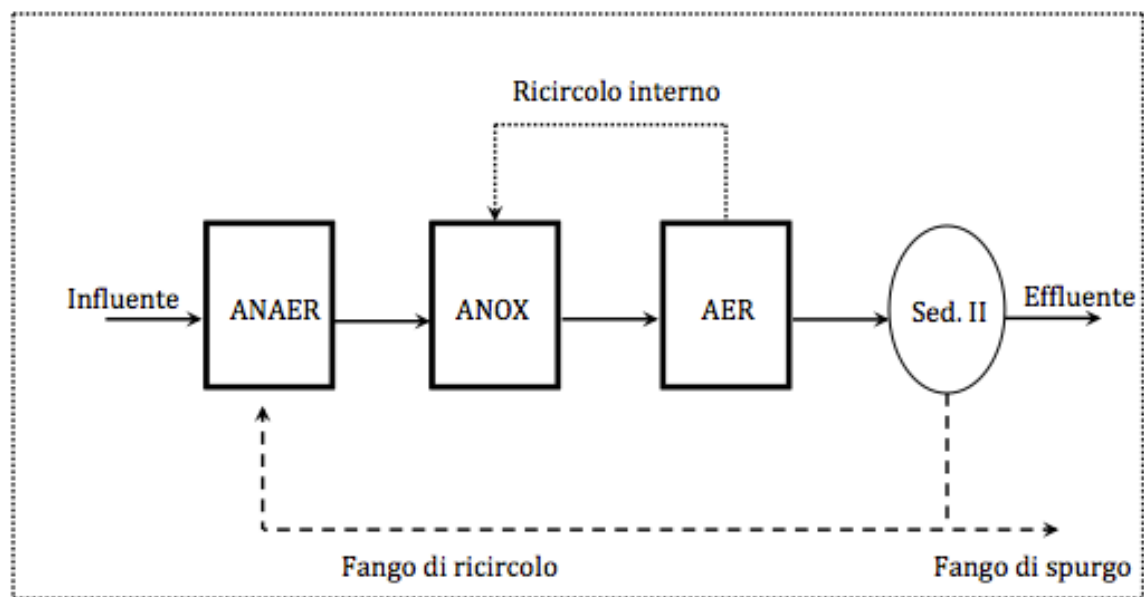


Figura 2.19: Schema del processo Phoredox 3

Stadio anaerobico: il flusso entrante (influenza) porta il COD, comprendente la frazione di substrato rapidamente biodegradabile necessaria a garantire il rilascio del fosforo da parte dei PAO. Nell'effluente dallo stadio anaerobico si avrà la massima concentrazione di ortofosfati ($P_{solubile}$). Anche la frazione di fanghi attivi arriva allo stadio anaerobico priva di ossigeno per garantire l'anaerobiosi in tutto il bacino. I tempi di residenza variano da 30 minuti a circa 1 ora (Metcalf & Eddy, 2006).

Stadio anossico: in questa zona avviene la denitrificazione. L'ossigeno disciolto è assente, mentre l'ossigeno legato in forma di nitriti o nitrati, viene introdotto attraverso il ricircolo della miscela liquida nitrificata della sezione aerobica (Metcalf & Eddy, 2006). Il carbonio necessario arriva dalla zona anaerobica. Il tempo di residenza previsto è di circa 1 ora (Metcalf & Eddy, 2006).

Stadio aerobico: in questo stadio si completa la cattura del fosforo, avviene la nitrificazione dell'ammoniaca e si realizza la rimozione del carbonio.

A volte, negli impianti di trattamento acque reflue, viene realizzato un processo Phoredox con modifica di Johannesburg, che prevede l'aggiunta di un secondo reattore anossico nella linea di ricircolo dei fanghi sedimentati. L'impiego di un'ulteriore zona anossica, minimizza la quantità di nitrati alimentati alla zona anaerobica con la corrente di ricircolo del fango (Metcalf & Eddy, 2006).

Accanto ai numerosi vantaggi ottenibili dal ricorso ad un processo BNR, però, esiste un problema applicativo (Pavan et al., 2000), che deve trovare soluzione: le reazioni di denitrificazione e defosfatazione sono a carico di microrganismi eterotrofi e necessitano quindi di un'adeguata presenza di carbonio nel mezzo, come appena descritto. In particolare il potenziale di denitrificazione delle acque reflue civili, è funzione del contenuto del carbonio organico disponibile, e viene solitamente espresso in termini di rapporto COD/N (o BOD/N) (Bolzonella et al., 2001). A sua volta il COD (mgO_2/l) presente nel refluo in ingresso al WWTP è influenzato dal valore dal coefficiente di infiltrazione totale (Battistoni et al., 2005).

Il coefficiente d'infiltrazione totale (f) fornisce una rappresentazione dello stato delle reti fognarie: prendendo in considerazione il grado di infiltrazione di acque parassite, esso stima lo stato di diluizione del refluo e quindi il contenuto di nutrienti. Il coefficiente è adimensionale e può essere espresso dall'equazione (Battistoni et al., 2005):

$$f = \frac{Q}{\alpha DI P}$$

- dove: Q portata media nera [m^3/d]
P potenzialità di fatto dell'impianto (calcolata dai carichi di massa influenti effettivi)[AE]
 α coefficiente di sversamento [$0.8\text{m}^3_{\text{versati}}/\text{m}^3_{\text{approvvigionati}}$]
DI dotazione idrica procapite [$0.25\text{m}^3/(\text{AEd})$]

Come si può vedere in figura 2.20 l'indice di infiltrazione è correlabile con il COD del refluo secondo un'espressione del tipo a potenza (Battistoni et al., 2005):

$$\text{COD} = 513 f^{0.9}$$

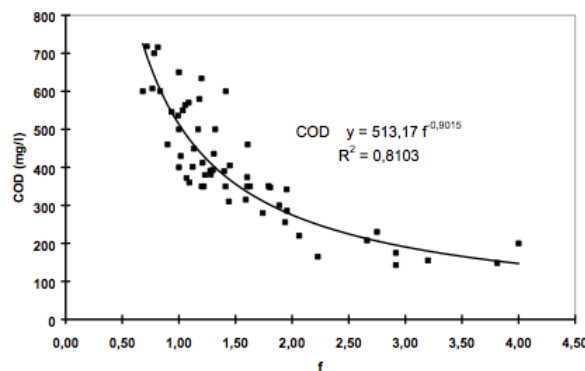


Figura 2.20: Andamento del COD con l'indice di infiltrazione globale

Per quanto riguarda le concentrazioni di azoto e fosforo in ingresso all'impianto, Battistoni et al. (2005) stimano, per gli impianti che trattano reflui civili, valori medi pari rispettivamente a 42mg/l e 5,7mg/l.

Un modo rappresentativo per riassumere le caratteristiche del refluo in ingresso impianto, in relazione ad un processo BNR, è quindi quello di utilizzare il rapporto COD/N_{tot} (Battistoni et al., 2005).

Svariati studi riportano un ampio intervallo di valori COD/TKN, tra 4 e 15 gCOD/gN, necessari in ingresso all'impianto di trattamento, per raggiungere una denitrificazione completa o almeno soddisfacente, cioè in linea con i limiti normativi allo scarico (Bolzonella et al., 2001).

Il rapporto COD/TKN necessario, dipende anche dal tipo di processo utilizzato. In media, Battistoni et al. (2005) assumono sia necessario almeno un rapporto COD/TKN pari a 9 per poter ottenere una adeguata rimozione dei nutrienti. Gli stessi autori indicano che solo il 60-65% degli impianti italiani è in grado di affrontare un corretto processo di rimozione di azoto.

Detto questo, è quindi possibile che, nella gestione operativa di un impianto, si debba far fronte a problematiche legate alla scarsa qualità del refluo in ingresso, in termini di contenuto di carbonio (COD) e di rapporto tra nutrienti (C/N).

Nei casi di carenza di carbonio, per aumentare le prestazioni dei processi in modo da garantire un effluente conforme ai limiti normativi, sarà necessario ricorrere all'aggiunta di substrati correttivi (Battistoni et al., 2005), come una fonte di carbonio esterno.

Le fonti di carbonio esterno, sono svariate: composti chimici, in particolare acido acetico o metanolo, fango primario idrolizzato (Bolzonella et al., 2001), reflui dell'industria della birra e di zuccherifici (Battistoni et al., 2005) ed anche il fermentato derivante dai processi di digestione anaerobica della frazione organica del rifiuto urbano (Cecchi et al. 1994; Pavan et al., 1998; 2000). Nella scelta tra le diverse opzioni, è importante considerare che la sorgente di carbonio esterno deve essere valutata tenendo presente due caratteristiche: la disponibilità di approvvigionamento, per assicurare un costante apporto al sistema, e l'effettiva disponibilità di carbonio per i processi (Battistoni et al., 2005). Inoltre non si può tralasciare l'aspetto economico.

La frazione organica del rifiuto urbano si candida come prima opzione: se da un lato, è chiaro che non si pongono problemi di disponibilità di substrato a costo zero, dall'altro il processo di fermentazione anaerobica di OFMSW si è da tempo dimostrato in grado di produrre una fase liquida ricca in acidi organici e quindi COD disponibile (fino a 15gVFA/l; Pavan et al., 2000).

Va ricordato, che la frazione di carbonio, che maggiormente influenza i processi BNR, è quella più facilmente utilizzabile dai microrganismi e questa costituisce il 10% del COD totale in

ingresso. Questa frazione è costituita da molecole di piccole dimensioni quali acidi grassi volatili (VFA), alcoli (metanolo, etanolo) ed amminoacidi. I composti più rappresentativi (50-70%) sono comunque gli acidi grassi volatili ed in particolar modo l'acido acetico. Molte volte si fa riferimento alla frazione solubile del COD in ingresso (sCOD) che è a tutti gli effetti la fase liquida che, nella pratica, viene utilizzata.

Lee et al. (2014) riportano che numerosi studi hanno dimostrato come l'utilizzo di VFA derivanti dalla fermentazione di rifiuti, permetta di raggiungere ottime performance in BNR, addirittura migliori rispetto a quelle ottenibili usando acetato di origine sintetica. Questo, probabilmente, grazie alle sinergie che si instaurano tra le diverse popolazioni microbiche presenti all'interno del mezzo (Lee et al., 2014).

Per la rimozione biologica dell'azoto, considerando il glucosio come substrato, la richiesta stechiometrica è di 4.2mgCOD/mgN_{tot} (Henze, 1991), per i reflui urbani la richiesta sarà ovviamente maggiore: tra 5 e 10mgCOD/mgN (Battistoni et al., 2005; Lee et al., 2014). Ekama et al. (1984), Brenner et al. (1990), Jenkins et al. (1991) riportano un consumo di 8.6mgCOD/mgN-NO₃ denitrificato.

Per la rimozione del fosforo, Lee et al. (2014) individuano una richiesta di 7.5-10.7mgCOD necessaria a rimuovere 1mg di fosforo.

2.7 STATO DELL'ARTE

L'integrazione dei cicli di trattamento delle acque reflue e dei rifiuti è stata proposta inizialmente da Cecchi et al. nel 1994, e fin dall'inizio le prospettive erano essenzialmente due: la semplice codigestione OFMSW-fanghi di depurazione, oppure un approccio più completo includente anche la fermentazione anaerobica della frazione umida del RSU (AF) e la cristallizzazione del fosforo in un reattore a letto fluido (SCP). Quest'ultimo processo, venne definito AF-BNR-SCP (fig. 2.21) (Battistoni et al. 2005).

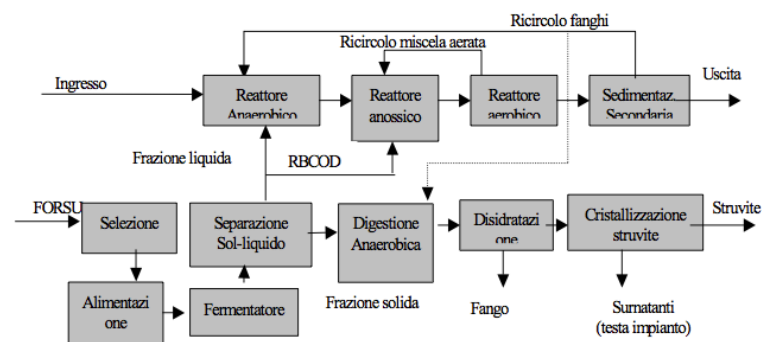


Figura 2.21: Schema di flusso del processo integrato acque reflue rifiuti AF-BNR-SCP

Quest'approccio innovativo, si basa sulla possibilità di deviare in linea acque, nella sezione di BNR, una quota della fase liquida ricca in VFA derivante dalla fermentazione OFMSW, con lo scopo di promuovere la denitrificazione ed i processi biologici di rimozione del fosforo (Pavan et al., 2000). Il processo, successivamente, venne indagato attraverso una sperimentazione su scala pilota condotta da Pavan et al. (1998; 2000), ottenendo risultati incoraggianti. L'immediata conclusione è stata che un approccio integrato linea acque-trattamento rifiuti appare molto interessante e merita quindi di essere ulteriormente indagato per una futura e continua applicazione in piena scala. I vantaggi sono svariati e spaziano dai minori impatti ambientali grazie al non uso di *chemicals*, al recupero energetico (dal fermentato al bioidrogeno), ma anche al risparmio economico per l'intero impianto.

Più in generale, i processi di codigestione sono, ormai da diversi anni, al centro dell'interesse della comunità scientifica. La codigestione anaerobica è, ad oggi, considerata l'approccio più promettente per il trattamento della frazione organica del rifiuto solido urbano derivante da raccolta differenziata. I primi studi in scala pilota furono condotti a partire dal 1982 (Cecchi et al., 1982; 1986) e indagati poi per un ampio spettro di matrici organiche anche in piena scala da Ahring et al. nel 1992. Quest'approccio ha già suscitato grande interesse in Europa, grazie a regolamenti tesi a promuovere lo sviluppo della raccolta differenziata, come punto di partenza

per il trattamento dei rifiuti urbani: in Europa vengono raccolte circa 400.000t/anno di OFMSW attraverso sistemi di raccolta differenziata (Mata-Alvarez et al., 2000; Bolzonella et al., 2006). In parallelo, sono circa 36.000 gli impianti di depurazione acque (WWTP) esistenti sul territorio europeo e presso i quali viene realizzato il processo di digestione anaerobica per la stabilizzazione dei fanghi/fanghi attivi. Inoltre, va detto che gran parte dei digestori presenti nei WWTP sono sovradimensionati a causa del basso contenuto di solidi presenti nel fango di depurazione ed alla, ormai comune, eliminazione del sedimentatore primario al fine di migliorare le rese in vasca di rimozione nutrienti (Bolzonella et al., 2002,2005).

Questo scenario, unito ai già citati vantaggi derivanti da una codigestione di più substrati organici, getta le basi per una possibile implementazione del trattamento integrato tra OFMSW e WAS presso i WWTPs.

A supporto di quanto detto, si vuole citare una sperimentazione condotta da Bolzonella et al. (2006) circa lo studio delle rese di produzione di biogas da codigestione OFMSW-WAS in un'applicazione in piena scala. La sperimentazione è stata condotta presso due WWTP già esistenti ed operanti: Viareggio (100.000AE) e Treviso (70.000AE). Entrando nel dettaglio dell'impianto di Treviso, gli autori riscontrano un aumento delle rese di produzione di biogas: il GPR (*gas production rate*) del solo WAS era di $0.10\text{m}^3/\text{m}^3\text{d}$, mentre in codigestione ha raggiunto il valore di $0.34\text{m}^3/\text{m}^3\text{d}$; analogamente l'SGP (*specific gas production*) è passato da 0.22 a $0.43\text{m}^3/\text{KgTVSd}$, e questo grazie all'apporto di materia organica più facilmente biodegradabile (OFMSW). Riportando i risultati su base mensile, si è messo in evidenza un forte incremento della produzione di biogas (da $3,5\text{m}^3$ a ben $17,500\text{m}^3$), incremento che evidentemente andrà ad incidere positivamente sui bilanci energetici della sezione di digestione anaerobica dell'impianto. I risultati raccolti hanno quindi dimostrato, non solo come il processo di codigestione sia fattibile ed implementabile, ma anche quanto sia importante promuovere una completa integrazione dei cicli di trattamento acque e trattamento rifiuti al fine di aumentare l'efficienza di un processo, ormai noto, come la DA, ottenere il migliore recupero energetico da matrici di scarto e, ultimo ma non ultimo, guadagnare un abbassamento di quelle voci (ad es. smaltimento fanghi, costi energetici) che incidono non poco nel bilancio economico di un WWTP. Per quanto riguarda quest'ultimo aspetto, lo studio di Bolzonella et al. conclude, affermando che i costi per l'implementazione di un sistema di codigestione presso l'impianto di Treviso, sarebbero facilmente sostenibili: in caso di 50 tonnellate settimanali di rifiuto in ingresso, il costo è stato stimato essere di 50 euro per ogni tonnellata di rifiuto trattato (Bolzonella et al., 2006). Ai costi va però sottratto il risparmio derivante dalla possibilità di utilizzo del biogas in sistemi di cogenerazione (calore ed energia a disposizione

dell'impianto stesso). Gli autori concludono, che il *pay-back time* dell'investimento, necessario all'implementazione del processo di codigestione, sarebbe solo di circa 3.5 anni.

Congiuntamente agli studi sulla codigestione, la ricerca scientifica ha fatto notevoli progressi anche sull'ottimizzazione dei processi di digestione anaerobica. In particolare l'attenzione della comunità internazionale è stata attratta dalla possibilità di ottenere non più semplicemente biogas, bensì un biogas contenente una percentuale di bioidrogeno: la produzione di bioHythane attraverso la digestione anaerobica a fasi separate.

A questo proposito, risulta molto interessante lo studio condotto da Kim et al. (2004) inerente la possibilità di produrre bioidrogeno dalla codigestione WAS-OFMSW. Gli autori hanno condotto 32 prove in batch, testando diversi carichi organici (OLR) e diversi rapporti di miscelazione tra i due substrati. Prevedibilmente, le migliori rese di produzione di idrogeno sono state ottenute dalla fermentazione di solo rifiuto organico, però la codigestione simultanea dei due substrati ha mostrato la possibilità di arricchire la produzione di idrogeno, grazie al raggiungimento di un migliore bilanciamento dei nutrienti (ossia un incremento del rapporto C:N), unito ad una buona produzione di VFA a catena corta. Questo risultato, conferma il fatto che OFMSW e WAS sono pressoché complementari per quanto riguarda le concentrazioni di carboidrati, TKN e PO₄-P (Zhu et al., 2008). Va, però, sottolineato che il miglior rapporto tra i due substrati è stato individuato in 87:13 (*food waste : sewage sludge*).

Un altro importante aspetto che è emerso dallo studio di Kim et al., è che per produrre bioidrogeno via cofermentazione, non sono necessarie aggiunte di agenti chimici esterni per controllare il pH del sistema grazie al prezioso apporto del fango in termini di alcalinità, quindi *buffer capacity*, all'intero sistema. Anche altri studi hanno confermato che l'arricchimento in alcalinità del sistema, permette di non dover ricorrere a sistemi di regolazione del pH, tra cui il recentissimo studio di Tyagi et al. (2014). Da quest'ultimo studio è però anche emerso che la degradazione di un substrato ricco di azoto come il fango, può causare un aumento della concentrazione di ammoniaca: l'incremento di ammoniaca in codigestione, osservato da Tyagi, è stato del 336%, quasi il doppio di quello osservato per la fermentazione di solo rifiuto organico. La concentrazione di azoto ammoniacale del sistema è un parametro che gioca un doppio ruolo nel sistema: porta un contributo essenziale all'alcalinità, ma oltre determinate concentrazioni diventa inibente: Salerno et al. (2006) hanno dimostrato l'instaurarsi di questo meccanismo inibitorio ad una concentrazione pari a 2g/l.

In letteratura si possono trovare numerosi studi che confrontano diverse *mixing ratio*, con lo scopo di individuare il miglior rapporto OFMSW/WAS per ottenere le maggiori rese di produzione di bioidrogeno (Kim et al., 2004; Zhu et al., 2008; Zhou et al., 2013; Liu et al., 2013;

Tyagi et al., 2014) e tutti concordano sul fatto che all'aumentare di tale rapporto, anche le rese di produzione di idrogeno aumentano. Liu et al. (2013), ad esempio, hanno condotto uno studio in batch (volume di 300ml) in condizioni mesofile, osservando la massima produzione di idrogeno con un rapporto OFMSW:WAS di 85:15.

È però necessario sottolineare che considerando una codigestione, le rese di produzione dipendono fortemente dalle caratteristiche dei substrati utilizzati e quindi non è possibile individuare un preciso rapporto da applicare. Inoltre, in un'ottica di implementazione della codigestione in piena scala, bisognerà tener conto delle quantità che l'impianto considerato riceve, di uno e dell'altro substrato: la scelta dei rapporti di miscelazione da applicare non sarà mai sola funzione di ciò che emerge da studi accademici, ma dovrà sottostare a forzanti esterne e sarà il risultato di un equilibrio tra vantaggi e costi economici.

Dalla codigestione OFMSW-WAS si ottengono due prodotti importanti: il già citato bioHythane e un fermentato ricco in acidi grassi volatili (VFA).

Per quanto riguarda l'utilizzo del bioHythane che si vuole promuovere in questo lavoro di tesi, lo studio condotto da De Santoli et al. (2011 e 2013) ne rappresenta il punto di partenza.

Lo scopo dello studio, era quello di dimostrare come l'uso di un biogas arricchito in idrogeno all'interno di un sistema CHP rappresenta una valida alternativa all'uso dei classici combustibili. In particolare, la presenza di idrogeno permette di diminuire le emissioni di CO e CO₂ (GHG), ma riduce anche le emissioni di NO_x, grazie ad un più elevato rapporto H/C nel combustibile. Gli autori hanno condotto una campagna sperimentale di circa 42 giorni con un CHP di potenza pari a 60kW_{el} alimentato a metano arricchito con idrogeno in diverse percentuali, valutando il consumo di energia e le performance ambientali.

Da un punto di vista energetico è emerso che all'aumentare della percentuale di idrogeno nella miscela aumenta anche la portata della miscela combustibile necessaria ad ottenere la stessa energia all'interno della camera di combustione, però già con un'aggiunta di un 5% di idrogeno si ha riduzione della quantità di metano necessaria. Inoltre, lo studio ha messo in evidenza che, all'aumentare della percentuale di idrogeno l'efficienza di recupero del calore diminuisce leggermente, mentre aumenta l'efficienza elettrica. Da un punto di vista ambientale, in un altro studio, sempre De Santoli et al. (2011) hanno stimato che con un 10% di idrogeno in miscela, si possono raggiungere riduzioni di CO e NO_x pari a 6.3% e 27% rispettivamente.

Per quanto concerne invece, il possibile utilizzo della fase liquida ricca di acidi organici, prodotta dal sistema di codigestione a fasi separate, merita menzione lo studio condotto da Bolzonella et al. (2001) circa il supporto che una quota di fermentato può dare alle fasi di

rimozione nutrienti della linea acque. Da questo studio emerge che con l'aggiunta dei prodotti di fermentazione si può raggiungere un tasso di denitrificazione di 5mgN/mgMLVSSh, pari a quello raggiungibile con l'impiego di fonti carbonio come acetato o metanolo. Appare evidente la convenienza di poter ottenere i medesimi risultati utilizzando un substrato disponibile senza alcun costo aggiuntivo.

Piu recentemente, uno studio realizzato da Lee et al. (2014) indica che, in un reattore semi-continuo del volume di 500ml, in regime termofilo, attraverso la cofermentazione di fango attivo e frazione organica del rifiuto è possibile ottenere 29.1mgCOD/l.

La strategia risulta quindi vincente e la sua applicazione, in *pilot scale* prima e in *full scale* dopo, merita ulteriori approfondimenti.

2.8 OBIETTIVI DELLA SPERIMENTAZIONE

L'integrazione dei cicli di trattamento delle acque reflue e dei rifiuti è un argomento che suscita grande interesse, grazie alle svariate potenzialità che esso presenta: trattare presso il medesimo impianto due substrati organici, quali il fango attivo di depurazione (WAS) e la frazione organica del rifiuto solido urbano (OFMSW), permette di sfruttare a pieno le sinergie che si sviluppano in un sistema di codigestione e contemporaneamente consente di fornire un prezioso supporto alla linea di trattamento acque. Fino ad ora, gli studi sull'approccio integrato si sono concentrati sulla produzione di biogas mediante codigestione anaerobica WAS-OFMSW e sulla produzione di acidi organici (VFA), dalla fermentazione del solo rifiuto organico, come fonte di carbonio esterno a supporto dei processi di rimozione biologica dei nutrienti.

A partire dall'integrazione dei cicli di trattamento acque e rifiuti, con la presente sperimentazione si vuole promuovere la produzione biologica di idrogeno e metano nei WWTP, attraverso il processo di codigestione anaerobica di WAS e OFMSW a fasi separate (fermentazione e digestione anaerobica). L'idrogeno prodotto potrà essere addizionato al biogas, ottenendo un biogas di seconda generazione noto come BioHythane. Quest'ultimo permette una maggiore efficienza di combustione e di conseguenza una riduzione delle emissioni di inquinanti in atmosfera.

In questo contesto, con il presente lavoro, si è voluta indagare la fattibilità del suddetto processo, anche in riferimento alla produzione di un fermentato avente caratteristiche idonee per un suo utilizzo come fonte di carbonio esterno, mantenendo però costante il rapporto WAS-OFMSW, dedotto sulla produzione per abitante equivalente.

L'idea di una *co-fermentazione* nasce e si sviluppa sul rispetto del principio di riuso e riciclo: la digestione umida di sola OFMSW implica l'utilizzo di H₂O, risorsa importante e sicuramente non priva di valore economico. La possibilità di sostituire l'acqua necessaria, con il fango di scarto derivante dal trattamento biologico delle acque reflue, potrebbe rappresentare una valida alternativa. Viceversa, come già verificato in numerosi studi, l'aggiunta di OFMSW nel processo di digestione anaerobica dei fanghi ne incrementa la capacità di biometanizzazione e quindi le rese energetiche.

Il bioHythane prodotto potrà, inoltre, essere utilizzato nei sistemi di cogenerazione (*combined heat and power, CHP*) presenti nel WWTP, migliorando di conseguenza i bilanci energetici dell'intero impianto.

La presente sperimentazione rappresenta lo step successivo alle prove in lab-scale realizzate in anni precedenti, sempre presso l'impianto di Treviso. Si colloca invece, come primo step in

pilotscale all'interno di una ricerca più ampia volta a individuare le migliori condizioni di stabilità a lungo termine dell'intero processo. L'obiettivo sarà, quindi, anche quello di capire se il sistema raggiunge e mantiene la stabilità senza il ricorso ad alcun intervento esterno per il controllo del processo, come ad esempio l'utilizzo di *chemicals* esterni (costi maggiori per l'impianto), o senza ricorso ad un ricircolo come fonte di alcalinità, e in assenza di alcun pretrattamento per selezionare la biomassa. In particolare, si vuole mettere in evidenza l'andamento della produzione specifica di idrogeno (SHP) in relazione al contenuto ammoniacale.

Il processo realizzato è schematizzato in figura 2.22 e prevede l'utilizzo di un sistema a doppia fase operante in termofilia (55°C) al fine di raggiungere le migliori rese di produzione, in accordo con quanto riscontrato in letteratura.

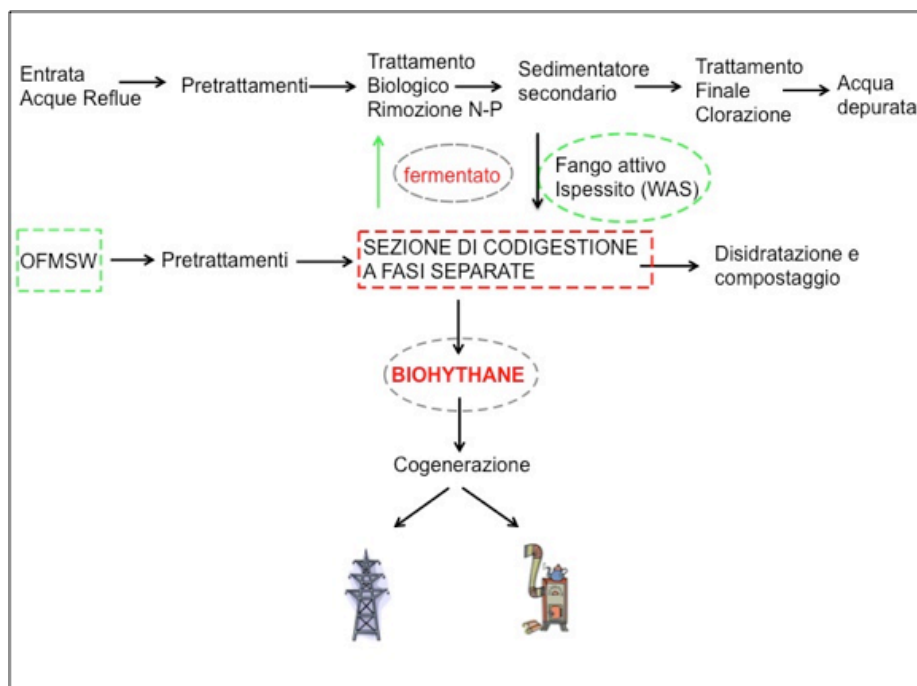


Figura 2.22: Schema di flusso del processo utilizzato durante la sperimentazione

La speranza è quindi quella portare un modesto ma valido contributo, individuando le potenzialità e le criticità di quest'approccio, soprattutto in un'ottica di implementazione in piena scala all'interno di un WWTP.

3 MATERIALI E METODI

3.1 INOCULO

Per quanto riguarda l'inoculo della prima fase, si è deciso di sfruttare le comunità microbiche già presenti nei substrati utilizzati per la sperimentazione, cioè OFMSW (fig. 3.2) e WAS (fig. 3.3). Per la seconda fase, è stato invece utilizzato un fango proveniente dal digestore anaerobico del WWTP di Treviso. Il digestore (fig. 3.1) è di tipo CSTR con volumetria pari a 2200m³, operante in regime mesofilo, con un HRT di 20 giorni ed un OLR medio di 1.5 KgTVS/m³ ed alimentato con fanghi provenienti dalla linea acque (Bolzonella et al., 2005, 2006).

Prima dell'inizio della sperimentazione, l'inoculo della seconda fase è stato fatto acclimatare per una settimana, all'interno del reattore, ad una temperatura di 55°C, cioè la temperatura di esercizio della sperimentazione. Le caratteristiche dell'inoculo della prima e della seconda fase, sono riassunte in tab. 3.1.



Figura 3.1: digestore anaerobico del WWTP di Treviso



Figura 3.2: OFMSW proveniente dalla raccolta differenziata

Parametro	U.M.	Prima Fase		Seconda Fase
		OFMSW	WAS	
TS	g/kg	171.54	56.50	12.5
TVS	g/kg	153.85	41.81	8.7
TVS/TS	%	89.69	74	69.2
pH			6.38	8.22
N-NH ₄ ⁺	mg/l		137	1074
Alcalinità parziale	mgCaCO ₃ /l		129	2939
Alcalinità totale	mgCaCO ₃ /l		808	4974
COD	g/kg	180.05	42.48	9.6
TKN	g/kg	5.06	3.52	0.5
P _{tot}	g/kg	0.84	0.49	0.2

Tabella 3.1: Caratteristiche degli inoculi della prima e seconda fase

3.2 SUBSTRATI

WAS – waste activated sludge

Generalmente i fanghi attivi sono caratterizzati dalla presenza di particelle fiocose e sono di colore marrone. Un colore troppo scuro può essere indice dell'instaurarsi di condizioni settiche. I fanghi attivi hanno, infatti, la tendenza a diventare rapidamente settici e di conseguenza producono odori sgradevoli, tipici dei processi putrefattivi (Metcalf & Eddy, 2006).

Il fango attivo, utilizzato durante la sperimentazione, è stato prelevato dall'ispessitore statico a gravità dell'impianto di depurazione di Treviso (fig. 3.3). L'impianto ha un bacino di 70,000AE, con un flusso in ingresso di acque reflue civili pari a 19,000m³/d, è implementato con un processo BNR a schema Johannesburg (Bolzonella et al., 2006). Il tempo di residenza dei fanghi (SRT) è di 15 giorni ed il rapporto F/M (*food to microorganism ratio*) è pari a 0.15 kgCOD/kgMLVSS (Bolzonella et al., 2012).



Figura 3.3: Ispessitore statico a gravità del WWTP di Treviso

Nessun pretrattamento è stato applicato al fango attivo, ispessito, utilizzato.

In tabella 3.2 vengono riportati i valori ottenuti dalle analisi di caratterizzazione eseguite sul fango utilizzato.

Parametri	U.M.	Media	Dev. Std	Min	Max
TS	g/Kg	47.86	14.28	20.91	96.34
TVS	g/Kg	33.06	10.10	13.24	63.41
TVS/TS	%	69.06	4.10	46.67	80.95
COD	g/Kg	51.30	11.50	28.75	73.13
TKN	g/Kg	3.29	0.75	1.63	4.50
P_{TOT}	g/Kg	0.91	0.33	0.49	1.50

Tabella 3.2: Caratterizzazione WAS

Il fango attivo ispessito utilizzato, è caratterizzato da un contenuto medio di solidi totali pari al 4.7% circa del peso umido e da una frazione di solidi volatili del 70% dei TS. Il rapporto COD/TKN risulta essere mediamente pari a 17.

OFMSW

Durante la sperimentazione è stata utilizzata la frazione organica del rifiuto solido urbano derivante dalla raccolta differenziata del tipo porta-a-porta effettuata nell'area della provincia di Treviso, la cui composizione merceologica è già stata riportata in tabella 2.1.

Dopo preventiva vagliatura e deferrizzazione, la matrice è stata sottoposta ad una prima triturazione mediante un tritratore ad alberi contrapposti (fig. 3.4) per ottenere la riduzione della pezzatura al di sotto dei 5 cm.



Figura 3.4: Tritratore utilizzato durante la sperimentazione e particolari dello stesso

La matrice così ottenuta è stata, sottoposta ad un'ulteriore operazione di triturazione attraverso un dissipatore sotto livello (fig. 3.5) per ottenere una matrice più omogenea possibile.



Figura 3.5: Dissipatore sotto livello utilizzato durante la sperimentazione

In tabella 3.3 vengono riportati i valori ottenuti dalle analisi di caratterizzazione del substrato, eseguite su campioni prelevati dal materiale ottenuto dopo triturazione con il trituratore ad alberi contrapposti.

Parametri	U.M.	Media	Dev. Std	Min	Max
TS	g/Kg	243.9	38.8	198.97	860.00
TVS	g/Kg	226.1	41.3	153.45	850.00
TVS/TS	%	92.7	2.58	82.08	98.84
COD	g/Kg	241.3	48.9	165.43	306.41
TKN	g/Kg	6.7	1.3	4.87	10.98
Ptot	g/Kg	1.5	0.7	0.84	2.85

Tabella 3.3: Caratterizzazione OFMSW

La frazione organica dei rifiuti solidi urbani, utilizzata nel periodo di sperimentazione è caratterizzata da un contenuto medio di solidi totali pari al 25% circa del peso umido e da una frazione di solidi volatili del 90% dei TS. Questi dati, mettono in evidenza l'elevato grado di biodegradabilità della OFMSW, che, unito ad un buon rapporto tra i macronutrienti (COD:TKN:P) rende questo substrato molto adatto a processi trattamento biologici. In

particolare, il rapporto COD/TKN risulta essere, mediamente pari a 36, più del doppio di quello caratterizzante il WAS utilizzato.

3.3 REATTORI UTILIZZATI e ALIMENTAZIONE

La sperimentazione è stata condotta utilizzando due reattori in scala pilota con volume pari a 0.23m^3 (figure 3.6 e 3.7), entrambi di tipo CSTR. Su ciascun reattore è installato un motore elettrico da 1 Kw per consentire la rotazione di un albero alla velocità di 30 giri/minuto e garantire la completa miscelazione, al fine di massimizzare il grado di uniformità del materiale all'interno del reattore. Un buon sistema di miscelazione è fondamentale per evitare fenomeni di stratificazione. L'ingresso per il feed è situato nella parte superiore dei reattori ed è composto da un imbuto collegato ad un tubo che penetra nel reattore. Un troppo pieno permette di mantenere costante il volume di lavoro dopo l'alimentazione, mentre l'effluente di ciascun reattore, fuoriuscito dal troppo pieno, viene raccolto separatamente.

Nella parte superiore sono presenti due valvole collegate all'interno del reattore, dedicate al campionamento del gas.

Il biogas prodotto, viene inviato ad una guardia idraulica esterna, allo scopo di mantenere una sovrappressione di esercizio pari a 0.1m di colonna d'acqua.



Figura 3.6: Reattori utilizzati durante la sperimentazione



Figura 3.7: Dettaglio dei reattori utilizzati

La temperatura di 55°C è mantenuta costante grazie alla presenza di una camicia esterna coibentata, il riscaldamento avviene attraverso un circuito termoidraulico. La temperatura all'interno del reattore è controllata da una sonda termostatica PT100, con uno scarto di $\pm 0.1^\circ\text{C}$. L'alimentazione dei reattori è avvenuta manualmente, attraverso l'imbuto presente nei reattori, ed in modalità semicontinua: una volta al giorno per 5 giorni alla settimana.

Come già accennato, il lavoro di sperimentazione si basa sulla fattibilità del processo utilizzando proporzioni reali tra i due substrati, facendo quindi, necessariamente, riferimento alle produzioni specifiche stimate: OFMSW $300\text{g}_{\text{wet}}/\text{AEd}$ (Battistoni et al., 2005) e WAS $60\text{g}_{\text{dry}}/\text{AEd}$ (Metcalf & Eddy, 2006). Sulla base di queste quantità, l'alimento della prima fase è formato da una miscela di OFMSW e WAS nelle proporzioni di 1:1 su base TVS.

L'alimentazione della seconda fase è costituita esclusivamente dall'effluente della prima fase. Il dosaggio dell'alimentazione è avvenuto utilizzando una bilancia elettronica *Kern DS* con una sensibilità di $\pm 0.001\text{kg}$.

3.4 CONDIZIONI OPERATIVE

Il periodo di sperimentazione è durato complessivamente 180 giorni, durante i quali si è voluto verificare quali valori dei parametri di processo, HRT e OLR in particolare, permettono di raggiungere e mantenere uno stato stazionario.

A tale scopo, il lavoro è stato suddiviso in 4 run caratterizzate ciascuna da differenti tempi di residenza idraulica e carico organico. La tabella 3.4 riassume le condizioni operative adottate durante la sperimentazione.

		RUN 1		RUN 2		RUN 3		RUN 4	
	U.M.	I FASE	II FASE	I FASE	II FASE	I FASE	II FASE	I FASE	II FASE
HRT	d	3.3	15	2.3	16	2.3	16	1.5	17
OLR	KgTVS/m ³ d	17	3.5	17	3.5	25	3	35	3
T	°C	55	55	55	55	55	55	55	55

Tabella 3.4: Condizioni operative adottate durante la sperimentazione

La scelta di applicare HRT sempre più bassi nella prima fase è legata alla ricerca del miglior tempo di ritenzione idraulica per facilitare la produzione di idrogeno, ossia per favorire la popolazione batterica idrogenogenica a sfavore di quella metanogena. Operando con bassi HRT si favorisce il wash-out dei microrganismi produttori di metano, dal momento che essi hanno cinetiche di crescita più lente. Inoltre, lavorando ad HRT più bassi si cerca di limitare l'accumulo di ammoniaca nel mezzo.

Nella terza e quarta run si è poi deciso anche di aumentare il carico organico, al fine di promuovere l'instaurarsi di condizioni di acidogenesi e contemporaneamente cercando di inibire la proliferazione di batteri metanogeni. Le cinetiche della fase metanigena sono, infatti, caratterizzate da inibizione da substrato.

La temperatura di esercizio è stata di 55°C per tutta la durata della sperimentazione.

Il flusso di massa in uscita dal fermentatore è stato opportunamente dosato nella seconda fase in modo da mantenere il corretto HRT.

Si è altresì, deciso di non ricircolare il digestato in testa al processo, al fine di verificare l'efficacia del sistema tampone instauratosi a seguito del processo di fermentazione WAS-OFMSW.

Lo schema di processo, relativo ai due reattori, è rappresentato in figura 3.8.

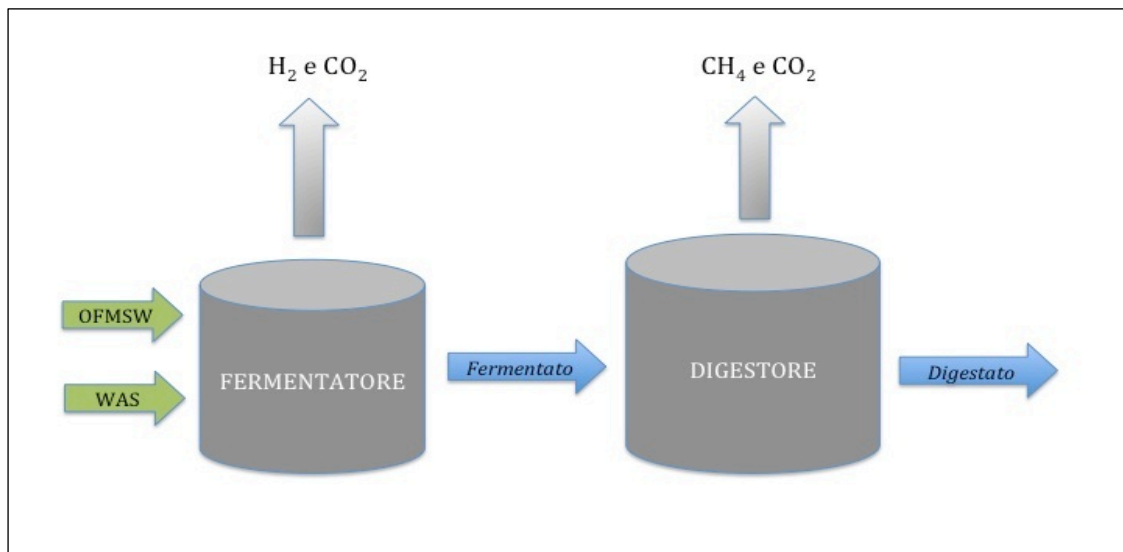


Figura 3.8: Schema di processo relativo ai due reattori utilizzati

3.5 METODI ANALITICI e PIANO DI MONITORAGGIO

3.5.1 METODI ANALITICI

Il monitoraggio dei reattori è avvenuto tramite analisi di caratterizzazione sulle matrici ed analisi di stabilità del processo. Per l'esecuzione di tutte le analisi sono stati adottati metodi chimico-fisici in accordo con gli Standard Methods (APHA – AWWA – WEF, 1998).

Analisi di caratterizzazione

La caratterizzazione è stata effettuata sulle matrici (WAS e OFMSW) e sull'effluente della prima e seconda fase. Le analisi condotte sono:

Solidi totali (TS, gTS/Kg_{ww}): rappresentano la totalità delle sostanze secche presenti nel campione, espresse come somma della frazione organica ed inerte. Vengono determinati mediante essiccamento in stufa a 105°C per 48h.

Solidi Totali Volatili (TVS, gTVS/Kg_{ww}): rappresentano la frazione organica volatile dei solidi totali. Vengono determinati per differenza tra i TS e le ceneri ottenute dopo trattamento in muffola a 600°C per 24h.

Domanda chimica di ossigeno (COD, mgO₂/l): il test del COD serve per determinare la quantità equivalente di ossigeno richiesto per ossidare per via chimica, le sostanze organiche presenti nel campione. L'analisi prevede l'utilizzo di bicromato di potassio come ossidante ed è stata effettuata su campione secco.

Azoto totale Kjeldahl (TKN, mgN/gTS): rappresenta la somma dell'azoto organico e di quello ammoniacale. L'analisi si basa su digestione acida a 370°C, successivamente il campione viene distillato in corrente di vapore a pH alcalino ed infine viene effettuata una misura spettrofotometrica.

Fosforo Totale (P_{tot}, mgP-PO₄³⁻/gTS): il campione viene sottoposto a trattamento preliminare di digestione acida, così da trasformare tutti i composti organici ed inorganici del fosforo presenti nel campione, in ortofosfati. Il fosforo totale viene poi determinato per via spettrofotometrica.

Analisi di stabilità

Sono state effettuate giornalmente su campioni di effluente dai due reattori. Due volte a settimana sono state effettuate anche sul fango. Le analisi condotte sono:

pH: è indicatore della stabilità del mezzo. La sua variazione dipende dal potere tampone del sistema, ma indica anche un'alterazione dell'equilibrio nella catena trofica dei microrganismi presenti nel reattore. Viene determinato attraverso l'uso di un pHmetro, previa filtrazione del campione su filtri a fascia nera.

Alcalinità (alk, mgCaCO₃/l): è misura delle basi deboli presenti nel sistema (idrossidi, bicarbonati e carbonati). Viene determinata mediante titolazione con soluzione acida di riferimento (acido cloridrico a concentrazione nota). Generalmente si rileva l'alcalinità parziale (PA) a pH 6.0 e l'alcalinità totale (TA) a pH 4.0 al fine di monitorare il loro divario: un incremento di quest'ultimo può implicare instabilità del sistema.

Ammoniaca (mgN-NH₄⁺/l): deriva dalla degradazione della materia organica (proteine e aminoacidi) e viene determinata attraverso distillazione in corrente di vapore a pH alcalino e successiva lettura spettrofotometrica.

Acidi grassi volatili (VFA, mgCOD/l o mgCH₃COOH/l): in questo lavoro per VFA s'intende la somma degli acidi acetico, propionico, isobutirrico, butirrico, isopentanoico, pentanoico, isocaproico, caproico ed eptanoico, espressa in mgCOD/l. Le analisi sono state effettuate, previa filtrazione del campione a 0.45µm, utilizzando un gas cromatografo Carlo Erba™ equipaggiato con detector a ionizzazione di fiamma (FID). La fase stazionaria è costituita da

colonna capillare in silice *fusa Supelco NUKOL™* (15m x 0.53mm x 0.5µm spessore del film), come *carrier* è stato utilizzato idrogeno gassoso. La programmata di temperatura parte da 80°C e raggiunge i 200°C (10°C/min), mentre il FID è mantenuto a 220°C.

Produzione e composizione del biogas: la produzione di biogas è stata monitorata attraverso due misuratori di portata *Ritter Company™*. Per quanto riguarda l'analisi qualitativa, le percentuali di CH₄, CO₂ e O₂ sono state determinate utilizzando un analizzatore portatile di gas ad infrarossi GA2000™ (Geotchnical Instrument™). La percentuale di idrogeno è stata invece determinata attraverso l'utilizzo di un gascromatografo *GC Agilent Technology 6890N™* equipaggiato con colonna HP-PLOT MOLESIEVE™ (30m x 0,53m ID x 25µm spessore del film) e con un detector a conduttività termica (TCD). Come *carrier* è stato utilizzato argon gassoso.

3.5.2 PIANO DI MONITORAGGIO

I parametri di stabilità sono stati monitorati con frequenza giornaliera. Il contenuto di solidi totali e volatili è stato determinato mediamente due volte a settimana. Le analisi relative a COD, TKN e P_{tot} sono invece state condotte una volta a settimana.

La tabella 3.5 riassume i parametri monitorati e la frequenza di ogni analisi.

Parametri di stabilità	Unità di misura	Frequenza
pH	-	Giornalmente
Alcalinità	mgCaCO ₃ /l	Giornalmente
Ammoniaca	mgN-NH ₄ ⁺	Giornalmente
Acidi grassi volatili (VFA)	mgCOD/l	Giornalmente
Conducibilità	mS/cm	Giornalmente
Parametri di processo		
Tempo di residenza idraulico (HRT)	d	
Carico organico (OLR)	kgTVS/m ³ d	Giornalmente
Analisi di caratterizzazione		
Chemical Oxygen Demand (COD)	mgCOD/l	1 volta a settimana
COD solubile (sCOD)	mgCOD/l	2 volte a settimana
Total Kjeldal Nitrogen (TKN)	mgN/l	1 volta a settimana
Fosforo totale (P _{tot})	mgP-PO ₄ /l	1 volta a settimana
Solidi totali e volatili (TS e TVS)	g/l	2 volte a settimana
Rese		
Velocità di produzione di gas (GPR)	m ³ _{biogas} /m ³ _r d	Giornalmente
Produzione specifica di gas (SGP)	m ³ _{biogas} /kgTVSd	Giornalmente
Composizione del gas (%CH ₄ - %CO ₂ - %H ₂)	%	Giornalmente

Tabella 3.5: Piano di monitoraggio

4 RISULTATI E DISCUSSIONE

4.1 RUN 1

La prima parte della presente sperimentazione si è svolta in una run della durata di 40 giorni. Al reattore di dark fermentation (F1) è stato applicato un HRT pari a 3.3 giorni al fine di favorire lo sviluppo delle comunità batteriche idrogenogeniche ed al contempo sfavorire quelle dei microrganismi metanogeni. Per il secondo reattore (F2), il tempo di residenza idraulico stabilito è stato maggiore (15 giorni) per permettere l'instaurarsi del processo di metanogenesi. L'HRT totale permette di ottenere un prodotto stabilizzato.

Il carico organico (OLR) medio applicato è stato di 17KgTVS/m³d per F1 e di 3.5KgTVS/m³d per F2; la seconda fase è stata alimentata con un'aliquota opportuna dell'effluente della prima fase.

Lo studio è iniziato applicando le suddette condizioni, dato che da sperimentazioni condotte precedentemente, esse sembrano rappresentare la migliore combinazione per un sistema a due fasi di digestione anaerobica di sola OFMSW, ottimizzato alla produzione di idrogeno (Cavinato et al., 2011).

Il sistema ha però mostrato precocemente segnali di instabilità. Come si evince dalla figura 4.1, l'andamento della concentrazione di azoto ammoniacale ha seguito un trend sempre crescente, fino ad arrivare a valori superiori agli 800mgN-NH₄⁺/l attorno al trentesimo giorno.

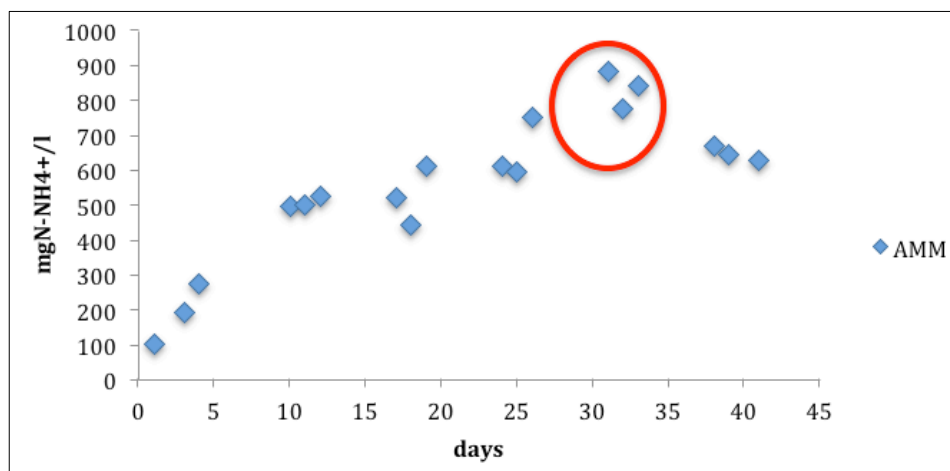


Figura 4.1: Andamento di N-NH₄⁺ durante la run 1

In corrispondenza di tale picco, si è verificato un repentino calo nelle rese di produzione di idrogeno, come si può vedere dalla figura 4.2.

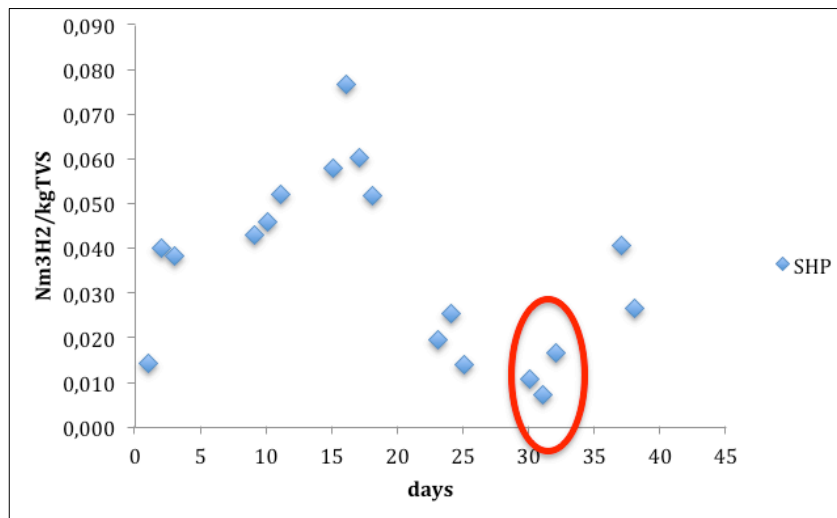


Figura 4.2: Andamento della produzione specifica di idrogeno durante la run 1

Dai dati raccolti, emerge quindi come l'accumulo di ammoniaca assuma particolare rilevanza come importante fattore in grado di compromettere la stabilità del sistema.

Confrontando in un unico grafico (fig. 4.3) l'andamento della produzione specifica di idrogeno (SHP) ed il trend della concentrazione di ammoniaca nel sistema di dark fermentation, appare evidente la relazione tra i due parametri:

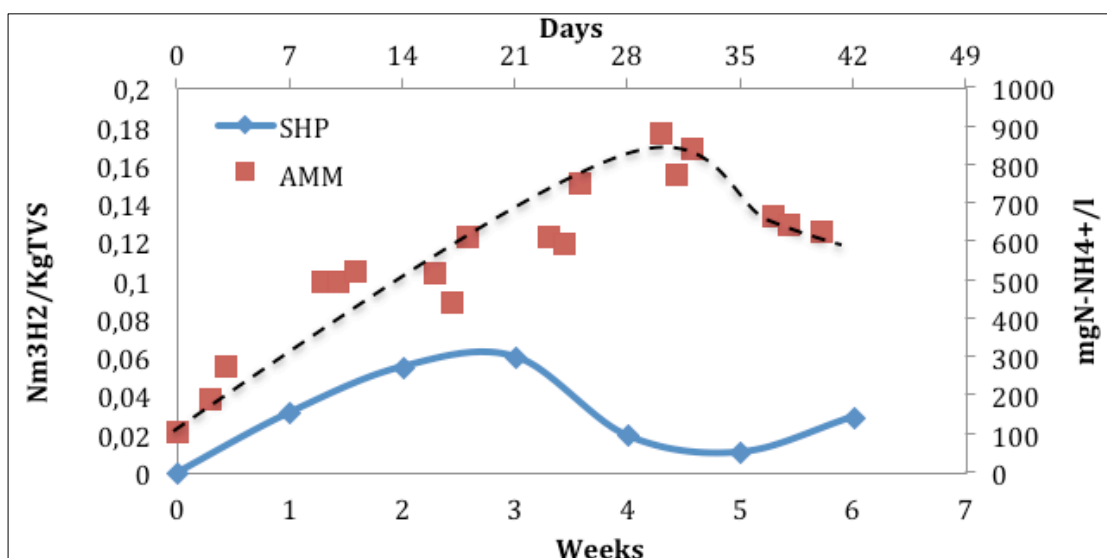


Figura 4.3: Andamento di SHP vs concentrazione di ammoniaca

In corrispondenza di concentrazioni superiori agli 800mgN-NH₄⁺/l si osserva l'abbassamento delle prestazioni del sistema in termini di produzione specifica di idrogeno.

Vista la natura particolare della codigestione, soprattutto in relazione alle proporzioni applicate tra i due substrati, si può affermare che l'accumulo progressivo di ammoniaca nella prima fase, sia dovuto in gran parte all'apporto del fango in termini di azoto totale. Il WAS utilizzato è, infatti, caratterizzato da un rapporto COD/TKN di circa 17. A questo, si aggiunge, anche, la quantità di ammoniaca derivante dalla degradazione dei composti di natura proteica contenuti nella OFMSW.

In corrispondenza della decrescita della produzione di idrogeno, si è verificato anche un aumento nella produzione di metano (fig. 4.4), fenomeno che potrebbe essere ricondotto all'instaurarsi di meccanismi di proliferazione della comunità batterica metanogena. Si ricorda, infatti, che una delle vie metaboliche per la produzione di metano, è quella idrogenotrofa. Queste condizioni potrebbero esser state favorite da un HRT troppo elevato per il sistema di codigestione realizzato in questo lavoro.

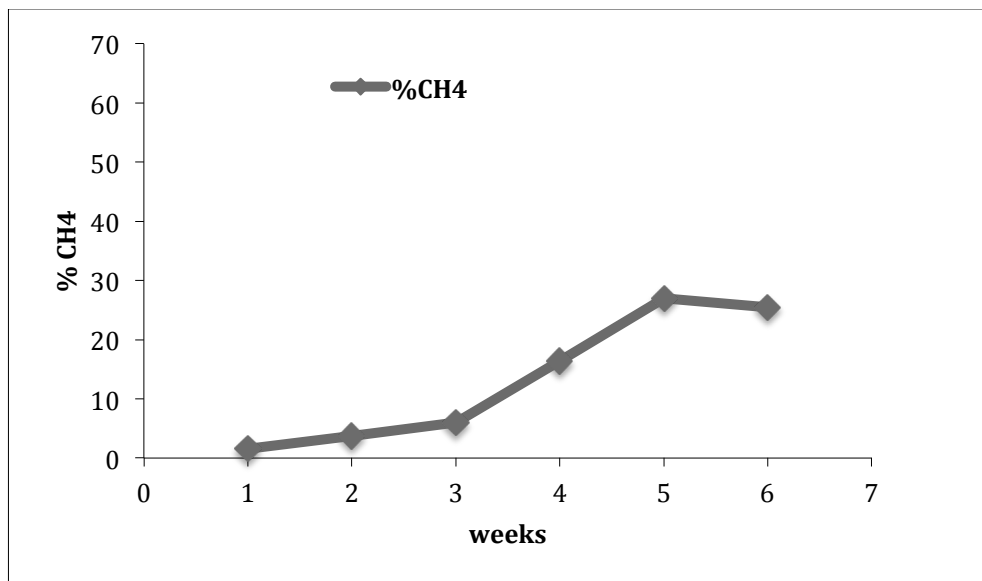


Figura 4.4: Andamento della percentuale di metano durante la run 1

Dal grafico in figura 4.5 si può osservare come un abbassamento del carico organico, accompagnato da un effetto di diluizione sulla concentrazione di ammoniacale, permetta una ripresa nella velocità di produzione di idrogeno (HPR) e di gas (GPR).

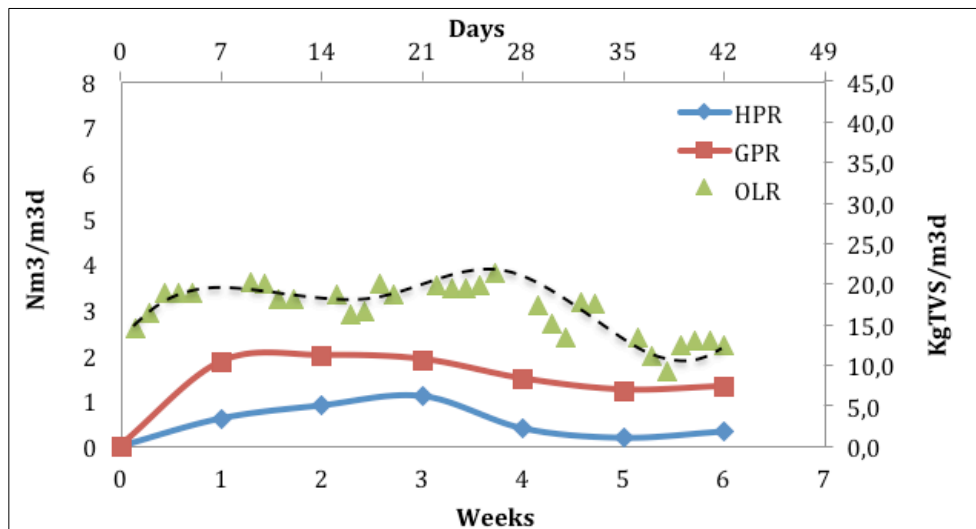


Figura 4.5: Andamenti relativi alla velocità di produzione di idrogeno (HPR) e del gas totale (GPR) e del carico organico (OLR) applicato alla run 1

Data la scelta di indagare la fattibilità di un sistema a doppia fase in codigestione, finalizzato alla produzione di idrogeno, utilizzando un rapporto reale e di conseguenza fisso, su base abitante equivalente, tra i due substrati, si è quindi deciso di interrompere la run ed indagare altre condizioni operative.

4.2 RUN 2

Visto l'accumulo di ammoniaca nella run 1, si è deciso di abbassare il tempo di residenza idraulico della prima fase, al fine di limitare il fenomeno inibitorio. Inoltre, operando con HRT minori si cerca di limitare la possibile proliferazione della popolazione batterica metanigena.

La run 2 ha avuto una durata complessiva di 70 giorni ed è caratterizzata nella prima fase da HRT di 2.3d e OLR medio di 17KgTVS/m³d, quindi invariato rispetto alla run precedente. La seconda fase è caratterizzata da HRT pari a 16 d e OLR medio di 3.5KgTVS/m³d.

Si è deciso di mantenere invariato il carico per indagare quale dei due parametri di processo influenzi maggiormente il sistema studiato, quindi si è deciso di intervenire solo sul tempo di residenza idraulico.

Il sistema ha raggiunto la stabilità nella seconda settimana di sperimentazione, dopo circa 6 HRT.

I profili temporali relativi alle rese di produzione di gas per la prima fase, dai quali si può dedurre la condizione di stabilità raggiunta, sono riportati nelle figure che seguono (figure 4.6, 4.7 e 4.8).

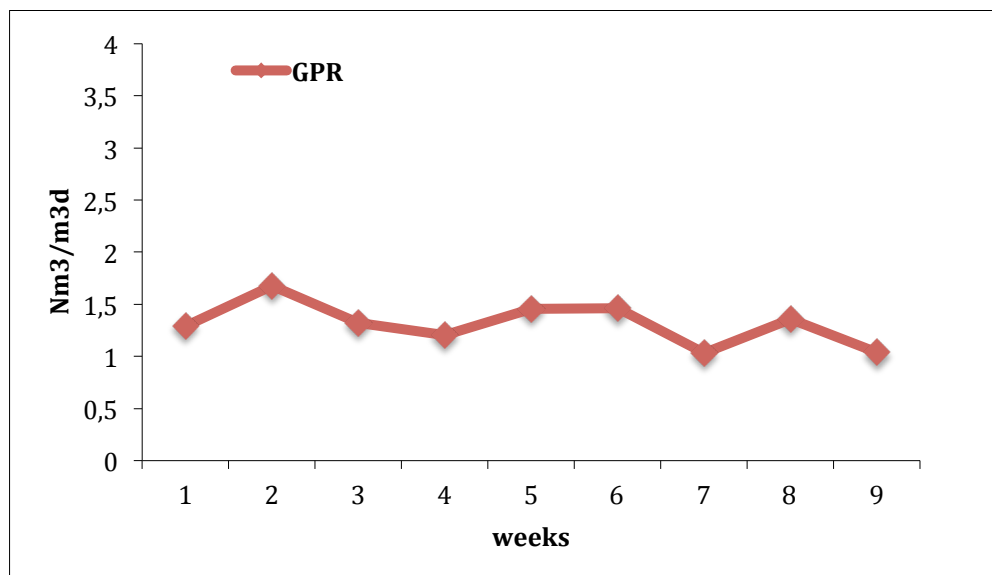


Figura 4.6: Andamento della velocità di produzione di gas totale relativo alla prima fase

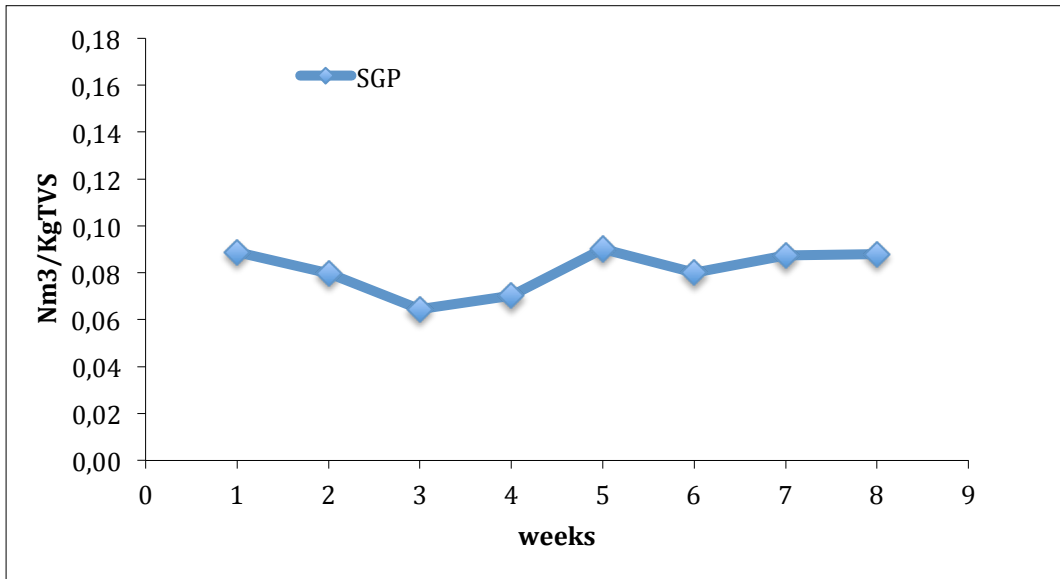


Figura 4.7: Andamento della produzione specifica di gas, relativa alla prima fase

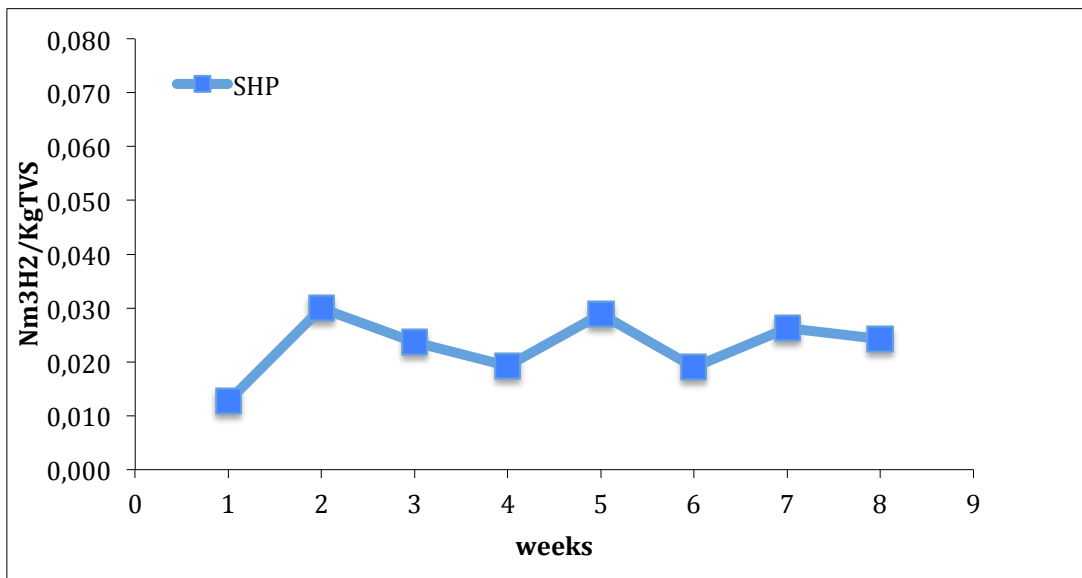


Figura 4.8: Andamento della produzione specifica di idrogeno durante la run 2

Per la prima fase si osserva una velocità media di produzione di gas (GPR) pari a $1.26\text{Nm}^3/\text{m}^3\text{d}$, mentre la produzione specifica di gas (SGP) raggiunge un valor medio di $0.07\text{Nm}^3/\text{kgTVS}$. La produzione specifica di idrogeno (SHP) media è risultata pari a $0.024\text{Nm}^3/\text{kgTVS}$.

Il pH medio è pari a 5.3 e si attesta intorno a valori prossimi all'optimum per l'attività dell'idrogenasi (fig. 4.9).

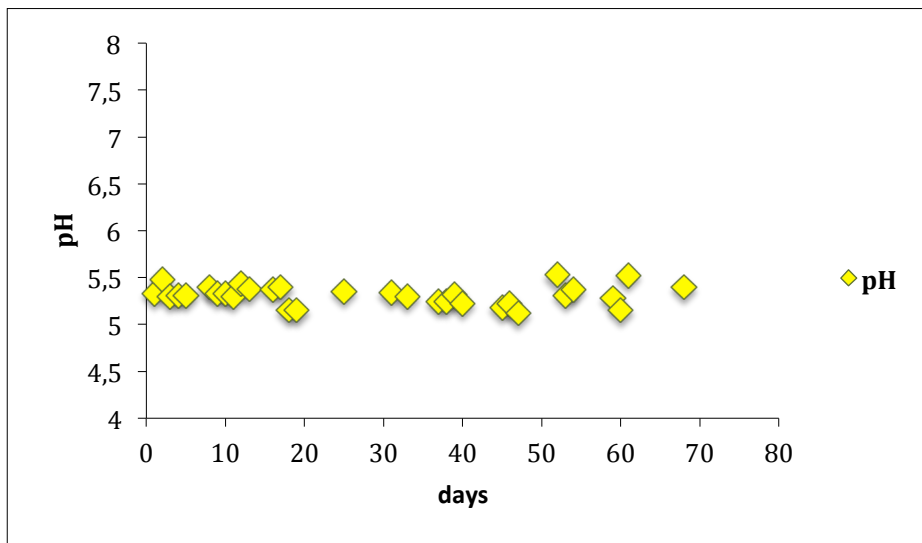


Figura 4.9: Grafico relativo ai valori di pH registrati durante la run 2

Anche il grafico relativo all'alcalinità del sistema di prima fase (fig. 4.10), conferma il raggiungimento della stabilità. L'alcalinità totale raggiunge valori medi pari a 2,818mgCaCO₃/l.

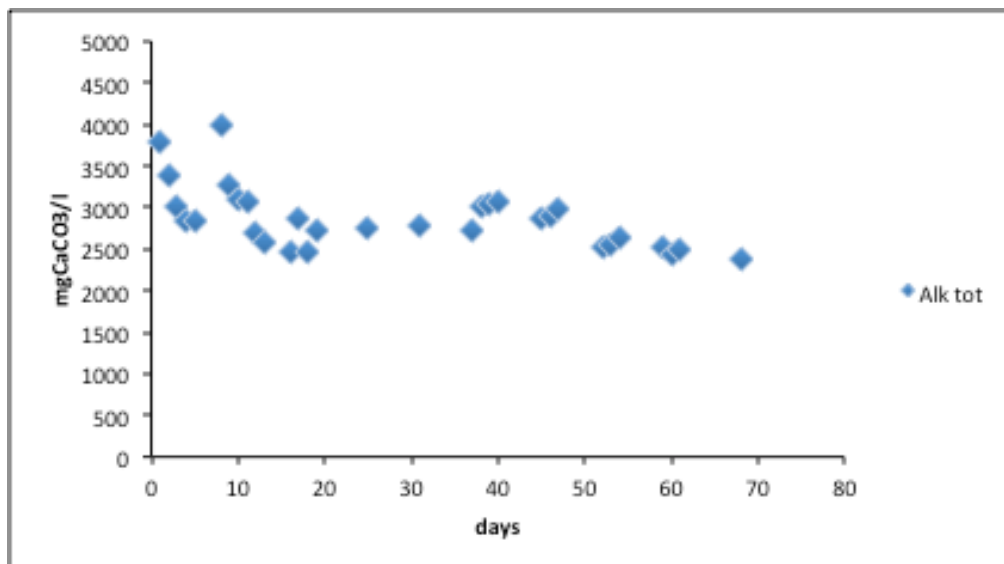


Figura 4.10: Profilo dell'alcalinità relativo alla run 2

In queste condizioni operative, sembra verificata l'efficacia del sistema tampone, instauratosi nel processo di co-fermentazione, allo scopo di mantenere il pH a valori idonei alla produzione

di idrogeno. Va considerato anche che l'apporto esterno di $N-NH_4^+$ deriva dal fango e non da un ricircolo della seconda fase.

Le concentrazioni di $N-NH_4^+$ raggiungono valori medi di $643\text{mgN-NH}_4^+/\text{l}$ e comunque sempre sotto gli 800mg/l (fig. 4.11).

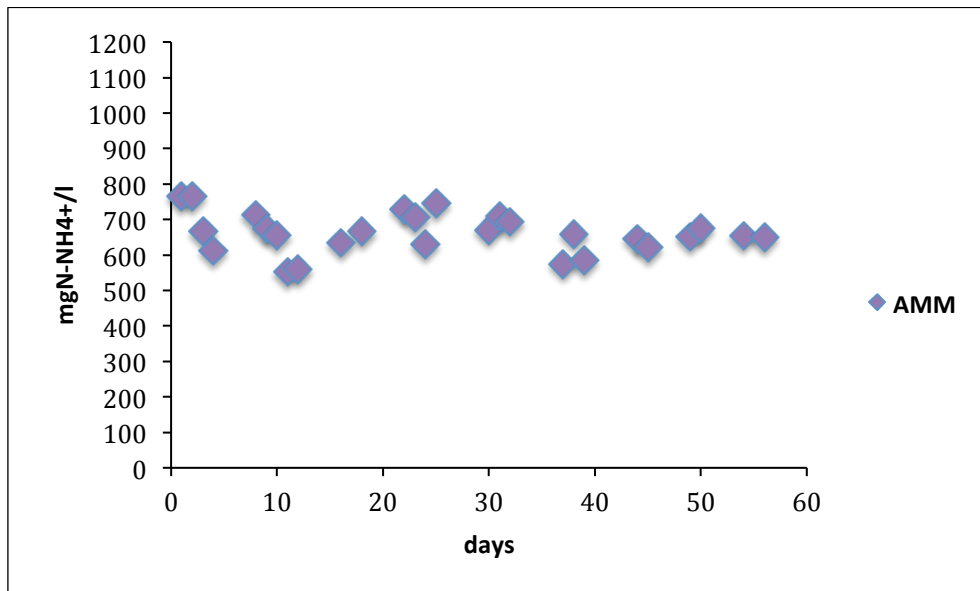


Figura 4.11: Andamento della concentrazione di ammoniaca durante la run 2

La figura 4.12, dalla quale appare evidente la condizione di stabilità, mostra l'andamento della produzione specifica di idrogeno in relazione alla concentrazione di ammoniaca: le condizioni operative applicate hanno permesso di mantenere pressoché costante la produzione specifica di idrogeno grazie anche al contenimento della concentrazione di azoto ammoniacale.

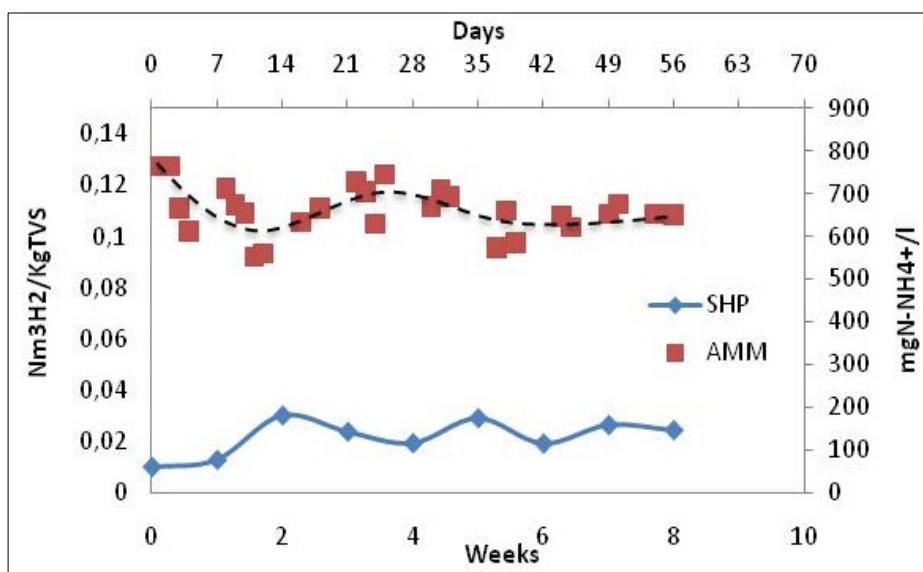


Figura 4.12: Andamento di SHP vs concentrazione di ammoniaca

Il tempo di residenza idraulico, più basso rispetto alla run 1, ha permesso anche di mantenere la produzione di metano attorno a valori medi pari a 3.5% in volume (fig. 4.13).

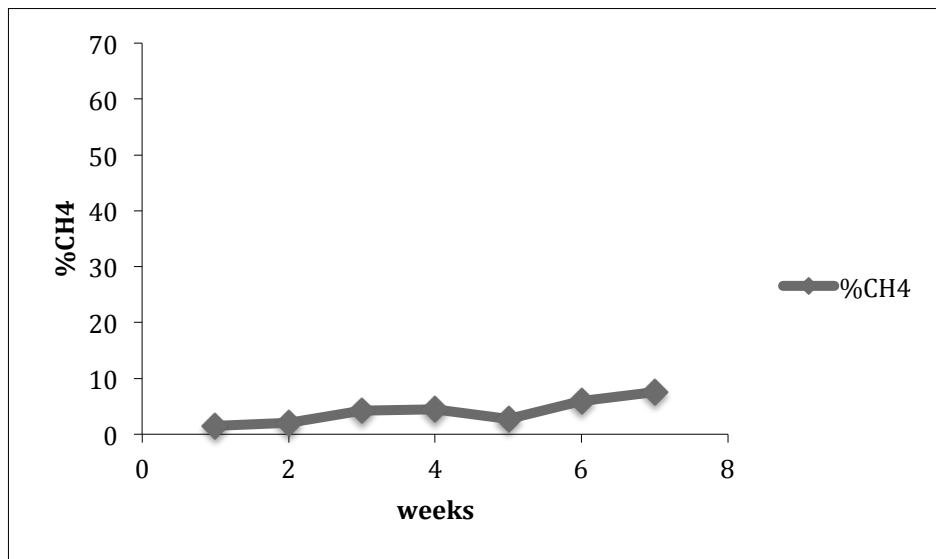


Figura 4.13: Profilo temporale della percentuale di metano nella prima fase durante la run 2

Come si evince dalla figura 4.14, mantenendo costante il carico organico, il processo ha mostrato stabilità sia nella velocità di produzione di idrogeno (HPR), sia nella velocità di produzione di gas (GPR).

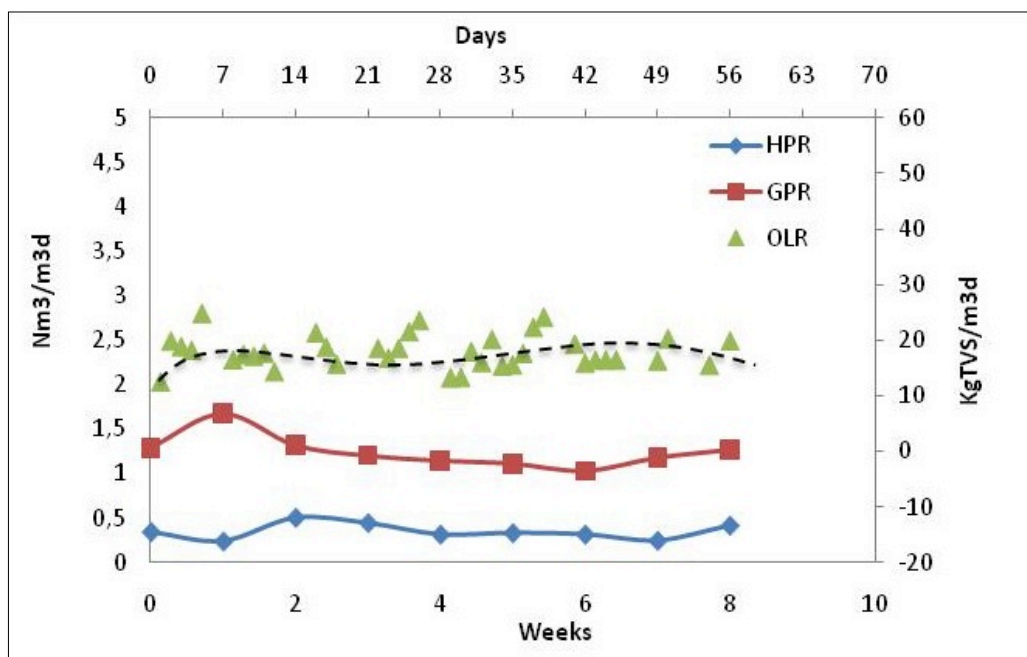


Figura 4.14: Andamenti relativi alla velocità di produzione di idrogeno (HPR) e del gas totale (GPR) e del carico organico (OLR) applicato alla run 2

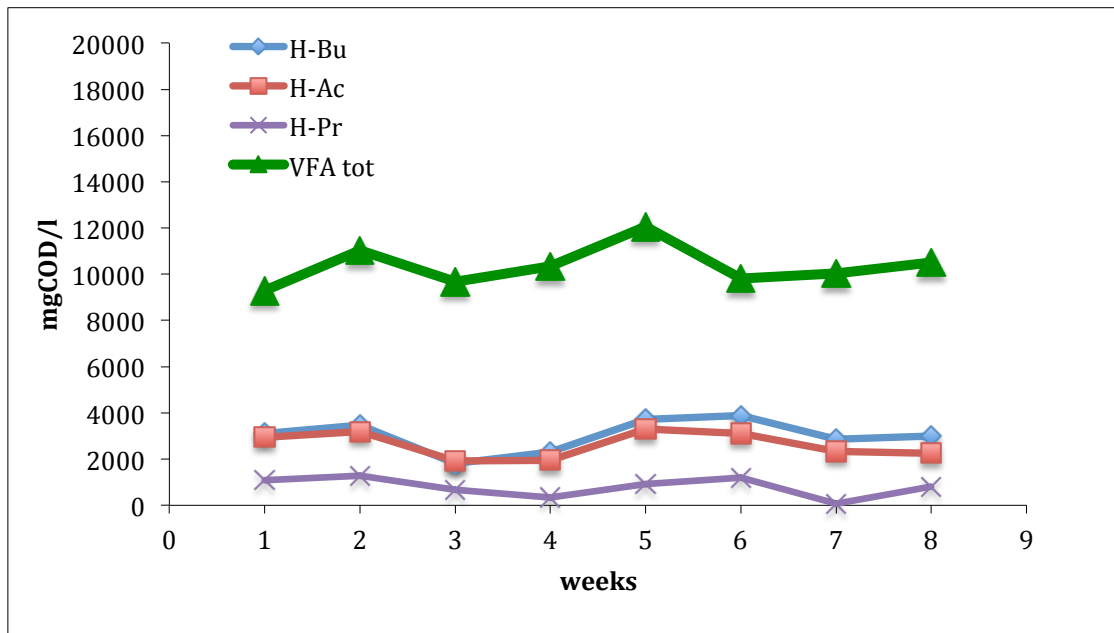


Figura 4.15: Profilo temporale degli andamenti di acido acetico, propionico, butirrico e andamento VFA totali, osservati durante la run 2

La figura 4.15 conferma che nel sistema si sono instaurate reazioni di produzione di acido acetico e butirrico che, si ricorda, sono i sottoprodotti della *pathway* metabolica idrogenogenica. Inoltre la bassa presenza di acido propionico suggerisce che non prevalgono meccanismi di produzione di prodotti più ridotti, ai quali è solitamente associata una bassa produzione di idrogeno (Antonopoulou et al., 2008).

In relazione, al possibile utilizzo come fonte di carbonio esterno che il fermentato può ricoprire, la condizione di stabilità raggiunta è caratterizzata da una produzione media di acidi grassi volatilitotali (VFA tot) pari a 10,631mgCOD/l (figure 4.15 e 4.16, quest'ultima mostra l'andamento della produzione giornaliera).

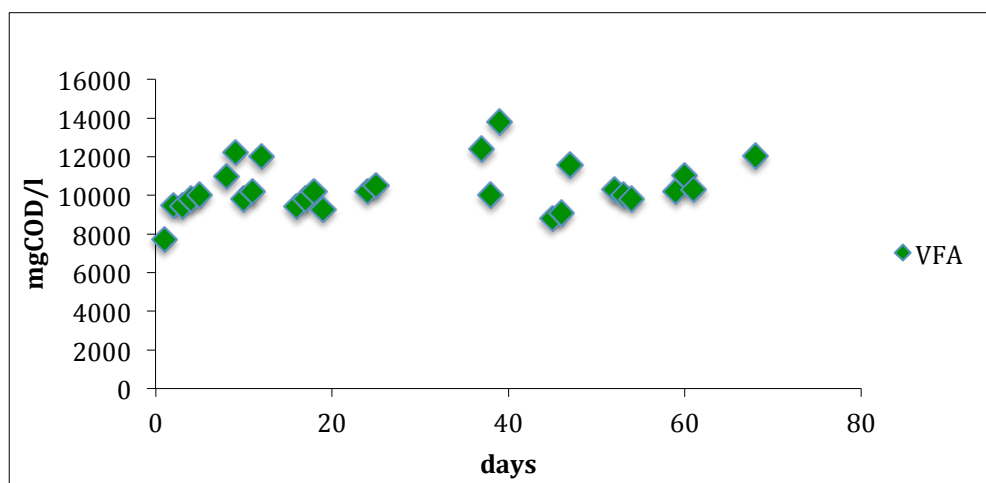


Figura 4.16: Andamento della produzione giornaliera di VFA

I VFA rientrano nella frazione solubile del COD (precisamente ne costituiscono circa il 75%), ed a quest'ultima (sCOD) si può fare riferimento volendo considerare l'idoneità del fermentato come supporto alla sezione BNR.

Si evidenzia quindi, che l'sCOD, raggiunge valori medi pari a 14,131mgCOD/l (fig. 4.17).

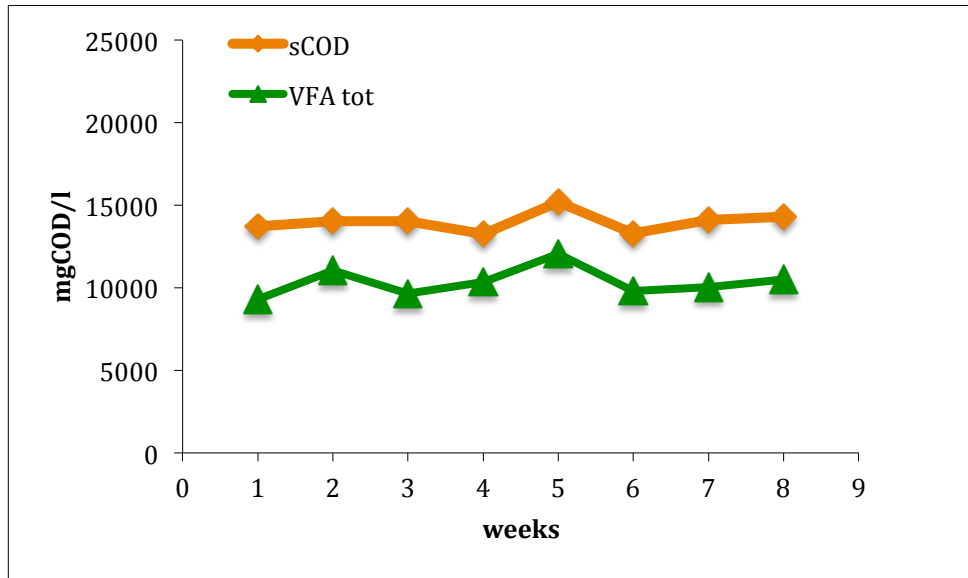


Figura 4.17: Andamento del COD solubile (sCOD) e VFA totali, osservato durante la run 2

Come si può dedurre dai dati riportati in tabella 4.1, il rapporto tra sCOD e $N-NH_4^+$ risulta pari a 20. Come accennato precedentemente, il rapporto necessario in ingresso alla sezione di rimozione dei nutrienti è circa pari 9, di conseguenza, nei casi in cui si renda necessaria una fonte di carbonio esterno a supporto delle fasi di denitrificazione e defosfatazione, la fase liquida prodotta dalla prima fase possiede ottimi requisiti.

In tabella 4.1 vengono riportati i valori medi, la deviazione standard, i valori massimi e minimi dei parametri di caratterizzazione e stabilità del processo, rilevati nel periodo di stabilità.

PARAMETRI	U.M.	Media	Dev. Std
TS	g/kg	44.4	6.8
TVS	g/kg	32.9	4.9
COD	g/kg	43.8	17.4
TKN	g/kg	2.2	0.7
Ptot	g/kg	0.8	0.2
VFA	mgCOD/l	10,631	1,628
sCOD	mgCOD/l	14,131	1,519
Alcalinità totale	mgCaCO ₃ /l	2,818	402
Alcalinità parziale	mgCaCO ₃ /l	-	-
pH		5.3	0.1
N-NH ₄ ⁺	mgN-NH ₄ ⁺ /l	643	71

Tabella 4.1: Caratterizzazione chimico-fisica degli effluenti liquidi della prima fase della run 2

SECONDA FASE

I profili temporali delle rese di produzione di gas, della fase di metanogenesi, sono riportati nelle figure seguenti (figure 4.18, 4.19 e 4.20).

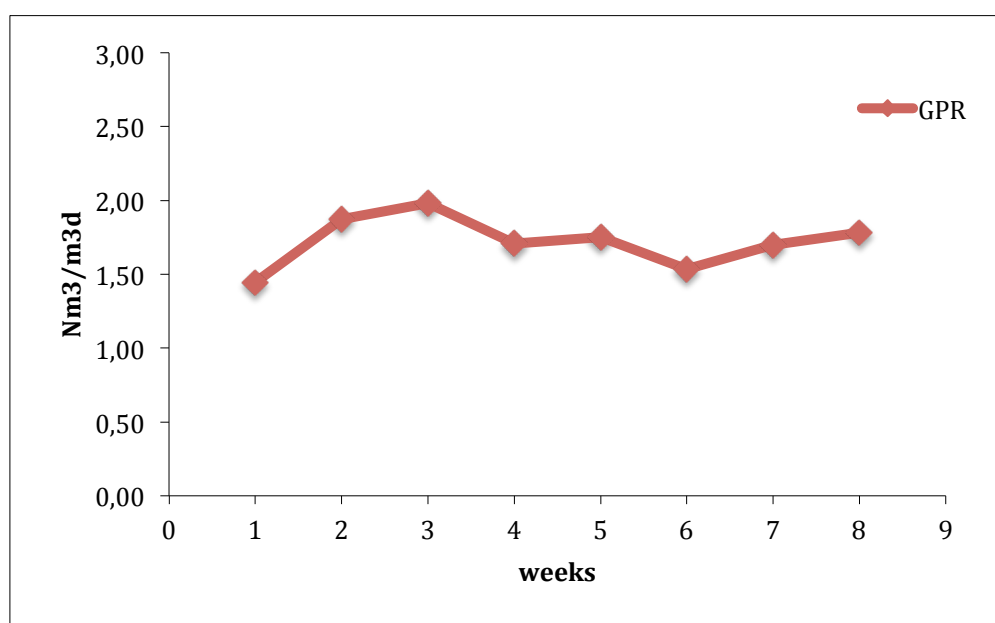


Figura 4.18: Andamento della velocità di produzione di gas totale relativo alla seconda fase durante la run 2

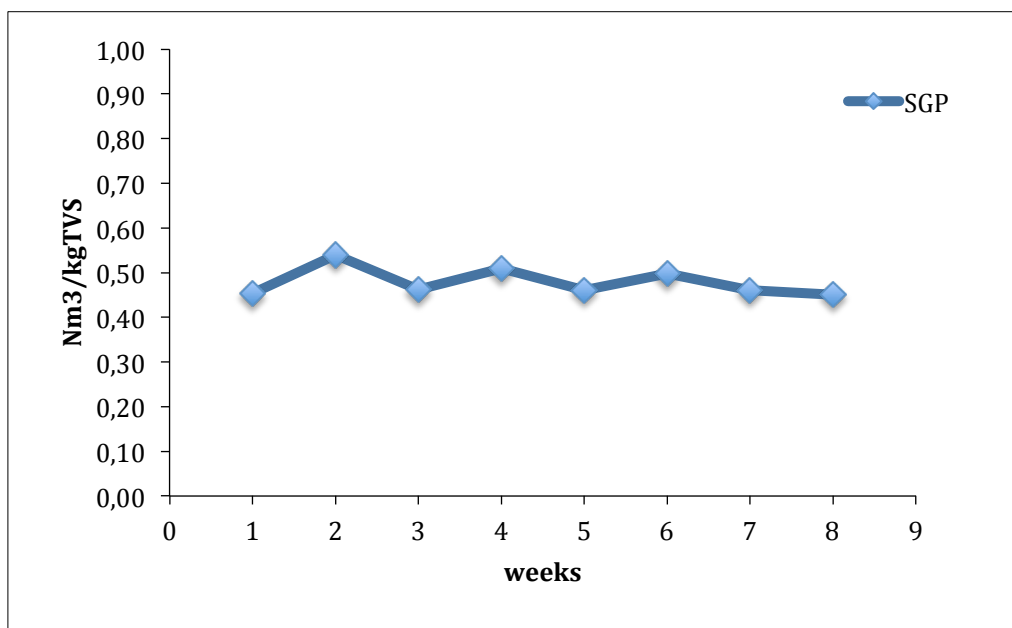


Figura 4.19: Andamento della produzione specifica di gas relativo alla seconda fase, durante la run 2

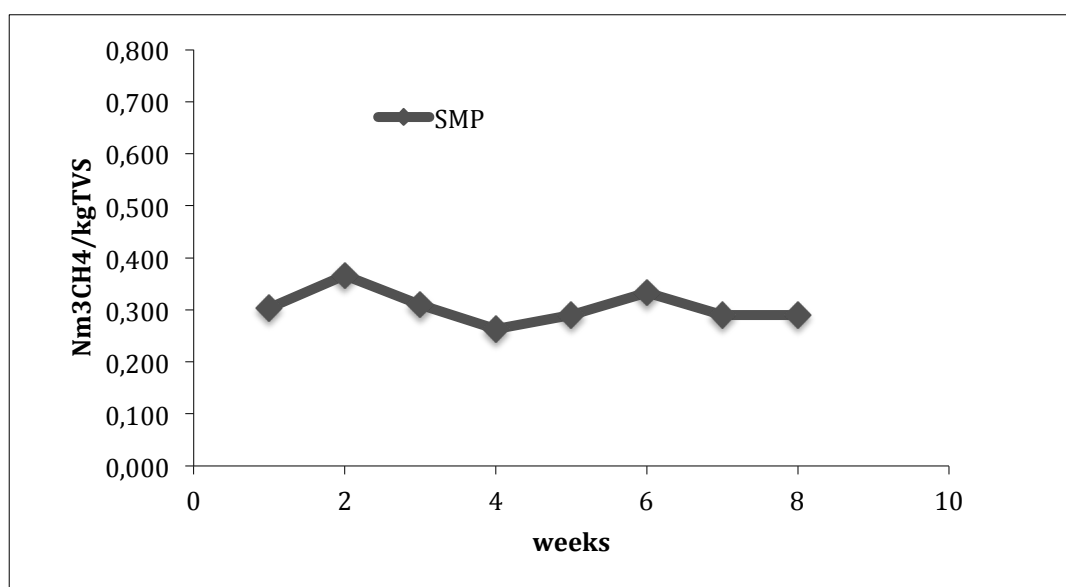


Figura 4.20: Andamento della produzione specifica di metano durante la run 2

Per la seconda fase si osserva una velocità media di produzione di gas (GPR) pari a $1.69\text{Nm}^3/\text{m}^3\text{d}$, mentre la produzione specifica di gas (SGP) raggiunge un valor medio di $0.5\text{Nm}^3/\text{kgTVS}$. La produzione specifica di metano raggiunge valori medi di $0.31\text{Nm}^3\text{CH}_4/\text{KgTVS}$.

Il processo mostra stabilità anche nella seconda fase, caratterizzata da una costante produzione di gas. La percentuale media di metano nel biogas prodotto è pari al 67% (fig. 4.21).

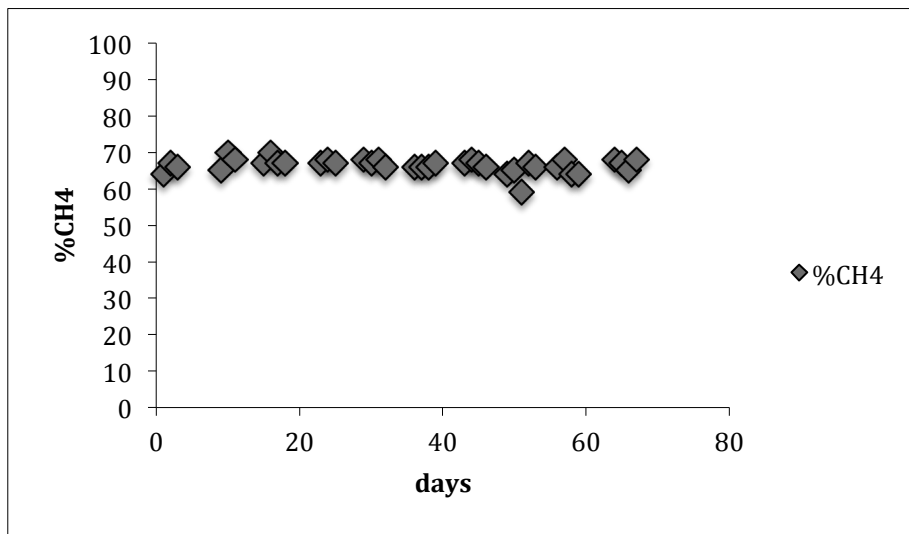


Figura 4.21: Andamento della percentuale di metano registrata durante la run 2

Il pH medio della seconda fase (fig. 4.22) è pari a 8.2, in linea con il range richiesto per l'attività dei microrganismi metanogeni.

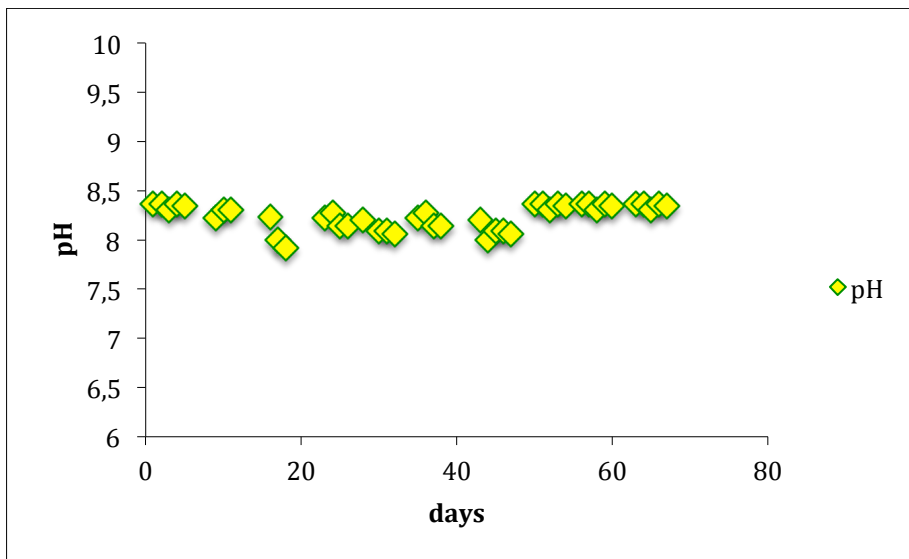


Figura 4.22: Andamento dei valori di pH della seconda fase registrati durante la run 2

In tabella 4.2 vengono riportati i valori medi, la deviazione standard, i valori massimi e minimi dei parametri di caratterizzazione relativi alla seconda fase, rilevati nel periodo di stabilità.

PARAMETRI	U.M.	Media	Dev. Std
TS	g/kg	35	8.6
TVS	g/kg	23.8	5.8
COD	g/kg	20.2	3.5
TKN	g/kg	1.2	0.2
Ptot	g/kg	0.4	0.2
VFA	mgCOD/l	258	114
sCOD	mgCOD/l	1,057	114
Alcalinità totale	mgCaCO ₃ /l	5,922	320
Alcalinità parziale	mgCaCO ₃ /l	3,721	310
pH		8.2	0.1
N-NH₄⁺	mgN-NH ₄ ⁺ /l	1,457	153

Tabella 4.2: Caratterizzazione chimico-fisica degli effluenti liquidi della seconda fase della run 2

BILANCIO TOTALE DEL BIOGAS PRODOTTO

Dall'analisi qualitativa del gas prodotto riportata nella figura 4.23, si evince come, operando nelle condizioni operative applicate durante questa run, sia possibile ottenere un biogas avente composizione tipica del bioHythane. Nello specifico, la percentuale di idrogeno si è mantenuta stabilmente prossima al 5%.

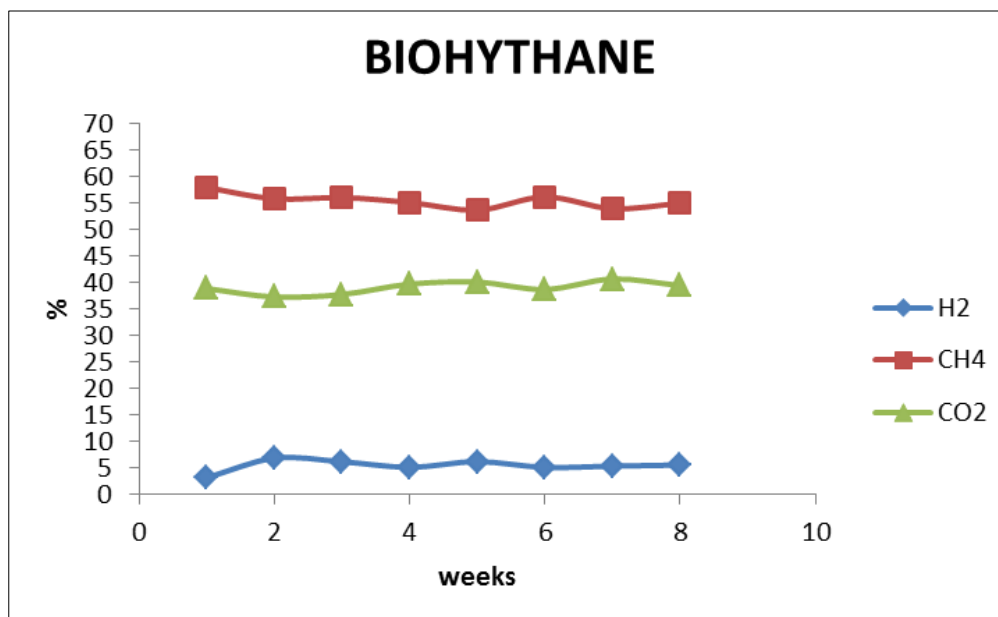


Figura 4.23: Composizione del biogas prodotto dall'intero sistema a doppia fase

Come esposto precedentemente, il bioHythane ottenuto potrà essere inviato al sistema di cogenerazione presente in impianto, ottenendo delle migliori performance in termini energetici ma anche e soprattutto ambientali: facendo riferimento ai risultati ottenuti dallo studio di De Santoli (2011, 2013) si può ragionevolmente ipotizzare che l'aggiunta di un 5% di idrogeno al biogas possa permettere una riduzione di circa il 20% nelle emissioni di NOx.

In tabella 4.3 si riportano i valori medi, le deviazioni standard, il valore massimo e quello minimo, delle rese di processo in termini di gas prodotto dal sistema.

PARAMETRI	U.M.	Media	Dev. Std	Min.	Max
GPR	Nm ³ /m ³ d	1.60	0.37	1.53	1.66
SGP	Nm ³ /kgTVS	0.51	0.05	0.45	0.58
SHP	Nm ³ H ₂ /kgTVS	0.024	0.01	0.013	0.030
H₂	%	5	1	4	6
CO₂	%	37	1	36	38
CH₄	%	58	1	56	60

Tabella 4.3: Rese di processo in termini di gas prodotto dal sistema

Come si può vedere, il processo è caratterizzato dunque da un GPR medio pari a 1.60Nm³/m³d e da una produzione specifica di biogas media di 0.51Nm³/kgTVS.

BILANCI DI MASSA DEL SISTEMA

In tabella 4.4 sono riportati i bilanci di massa del sistema.

	U.M.	IN	OUTgas F1	OUTgas F2	OUT	ERRORE %
TS	Kg/d	5.85	0.45	1.66	3.5	4
TVS	Kg/d	4.53	0.45	1.66	2.38	1
Ntot	Kg/d	0.28			0.26	7
Ptot	Kg/d	0.048			0.046	4

Tabella 4.4: Bilanci di massa del sistema

Come si può vedere, per tutti i bilanci di massa, tranne che per quello dell'azoto totale, l'errore associato risulta inferiore al 5%. Nel caso del Ntot, l'errore del 7% potrebbe essere imputabile ad imprecisioni nel campionamento o durante la procedura analitica.

4.3 RUN 3

In questa run si è deciso di indagare gli effetti di un carico maggiore sul sistema.

La scelta di aumentare il carico è legata fondamentalemente a due obiettivi: inibire l'attività dei microrganismi metanogeni e ottenere rese maggiori in termini di produzione di gas (GPR maggiori).

La run 3 è caratterizzata in F1 da un HRT pari a 2.3 giorni ed un OLR medio di 25KgTVS/m³d. La durata è stata di 35 giorni. La seconda fase è invece caratterizzata da un HRT pari a 16 giorni ed un OLR medio di 3KgTVS/m³d.

La figura 4.24 mostra gli andamenti relativi alla velocità di produzione di idrogeno (HPR) e di gas totale (GPR) in relazione al carico organico (OLR). Come si può vedere, il carico elevato rallenta la produzione di idrogeno, che mostra una ripresa in corrispondenza di una diminuzione di OLR.

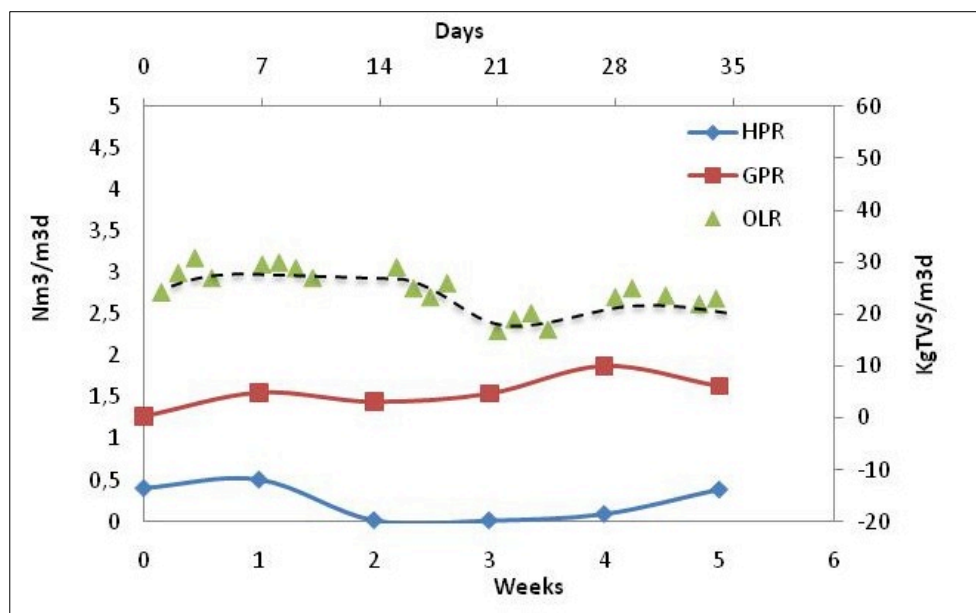


Figura 4.24: Andamenti relativi alla velocità di produzione di idrogeno (HPR) e del gas totale (GPR) e del carico organico (OLR) applicato alla run 3

Purtroppo anche in questo caso, il sistema non ha dimostrato stabilità e soprattutto l'attività idrogenogenica è risultata fortemente inibita. Infatti, dopo la prima settimana di operatività, i livelli della concentrazione di ammoniaca hanno raggiunto valori troppo elevati, superiori a 1,000mgN-NH₄⁺/l e, come già osservato nella run1, all'aumento dell'ammoniaca è corrisposto

un drastico calo nelle rese di produzione specifica di idrogeno (SHP). Dalla figura 4.25 appare evidente l'andamento speculare dei due parametri.

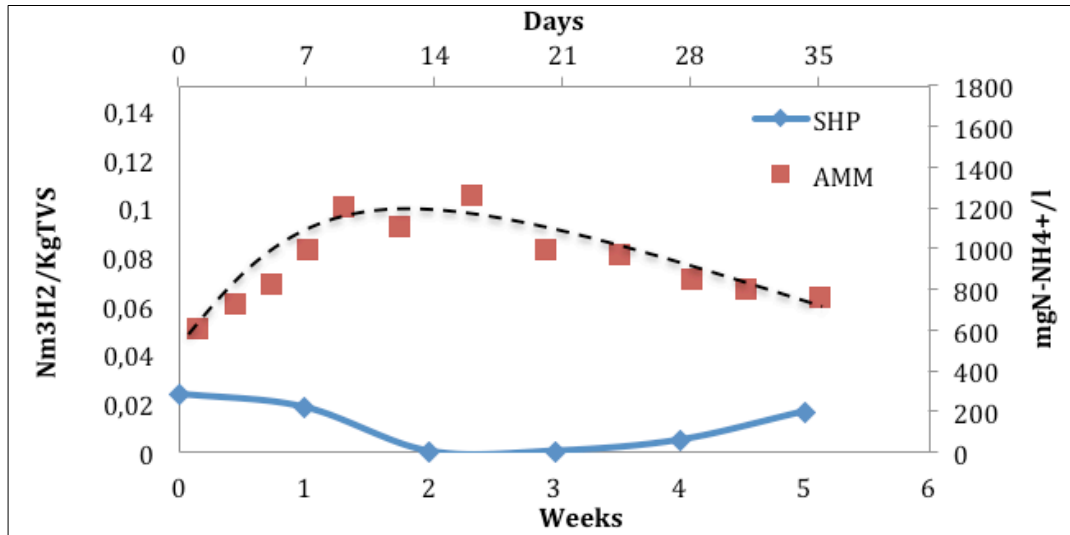


Figura 4.25: Andamento di SHP vs concentrazione di ammoniaca

Un carico troppo elevato potrebbe inoltre comportare un accumulo di acidi nel sistema con corrispondente calo del pH. Come si può vedere dalla figura 4.26, il pH della terza settimana, cioè nel periodo di minima produzione di idrogeno, è sceso al di sotto di 4,5, fuori dal range di operatività dell'enzima idrogenasi.

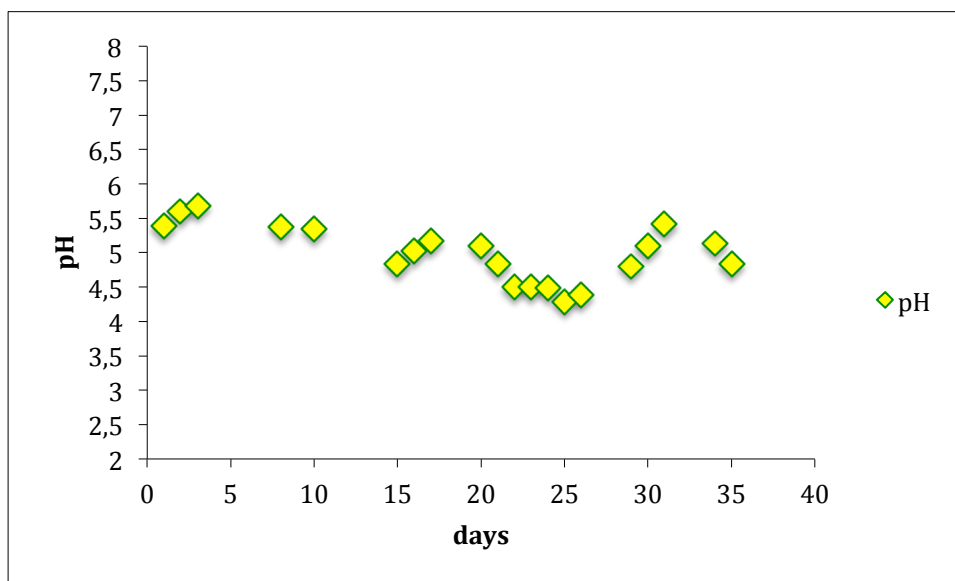


Figura 4.26: Andamento dei valori di pH della seconda fase registrati durante la run 3

Evidentemente, l'acidità del mezzo, sviluppatasi a causa del carico organico troppo elevato, non è stata sufficientemente controbilanciata dall'alcalinità portata dal fango e prodotta dal sistema.

Come prevedibile, un aumento del carico organico ha comunque portato un aumento nelle rese di produzione di gas nella prima fase (fig. 4.27): durante questa run, il GPR medio osservato è pari a $1.61 \text{ Nm}^3/\text{m}^3\text{d}$, maggiore di quello ricavato durante la run 2, che si ricorda esser stata caratterizzata dallo stesso HRT ma OLR minore.

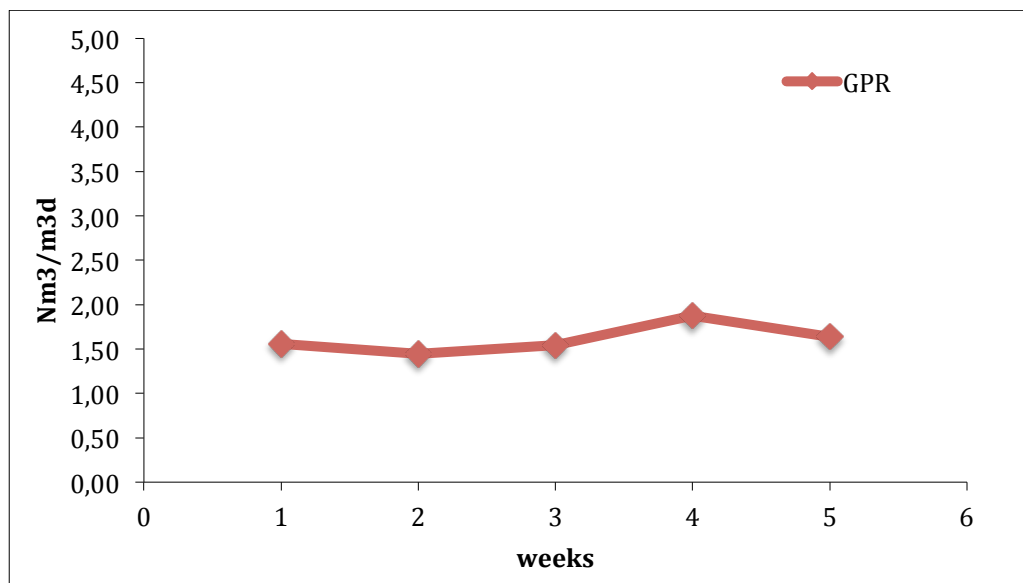


Figura 4.27: Andamento della velocità di produzione di gas totale relativo durante la run 3

4.4 RUN 4

La run 4 è stata caratterizzata in F1 da un HRT pari a 1.5 giorni ed un OLR medio di 35KgTVS/m³d. La seconda fase è invece caratterizzata da un HRT pari a 17 giorni ed un OLR medio di 3KgTVS/m³d. La durata complessiva è stata di circa 35 giorni.

Le condizioni operative applicate non hanno consentito il raggiungimento della stabilità nel sistema. Come appare evidente in figura 4.28 l'andamento della produzione specifica di idrogeno mostra un drastico calo.

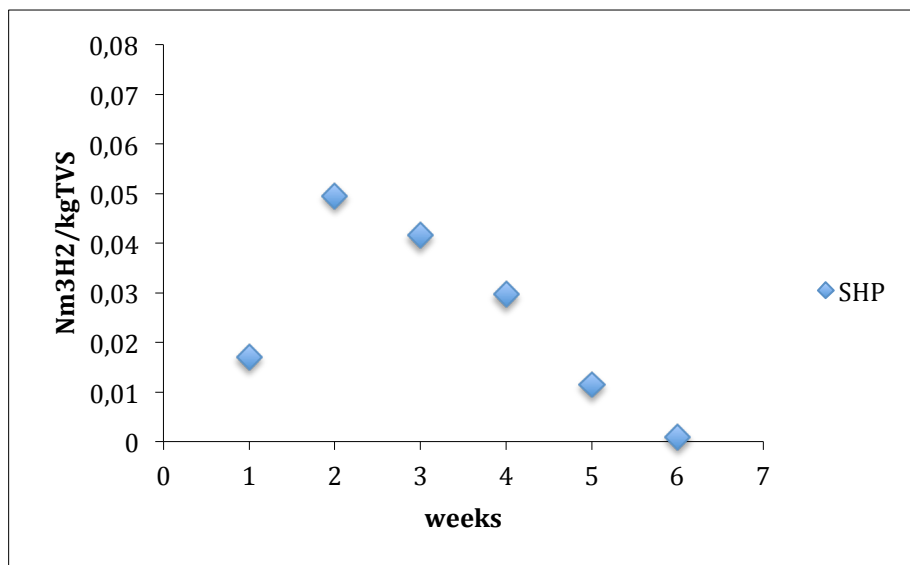


Figura 4.28: Andamento della produzione specifica di idrogeno durante la run 4

Ad ulteriore conferma dell'instabilità del sistema, anche la produzione specifica di gas mostra un evidente calo (fig. 4.29).

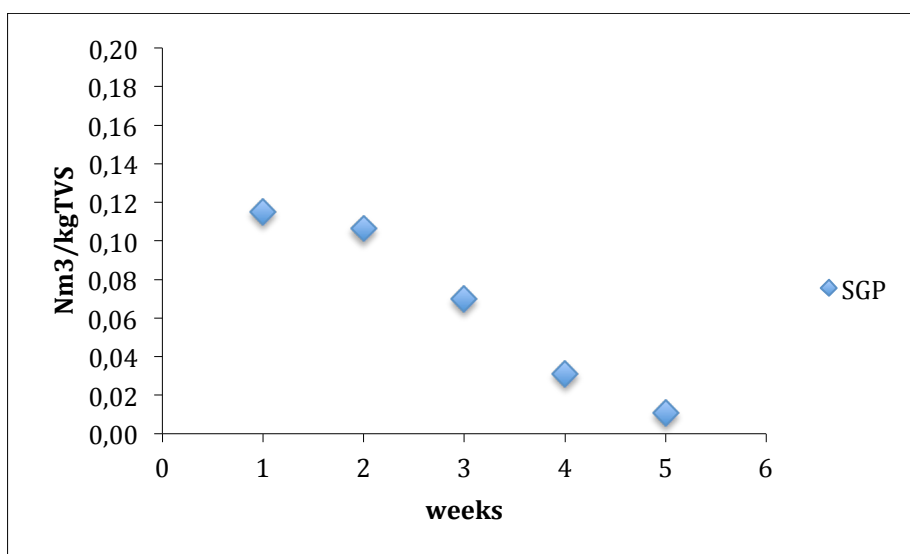


Figura 4.29: profilo temporale della produzione specifica di gas durante la run 4

Anche le velocità di produzione di idrogeno e di gas crollano attorno alla terza settimana di operatività (fig. 4.30).

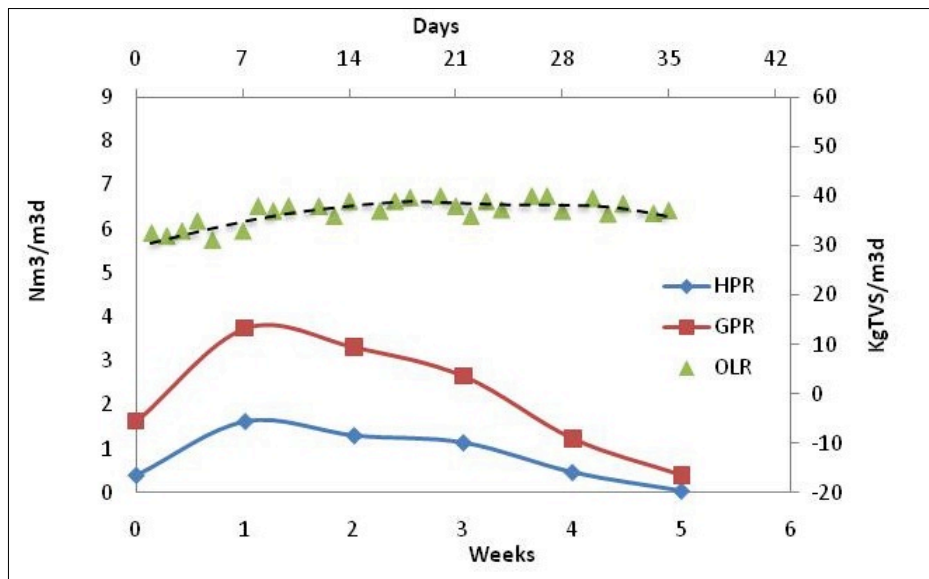


Figura 4.30: Andamenti relativi alla velocità di produzione di idrogeno (HPR) e del gas totale (GPR) e del carico organico (OLR) applicato alla run 4

Confrontando l'andamento di SHP con quello della concentrazione di ammoniaca (fig. 4.31), si può notare anche in questo caso una relazione tra i due parametri.

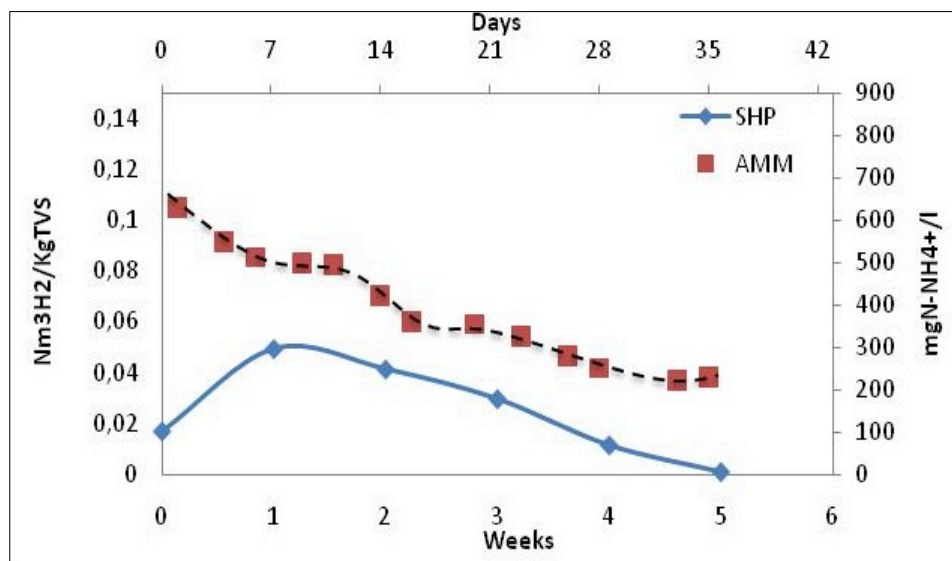


Figura 4.31: Andamento di SHP vs concentrazione di ammoniaca

La concentrazione di ammoniaca all'interno del reattore, già attorno alla seconda settimana, presenta un andamento decrescente e progressivo (fig. 4.32), fino a raggiungere valori inferiori ai 400mgN-NH₄⁺/l: in questa situazione il processo idrogenogenico evidenzia un forte stato di crisi.

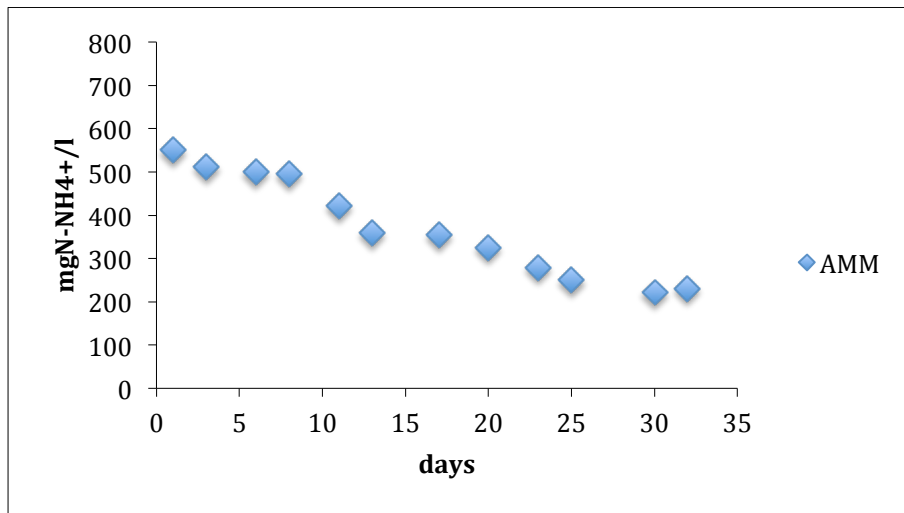


Figura 4.32: Profilo temporale della concentrazione di ammoniaca relativo alla run 4

In questa run però, a differenza di quanto accaduto nelle run 1 e 3, il motivo va probabilmente ricercato nell'azione inibitoria indiretta dell'ammoniaca: l'ammoniaca nella prima fase, esercita un'importante azione tampone del pH quindi, probabilmente, questi valori sono insufficienti a garantire un adeguato contributo di alcalinità al sistema.

Il profilo del pH della prima fase sembra confermare quest'ipotesi (fig. 4.33).

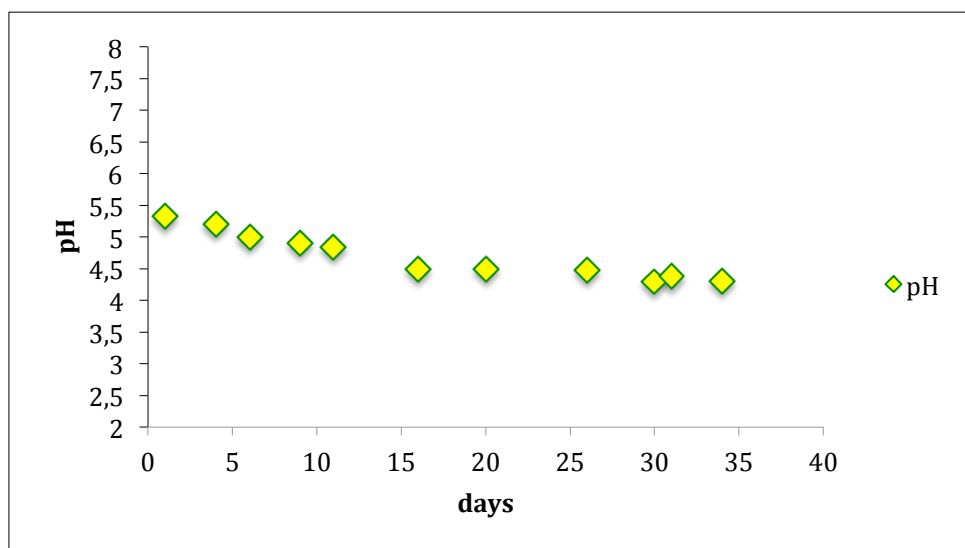


Figura 4.33: Andamento dei valori di pH della seconda fase registrati durante la run 4

Il pH assume valori medi attorno a 4.5, troppo bassi per osservare una buona attività dell'enzima idrogenasi, la cui operatività, come precedentemente specificato, richiede un intervallo di pH compreso tra 6.5 e 5.

Il verificarsi delle condizioni esposte potrebbe essere imputabile all'applicazione di un HRT inadeguato, troppo basso per permettere l'instaurarsi delle reazioni metaboliche a carico dei microorganismi fermentanti.

5 CONCLUSIONI

Con questa sperimentazione si è voluta indagare la fattibilità del processo, in scala pilota, di codigestione anaerobica di WAS e OFMSW finalizzato alla produzione di idrogeno e metano (BioHythane). La realizzazione di un sistema fasi separate, ha permesso inoltre di verificare se, anche con la codigestione di queste due matrici, sia possibile ottenere un fermentato ricco in acidi organici, idoneo ad un suo utilizzo come fonte di carbonio esterno a supporto dei processi BNR.

Basando il lavoro sull'approccio integrato che prevede l'unione dei cicli di trattamento acque e rifiuti, e volendo di conseguenza simulare l'implementazione di tale processo in un WWTP, si è deciso di lavorare con proporzioni reali e quindi fisse, tra i due substrati utilizzati, ricavate sulla base delle produzioni specifiche di WAS e OFMSW per AE. In un'ottica di scale up si è altresì, deciso di non sottoporre le matrici ad alcun trattamento preliminare per selezionare la biomassa in ingresso. Al fine di studiare le potenzialità del trattamento congiunto di fanghi attivi ispessiti e frazione organica del rifiuto urbano, non è stato previsto l'utilizzo di sistemi per il controllo del pH, come ad esempio l'introduzione di un ricircolo dalla seconda fase a supporto dell'alcalinità del sistema di fermentazione.

Il lavoro sperimentale ha permesso di mettere in evidenza alcuni peculiari aspetti, legati alle matrici utilizzate ed alle diverse condizioni operative (HRT e OLR):

- il sistema di codigestione realizzato non si è dimostrato in grado di sopportare carichi organici troppo elevati. Nello specifico di questa sperimentazione, un carico di 25KgTVS/m³d si è rivelato non idoneo per il raggiungimento della stabilità del sistema. L'applicazione di un carico troppo elevato si è tradotta in un accumulo progressivo di ammoniaca, che ha fortemente inibito la produzione di idrogeno nella fase di fermentazione.
- la concentrazione di ammoniaca si è rivelato un parametro molto importante in grado di influenzare in maniera significativa il processo idrogenogenico: è stata osservata un'azione inibitoria a concentrazioni maggiori a 800mgN-NH₄⁺/l, in corrispondenza delle quali si è verificato un calo nelle produzioni specifiche di idrogeno.
- l'applicazione di un HRT troppo basso (run 4 - HRT 1,5d) ha messo in evidenza il duplice ruolo dell'ammoniaca. È noto che l'ammoniaca nella prima fase esercita un'importante azione tampone del pH: concentrazioni troppo basse, al di sotto dei 500mg/l di azoto

ammoniacale, si sono rivelate insufficienti a garantire un adeguato apporto di alcalinità al sistema con conseguente calo dei valori di pH. Un abbassamento del pH, al di sotto dei valori di funzionalità dell'enzima idrogenasi, si traduce ovviamente in un drastico calo nella produzione di idrogeno.

Il sistema studiato ha però raggiunto stabilità durante la run 2 caratterizzata da un HRT pari a 2.3d ed un OLR medio di 17KgTVS/m³d. L'ammoniaca ha raggiunto valori medi pari a 643mgN-NH₄⁺/l (non superando mai gli 800mg/l e non assumendo mai valori al di sotto dei 500mg/l). Anche il pH si è mantenuto stabile entro i valori ottimali per l'attività idrogenogenica, senza la necessità di ricorrere ad alcun intervento esterno per il suo controllo. Per quanto concerne le rese di processo, il sistema, in condizioni di stabilità, ha raggiunto un SGP medio di 0.51 m³ di biogas per Kg di TVS alimentato ed GPR medio pari a 1.6 m³ di biogas al giorno per m³ di reattore.

Confrontando (tabella 5.1) la produzione specifica di biogas ottenuta con il presente lavoro, con i risultati osservati in una sperimentazione condotta in anni precedenti (Bolzonella et al., 2005) utilizzando i medesimi substrati ma realizzando un processo a fase singola (in piena scala ed in regime mesofilo), si può notare come l'implementazione di un processo a fasi separate permetta l'incremento delle rese di processo. Appare inoltre evidente come l'aggiunta di OFMSW alla digestione di solo WAS ne aumenti considerevolmente il potere di biometanizzazione.

	<i>Bolzonella et al., 2005</i>		<i>Presente sperimentazione</i>	
	Digestione WAS	Co-digestione WAS-OFMSW (40:60)	Co-digestione WAS-OFMSW (50:50)	Co-digestione WAS-OFMSW (40:60)
SGP, m ³ /KgTVS	0.22	0.43	0.51	0.60

La composizione finale del gas prodotto incontra le caratteristiche del Biohythane con un 5% di idrogeno, 58% di metano e 37% di diossido di carbonio, è quindi possibile un suo utilizzo come combustibile nei sistemi di cogenerazione ottenendo maggiore efficienza nella combustione, e di conseguenza minor emissioni di idrocarburi incombusti rispetto all'utilizzo del solo biogas, ed anche minor produzione di NOx.

Con riferimento al possibile utilizzo della fase liquida ricca in acidi organici derivante dal fermentato ottenuto dalla prima fase, durante la run si è osservata una produzione di COD solubile mediamente pari a 14,131mgCOD/l, con un rapporto sCOD/N-NH₄⁺ pari a 20: queste

caratteristiche confermano che, anche dalla codigestione WAS – OFMSW, è possibile ottenere un prodotto idoneo ad essere utilizzato come fonte di carbonio esterno in supporto alle fasi di rimozione biologica dei nutrienti.

L'elevata sensibilità del sistema nei confronti della concentrazione di ammoniaca, suggerisce che per uno sviluppo futuro e in un'ottica di scale up, sia necessario indagare più approfonditamente quest'aspetto. Potrebbe essere utile il ricorso a sistemi di controllo on line del parametro, così da poter monitorarne le oscillazioni ed intervenire tempestivamente al fine di mantenere stabile l'intero processo. Si ritiene altresì necessario condurre delle prove per indagare la stabilità del sistema nel lungo periodo, prima di una possibile implementazione in piena scala.

Concludendo si può affermare che da questa sperimentazione sono emerse alcune criticità legate al processo, ma anche molte potenzialità legate alla possibilità di sfruttare a pieno le sinergie che si sviluppano tra WAS e OFMSW implementando il processo di codigestione a fasi separate presso gli impianti di depurazione acque e realizzando così un completo approccio integrato tra i cicli di trattamento acque e rifiuti.

GLOSSARIO

BioHy = *BioHythane*

COD = *chemical oxigen demand, richiesta chimica di ossigeno (mgO₂/l o mgCOD/l)*

CSTR = *continuously stirred tank reactor, reattore a miscelazione continua*

DA = *digestione anaerobica*

DF = *dark fermentation*

FORSU = *frazione organica del rifiuto solido urbano*

GPR = *gas production rate, velocità di produzione gas (m³_{biogas}/(m³_{reattore} giorno))*

HRT = *hydraulic retention time, tempo di ritenzione idraulico (giorni)*

OFMSW = *organic fraction municipal solid waste*

OLR = *organic loading rate, carico organico volumetrico (Kg_{substrato} alimentato/(m³_{reattore} giorno))*

sCOD = *solubile COD, COD solubile(mgCOD/l)*

SGP = *specific gas production, produzione specifica di gas (m³_{biogas}/(m³_{reattore} giorno))*

SHP = *specific hydrogen production, produzione specifica di idrogeno (m³H₂/Kg_{TVS})*

SMP = *specific methane production, produzione specifica di metano (m³CH₄/Kg_{TVS})*

TS = *total solids, solidi volatili (g/kg)*

TVS = *total volatile solids (g/kg)*

VFA = *volatile fatty acids, acidi grassi volatili (mgCOD/l)*

BIBLIOGRAFIA

- Angenent L.T., Karim K., Al-Dahhan M.H., Wrenn B.A., Domínguez-Espinosa R., 2004, "*Production of bioenergy and biochemicals from industrial and agricultural wastewater*". Trends in Biotechnology, 22(9), 477 – 485.
- Antonopoulou G., Gavala H.N., Skiadas I.V., Angelopoulos K., Lyberatos G., 2008. "*Biofuels generation from sweet sorghum: Fermentative hydrogen production and anaerobic digestion of the remaining biomass*". Biosource Technology, 99, 110 – 119.
- Apples L., Baeyens J., Degréve J., Dewil R., 2008. "*Principles and potential of the anaerobic digestion of waste-activated sludge*". Progress in Energy and Combustion Science, 34, 755 – 781.
- Argun H., Kargi F., 2011. "*Bio-hydrogen production by different operational modes of dark and photo-fermentation: An overview*". International Journal of Hydrogen Energy, 36, 7443 – 7459.
- Astals S., Batstone D.J., Mata-Alvarez J., Jensen P.D., 2014. "*Identification of synergistic impacts anaerobic co-digestion of organic waste*". Bioresource Technology, 169, 421 – 427.
- Balat H., Kirtay E., 2010. "*Hydrogen from biomass – Present scenario and future prospects*". International Journal of Hydrogen Energy, 35, 7461 – 7426.
- Bauer C.G., Forest T.W., 2001. "*Effect of hydrogen addition on the performance of methane-fueled vehicles. Part I: effect on S.I. engine performance*". International Journal of Hydrogen Energy, 26, 55 – 77.
- Bolzonella D., Battistoni P., Susini C., Cecchi F., 2006. "*Anaerobic codigestion of waste activated sludge and OFMSW: the experiences of Viareggio and Treviso plants (Italy)*". Water Science & Technology, 53, 203 – 211.
- Bolzonella D., Innocenti L., Pavan P., Cecchi F., 2001. "*Denitrification potential enhancement by addition of anaerobic fermentation products from the organic fraction of municipal solid waste*". Water Science and Technology, 44, 187 – 194.
- Bolzonella D., Pavan P., Battistoni P., Cecchi F., 2005. "*Mesophilic anaerobic digestion of waste activated sludge: influence of the solid retention time in the wastewater treatment process*". Process Biochemistry, 40, 1453 – 1460.
- Bolzonella D., Pavan P., Zanette M., Cecchi F., 2007. "*Two-Phase Anaerobic Digestion of Waste Activated Sludge: Effect of an Extreme Thermophilic Prefermentation*". Ind. Eng. Res., 46, 6650 – 6655.
- Caffaz S., Bettazzi E., Scaglione D., Lubello C., 2008. "*An integrated approach in a municipal WWTP: anaerobic codigestion of sludge with organic waste and nutrient removal from supernatant*". Water Science & Technology, 58.3, 669 – 676.
- Cappai G., De Gioannis G., Friargiu M., Massi E., Muntoni A., Polettini A., Pomi R., Spiga D., 2014. "*An experimental study on fermentative H₂ production from food waste as affected by pH*". Waste Management, 34, 1510 – 1519.
- Castelli S., 2011. "*Biomasse per la produzione di energia. Produzione, gestione e processi di trasformazione*" Maggioli editore
- Cavinato C., Bolzonella D., Fatone F., Cecchi F., Pavan P., 2011. "*Optimization of two-phase thermophilic anaerobic digestion of biowaste for hydrogen and methane production through reject water recirculation*". Bioresource Technology, 102, 8605 – 8611.

- Cavinato C., Bolzonella D., Pavan P., Fatone F., Cecchi F., 2013. *“Mesophilic and thermophilic anaerobic co-digestion of waste activated sludge and source sorted biowaste in pilot- and full-scale reactors”*. Renewable Energy, 55, 260 – 265.
- Cavinato C., Giuliano A., Bolzonella D., Pavan P., Cecchi F., 2012. *“Bio-hydrogen production from food waste by dark fermentation coupled with anaerobic digestion process: A long-term pilot scale experience”*. International Journal of Hydrogen Energy, 37, 11549 – 11555.
- Cecchi F., Battistoni P., Pavan P., Bolzonella D., Innocenti L., 2005. *“Digestione anaerobica della frazione organica dei rifiuti solidi. Aspetti fondamentali progettuali, gestionali, di impatto ambientale ed integrazione con la depurazione delle acque reflue”*. APAT – Manuali e linee guida 13.
- Cecchi F., Battistoni P., Pavan P., Fava G., Mata-Alvarez J., 1994. *“Anaerobic digestion of OFMSW (organic fraction of municipal solid waste) and BNR (biological nutrient removal) processes: a possible integration – preliminary results”*. Water Science and Technology, 30, 65 – 72.
- Chen Y., Cheng J.J., Creamer K.S., 2008. *“Inhibition of anaerobic digestion process: A review”*. Bioresource Technology, 99, 4044 – 4064.
- Chong M., Sabaratnam V., Shirai Y., Hassan M.A., 2009. *“Biohydrogen production from biomass and industrial wastes by dark fermentation”*. International Journal of Hydrogen Energy, 34, 3277 – 3287.
- Chu C., Xu K., Li Y., Inamori Y., 2012. *“Hydrogen and methane potential based on the nature of food waste materials in a two-stage thermophilic fermentation process”*. International Journal of Hydrogen Energy, 37, 10611 – 10618.
- Commissione delle Comunità Europee, 2008. *Libro Verde “La gestione dei rifiuti organici biodegradabili nell’Unione europea”*. SEC(2008) 2936.
- Cooney M., Maynard N., Cannizzaro C., Benemann J., 2007. *“Two-phase anaerobic digestion for production of hydrogen-methane mixtures”*. Bioresource Technology, 98, 2641 – 2651.
- De Giannis G., Diaz L.F., Muntoni A., Pisanu A., 2008. *“Two-phase anaerobic digestion within a solid waste/wastewater integrated management system”*. Waste Management, 28, 1801 – 1808.
- De Santoli L., Lo Basso G., Bruschi D., 2013. *“Energy characterization of CHP (combined heat and power) fuelled with hydrogen enriched natural gas blends”*. Energy, 60, 13 – 22.
- De Santoli L., Lo Basso G., Caruso G., 2011. *“Analisi sperimentale preliminare del comportamento di un motore a combustione interna in assetto cogenerativo alimentato a idrometano”*. Atti 66° Congresso Nazionale ATI.
- Frison N., Di Fabio S., Cavinato C., Pavan P., Fatone F., 2013. *“Best available carbon sources to enhance the via-nitrite biological nutrients removal from supernatants of anaerobic co-digestion”*. Chemical Engineering Journal, 215 – 216, 15 – 22.
- Giampieri R., Nigliaccio G., Salgò C., 2007. *“Studio sull’utilizzo della miscela idrogeno/gas naturale (idrometano) come carburante, per l’alimentazione di autobus circolanti in ambito urbano, nei comuni capoluogo di provincia nella regione Emilia Romagna”*. ERG – laboratorio energia ENEA.
- Gómez X., Fernández C., Fierro J., Sánchez M.E., Escapa A., Morán A., 2011. *“Hydrogen production: Two stage processes for waste degradation”*. Bioresource Technology, 102, 8621 – 8627.

- Gottardo M., Cavinato C., Bolzonella D., Pavan P., 2013. "Dark Fermentation Optimization by Anaerobic Digested Sludge Recirculation: Effects on Hydrogen Production". *Chemical Engineering Transactions*, 32, 997 – 1002.
- Hallenbeck P.C., 2009. "Fermentative hydrogen production: Principles, progress and prognosis". *International Journal of Hydrogen Energy*, 34, 7379 – 7389.
- Hawkes F.R., Hussy I., Kyazze G., Dinsdale R., Hawkes D.L., 2007. "Continuous dark fermentative hydrogen production by mesophilic microflora: Principles and progress". *International Journal of Hydrogen Energy*, 32, 172 – 184.
- Hong C., Haiyun W., 2010. "Optimization of volatile fatty acid production with co-substrate of food wastes and dewatered excess sludge using response surface methodology". *Bioresource Technology*, 101, 5487 – 5493.
- Junghare M., Subudhi S., Lal B., 2012. *Improvement of hydrogen production under decreased partial pressure by newly isolated alkaline tolerant anaerobe, Clostridium butyricum TM-9°: Optimization of process parameters*". *International Journal of Hydrogen Energy*, 37, 3160 – 3168.
- Katsou E., Frison N., Malamis S., Fatone F., 2014. "Controlled Sewage Sludge Alkaline Fermentation to Produce Volatile Fatty Acids to be Used for Biological Nutrients Removal in WWTPs". *Journal of Water Sustainability*, 4, 1 – 11.
- Kim D., Kim S., Shin H., 2009. "Hydrogen fermentation of food waste without inoculum addition". *Enzyme Microbial Technology*, 45, 181 – 187.
- Kim S., Han S., Shin H., 2004. "Feasibility of biohydrogen production by anaerobic co-digestion of food waste and sewage sludge". *International Journal of Hydrogen Energy*, 29, 1607 – 1616.
- Krupp M., Schubert J., Widmann R., 2005. "Feasibility study for co-digestion of sewage sludge with OFMSW on two wastewater treatment plants in Germany". *Waste Management*, 25, 393 – 399.
- Krupp M., Widmann R., 2009. "Biohydrogen production by dark fermentation: Experiences of continuous operation in large lab scale". *International Journal of Hydrogen Energy*, 34, 4509 – 4516.
- Lee C.Y., Shin H.S., Chae S.R., Nam S.Y., Palk B.C., 2002. "Nutrient removal using anaerobically fermented leachate of food waste in the BNR process". *Water Science and Technology*, 14, 159 – 165.
- Lee D., Ebie Y., Xu K., Li Y., Inamori Y., 2010. "Continuous H₂ and CH₄ production from high-solid food waste in the two-stage thermophilic fermentation process with the recirculation of digester sludge". *Bioresource Technology*, 101, S42 – S47.
- Lee W.S., Chua A.S.M., Yeoh H.K., Ngoh G.C., 2014. "A review of the production and applications of waste-derived volatile fatty acids". *Chemical Engineering Journal*, 235, 83 – 89.
- Levin D.B., Pitt L., Love M., 2004. "Biohydrogen production: prospects and limitations to practical application". *International Journal of Hydrogen Energy*, 29, 173 – 185.
- Lim S.J., Choi D.W., Lee W.G., Kwon S., Chang H.N., 2000. "Volatile fatty acids production from food wastes and its application to biological nutrient removal". *Bioprocess Engineering*, 22, 543 – 545.

- Liu X., Li R., Ji M., Han L., 2013. "Hydrogen and methane production by co-digestion of waste activated sludge and food waste in the two-stage fermentation process: Substrate conversion and energy yield". *Bioresource Technology*, 146, 317 – 323.
- Liu Z., Zhang C., Lu Y., Wu X., Wang L., Han B., Xing X., 2013. "States and challenges for high-value biohythane production from waste biomass by dark fermentation technology". *Bioresource Technology*, 135, 292 – 303.
- Lucchesi D., 1986. "Corso di tecnica automobilistica". Hoepli editore
- Malamis S., Katsou E., Di Fabio S., Bolzonella D., Fatone F., 2013. "Biological nutrients removal from the supernatant originating from the anaerobic digestion of the organic fraction of municipal solid waste". *Critical Reviews in Biotechnology*, 1- 14.
- Mariakakis I., Bischoff P., Krampe J., Meyer C., Steinmetz H., 2011. "Effect of organic loading rate and solids retention time on microbial population during bio-hydrogen production by dark fermentation in large lab-scale". *International Journal of Hydrogen Energy*, 36, 10690 – 10700.
- Martens A., 1998. "The energetic feasibility of CHP compared to the separate production of heat and power". *Applied Thermal Engineering*, 18 935 – 946.
- Martínez-Pérez N., Cherryman S.J., Premier G.C., Dinsdale R.M., Hawkes D.L., Hawkes F.R., Kyazze G., Guwy A.J., 2007. "The potential for hydrogen-enriched biogas production from crops: Scenarios in the UK". *Biomass & Bioenergy*, 31, 95 – 104.
- Mata-Alvarez J., Macé S., Llabrés P., 2000. "Anaerobic digestion of organic solid wastes. An overview of research achievements and perspectives". *Bioresource Technology*, 74, 3 – 16.
- McCarty P.L., Smith D.P., 1986. "Anaerobic Waste-water treatment: fourth of a six-part series on wastewatertreatment process". *Environmental Science & Technology*, 20(12), 1200 – 1206.
- Narihito T., Sekiguchi Y., 2007. "Microbial communities in anaerobic digestion processes for waste and wastewater treatment: a microbiological update". *Environmental Biotechnology*, 18, 273 – 278.
- Nielsen A.T., Amandusson H., Bjorklund R., Dannetun H., Ejlertsson J., Ekedahl L., Lundström I., Svensson B.H., 2001. "Hydrogen production from organic waste". *International Journal of Hydrogen Energy*, 26, 547 – 550.
- Nishio N., Nakashimada Y., 2007. "Recent Development of Anaerobic Digestion Processes for Energy Recovery from Wastes". *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 103, 105 – 112.
- Pohland, F.G., Ghosh, S., 1971. "Developments in anaerobic stabilization of organic wastes: The two phase concept." *Environmental Letters*, 1, 255 – 266.
- Propatham E., Ramesh A., Nagalingam B., 2006. "Effect of hydrogen addition on the performance of a biogas fuelled spark ignition engine". *International Journal of Hydrogen Energy*, 32, 2057 – 2065.
- Reith, J. H., Wijffels, R.H.; Barten, H., 2003. "Bio-methane and bio-hydrogen: status and perspectives of biological methane and hydrogen production". Dutch Biological Hydrogen Foundation
- Ren N.Q., Li Y.F., Wang A.J., Li J.Z., Ding J., Zadsar M., 2006. "Hydrogen production by fermentation: Review of a new approach to environmentally safe energy production". *Aquatic Ecosystem Health & Management*, 9:1, 39 – 42.

- Salerno M.B., Park W., Zuo Y., Logan B.E., 2006. *"Inhibition of biohydrogen production by ammonia"*. Water Research, 40, 1167 – 1172.
- Sanders W.T.M., Geerink M., Zeeman G., Lettinga G., 1999. *"Anaerobic Hydrolysis kinetics of particulate substrates"*. Proceedings of the Second International Symposium on Anaerobic Digestion of Solid Wastes, June 15-18, Barcelona.
- Show K.Y., Lee D.J., Tay J.H., Lin C.Y., Chang J.S., 2012. *"Biohydrogen production: Current perspectives and the way forward"*. International Journal of Hydrogen Energy, 37, 15616 – 15631.
- Siddiqui Z., Horan N.J., Salter M., 2011. *"Energy optimisation from co-digested waste using a two-phase process to generate hydrogen and methane"*. International Journal of Hydrogen Energy, 36, 4792 – 4799.
- Sosnowski P., Klepacz-Smolka A., Kaczorek K., Ledakowicz S., 2008. *"Kinetic investigations of methane co-fermentation of sewage sludge and organic fraction of municipal solid wastes"*. Bioresource Technology, 99, 5731 – 5737.
- Sosnowski P., Wieczorek A., Ledakowicz S., 2003. *"Anaerobic co-digestion of sewage sludge and organic fraction of municipal solid wastes"*. Advances in Environmental Research, 7, 609 – 616.
- Tavolo Tecnico Interagenziale "Gestione Sostenibile delle Risorse Idriche", 2006. *"Rapporto sulle attività di recupero di materia ed energia dai fanghi prodotti dagli impianti di trattamento delle acque reflue urbane"*. Linea di attività 4.
- Tchobanoglous G., Burton F. L., Stensel H. D., 2006. Metcalf & Eddy. Wastewater Engineering, treatment and reuse, fourth edition. McGraw-Hill Book Co. (USA).
- Ting C.H., Lee D.J., 2007. *"Production of hydrogen and methane from wastewater sludge using anaerobic fermentation"*. International Journal of Hydrogen Energy, 32, 677 – 682.
- Tyagi V.K., Campoy R.A., Álvarez-Gallego C.J., García L.I.R., 2014. *"Enhancement in hydrogen production by thermophilic anaerobic co-digestion of organic fraction of municipal solid waste and sewage sludge – Optimization of treatment conditions"*. Bioresource Technology, 164, 408 – 415.
- Ueno Y., Fukui H., Goto M., 2007. *"Operation of a Two-Stage Fermentation Process Producing Hydrogen and Methane from Organic Waste"*. Environmental Science and Technology, 41, 1413 – 1419.
- Valdez-Vazquez I., Poggi-Varaldo H.M., 2009. *"Hydrogen production by fermentative consortia"*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 13, 1000 – 1013.
- Van Ginkel S.W., Logan B., 2005. *"Increased biological hydrogen production with reduced organic loading"*. Water Research, 39, 3819 – 3826.
- Wang X., Zhao Y., 2009. *"A bench scale study of fermentative hydrogen and methane production from food waste in integrated two-stage process"*. International Journal of Hydrogen Energy, 34, 245 – 254.
- Zhu H., Parker W., Basnar R., Proracki A., Falletta P., Béland M., Seto P., 2008. *"Biohydrogen production by anaerobic co-digestion of municipal food waste and sewage sludges"*. International Journal of Hydrogen Energy, 33, 3651 – 3659.
- Zupancic G.D., Uranjek-Zevart N., Ros M., 2008. *"Full-scale anaerobic co-digestion of organic waste and municipal sludge"*. Biomass and Bioenergy, 32, 162 – 167.