

**UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI NAPOLI
“FEDERICO II”**



FACOLTÀ DI INGEGNERIA

**CORSO DI LAUREA IN
INGEGNERIA PER L'AMBIENTE ED IL TERRITORIO**

DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA IDRAULICA, GEOTECNICA E AMBIENTALE

TESI DI LAUREA

**Studio cinetico relativo alla determinazione dei meccanismi di
degradazione degli acidi volatili nei processi di digestione
anaerobica**

Relatore
Ch.mo Prof. Ing. Francesco Pirozzi

Correlatore
Ing. Luigi Frunzo

Candidata
Annalisa Bellobuono
Matricola 518\509

ANNO ACCADEMICO 2010/2011

Abstract

La digestione anaerobica è un processo di degradazione della sostanza organica condotto in assenza di ossigeno (sia molecolare che disciolto). Tale processo viene svolto dall'azione combinata di diversi gruppi batterici, ma nessun ceppo batterico è in grado di svolgere autonomamente la completa degradazione della sostanza organica; ciascuna popolazione ha, quindi, un ruolo bene definito nel processo di degradazione, producendo come cataboliti degli intermedi di reazione che fungono da substrato per le popolazioni successive. I principali prodotti intermedi sono acido acetico, acido propionico, diossido di carbonio ed idrogeno molecolare, i quali vengono utilizzati dai batteri metanigeni che concludono il processo.

Il prodotto ultimo della digestione anaerobica è il *biogas*, una miscela gassosa composta principalmente da metano (CH_4) e anidride carbonica (CO_2), con un notevole potere calorifico, che ne permette la valorizzazione dal punto di vista energetico; generalmente, l'energia chimica del biogas viene trasformata in energia meccanica e calore (cogenerazione) utilizzando un normale motore a combustione interna. In un'unità di cogenerazione questo calore, invece di essere disperso nell'ambiente viene recuperato e in parte sfruttato per riscaldare il digestore. Si può affermare, dunque, che la digestione anaerobica rappresenta uno dei maggiori processi di trattamento dei rifiuti in uso oggi, poiché comporta molti vantaggi, quali un'alta efficienza e la possibilità di produrre metano.

La complessità del processo, però, ha reso difficile trovare semplici e soprattutto affidabili indicatori di controllo. L'obiettivo principale della presente sperimentazione è, dunque, quello di investigare i parametri che influenzano tale processo per poter sfruttare al meglio il volume del reattore, massimizzando la produzione di biogas sia in termini volumetrici che di percentuale di metano. Affinché avvenga ciò, è necessario portare il sistema in una condizione ottimale, nella quale la biomassa attiva degradi il substrato di cui dispone nel minor tempo possibile. La gestione del processo di digestione anaerobica risulta, dunque, particolarmente complessa, e richiede il monitoraggio di una serie di parametri.

Nell'ambito del presente lavoro di tesi, è stato studiato il processo di digestione anaerobica del glucosio ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$), un substrato, cioè, rapidamente biodegradabile. Il reattore utilizzato per la sperimentazione, è un reattore CSTR (Continuous Stirred Tank Reactor), ovvero un reattore a completa miscelazione, con un working volume di 1,7 litri. Questo è stato alimentato quotidianamente in modalità semi batch per un periodo complessivo di 120 giorni. Nel corso dell'intero periodo di sperimentazione sono state effettuate prove sperimentali al fine di determinare dei parametri chiave per il controllo del processo. Esse hanno riguardato:

- Determinazione del pH (parametro misurato on line);
- Alcalinità;
- COD;
- Concentrazione degli acidi grassi volatili (VFA);
- Produzione giornaliera di biogas.

Al fine di garantire il regime mesofilo del processo, è stata mantenuta, per tutta la durata della sperimentazione, una temperatura di 37°C .

I principali obiettivi del lavoro sono stati:

- Analisi dei principali intermedi di reazione della digestione anaerobica del glucosio;
- Individuazione dei parametri che indicano condizioni di instabilità del processo;
- Messa a punto di una procedura di ottimizzazione delle portate e dei tempi di alimentazione in ingresso.

La gestione dell'impianto è stata corredata dal continuo monitoraggio dei parametri appena descritti.

Nel corso della sperimentazione sono stati forniti al sistema differenti valori di carico organico (Figura 1), con l'obiettivo di valutare le diverse risposte del sistema. Osservando l'andamento del pH, in relazione alle diverse alimentazioni fornite al reattore, possiamo notare che all'inizio della sperimentazione esso ha assunto un andamento decrescente, a causa della presenza eccessiva di acidi nel reattore. Si è deciso, quindi, di sospendere l'alimentazione per dare la possibilità al sistema di riportarsi nelle condizioni di equilibrio; con la ripresa dell'alimentazione, l'andamento del pH ha assunto una tendenza generale a ridursi gradualmente nel tempo, ciò non è imputabile, però, al cattivo funzionamento, ma piuttosto ad una riduzione di alcalinità nel mezzo di reazione.

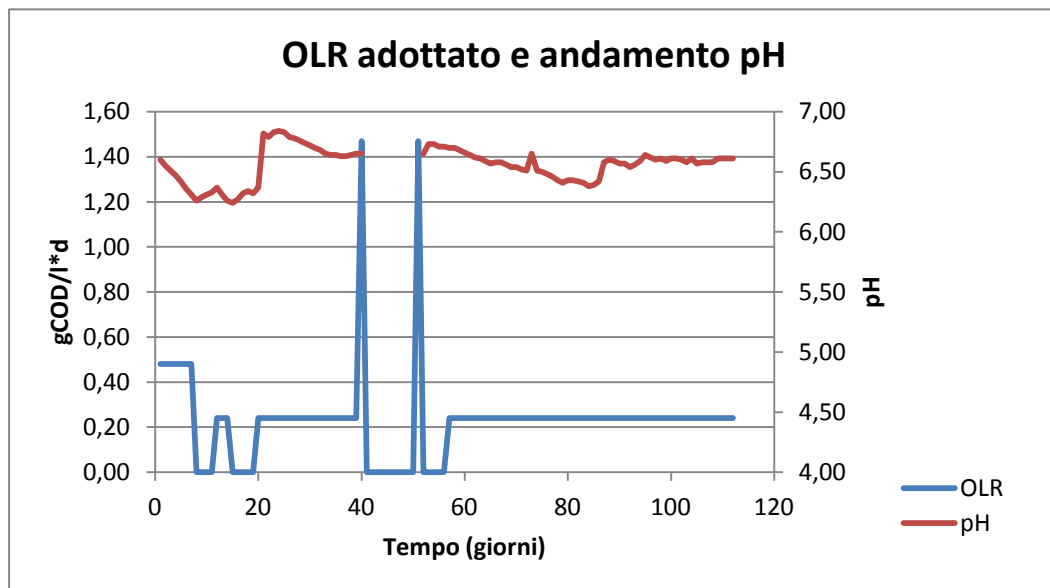


Figura 1 – OLR adottati nel corso della sperimentazione

Durante il periodo di non alimentazione, anche il COD ha registrato un andamento decrescente, fino a raggiungere valori di circa 0.4 g/l, con un conseguente lieve aumento della produzione di metano. Dal momento in cui il reattore ha raggiunto una condizione di equilibrio (giorno 65), il COD ha assunto un andamento pressoché costante (circa 1 g/l), così come la produzione di metano si è mantenuta intorno ai valori di 120 ml/d.

Una considerevole attenzione è stata data alla relazione tra le variazioni di concentrazione degli acidi grassi volatili (VFA) e i rendimenti della fermentazione anaerobica. In effetti, per quanto riguarda i VFA, non sono le concentrazioni assolute ad essere prese in considerazione come parametro di stabilità del processo ma, piuttosto, le variazioni delle concentrazioni nel tempo. A tal fine sono state effettuate 6 corse cinetiche, proprio per valutare le dinamiche degli acidi volatili.

Le 6 corse cinetiche sono state effettuate nei giorni in cui il reattore si trovava in uno stato di stress indotto, a causa di un sovraccarico organico (giorni 5;12;33) e nei giorni in cui il processo si trovava, invece, in una fase stazionaria di equilibrio (giorni 84;92;102). I risultati sono stati poi mediati, al fine di poter valutare i risultati ottenuti.

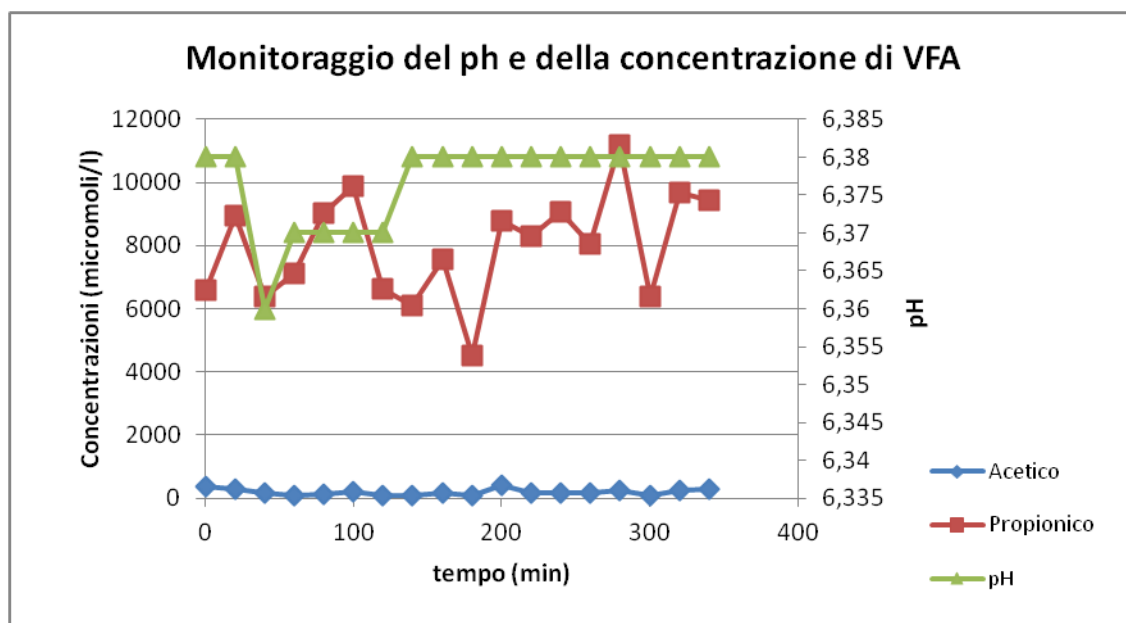


Figura 2 – Andamento del pH e della concentrazione di VFA

Il grafico in Figura 2, riporta le variazioni di concentrazione di acido acetico e acido propionico e l'andamento del pH, in condizioni stazionarie stabili. In questo caso, si vede chiaramente che né l'acido acetico, né il propionico subiscono variazioni significative di concentrazione. Il pH, invece, subisce un decremento, a valle dell'alimentazione, che non corrisponde, come si sarebbe potuto aspettare, con l'aumento di uno degli acidi presi in considerazione.

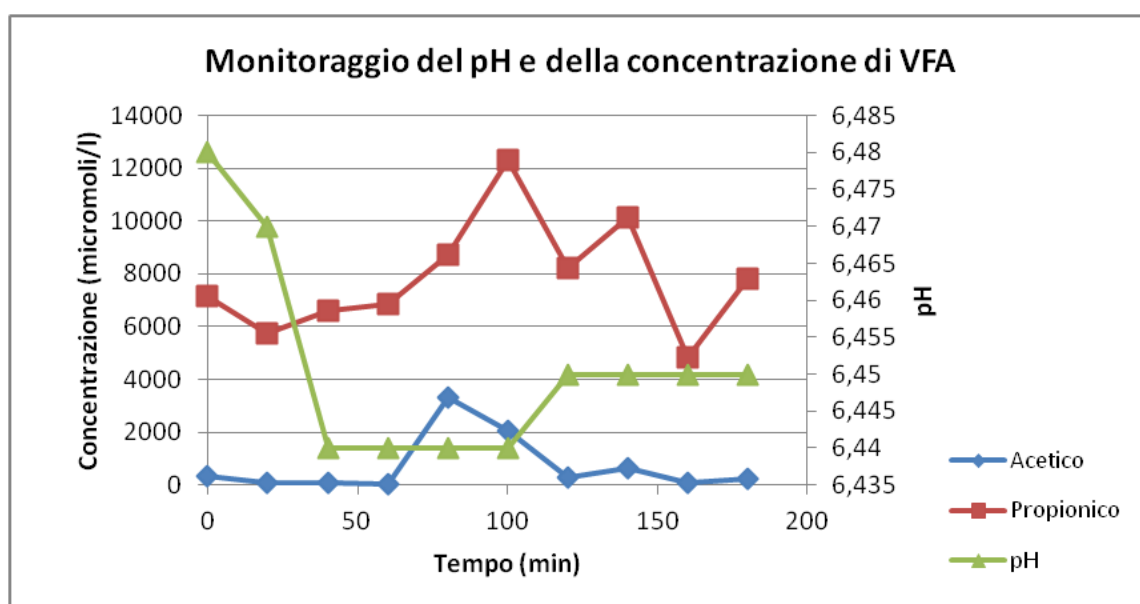


Figura 3 – Andamento del pH e della concentrazione dei VFA

Risultato diverso si ottiene, invece, nel caso delle corse cinetiche effettuate nei periodi di post stress indotto. Dal grafico riportato in Figura 3 si evince che l'acido acetico subisce una variazione repentina, dopo circa 1 ora dall'alimentazione, seguito dall'acido propionico, con

un ritardo di 20 minuti. L'andamento del pH è, a valle dell'alimentazione, lo stesso del precedente, ovvero non coincide con l'incremento degli acidi monitorati in questa sperimentazione. La ripresa di questo parametro, però, in questo caso, è stata più lenta, ed ha coinciso con la degradazione dell'acido acetico e dell'acido propionico.

In conclusione, si può dunque affermare che un monitoraggio dei singoli VFA (i.e. acido acetico e acido propionico), del pH e della produzione di biogas, permetterebbe di controllare lo stato del processo e di ottimizzare il suo rendimento. L'analisi della corsa cinetica ha consentito, inoltre, di individuare la dinamica degli acidi volatili nel mezzo di reazione, immediatamente a valle dell'alimentazione; il risultato ottenuto, soprattutto per quanto riguarda l'abbassamento del pH al momento dell'alimentazione, si dimostra motivo di interesse per studi futuri, al fine di valutare la presenza di ulteriori intermedi di reazione.