

Università degli Studi di Napoli “Federico II”

Scuola Politecnica e delle Scienze di Base



Dipartimento di Ingegneria Civile, Edile e Ambientale (D.I.C.E.A.)

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

Tesi di Laurea

***“INDAGINI SPERIMENTALI VOLTE ALLA VALORIZZAZIONE
ENERGETICA DI SUBSTRATI ORGANICI MEDIANTE LA
PRODUZIONE DI IDROGENO PER VIA BIOLOGICA”***

Relatore

Ch.mo Prof. Ing. Francesco Pirozzi

Candidato

Fabio Sposito

Matricola: M67/97

Correlatori

Eng. Anish Ghimire

Dott. Ing. Luigi Frunzo

Anno Accademico 2012 - 2013

Abstract

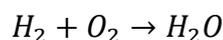
Il modello di sviluppo industriale fin qui seguito ha condotto ad un abuso delle risorse energetiche fossili. Per molti anni si è creduto che l'unica via di sviluppo possibile fosse quella legata ad un continuo incremento di produzione e di consumo di energia.

La continua crescita della popolazione mondiale e la naturale aspirazione dei paesi in via di sviluppo a raggiungere standard economici e sociali vicini a quelli dei paesi industrializzati sono le principali cause della crescita inarrestabile della domanda di energia e del contemporaneo aumento delle emissioni di gas serra, prima fra tutte l'anidride carbonica.

Soddisfare tale domanda, mantenendo questi gas a livelli non pericolosi per l'ambiente e riducendo così il rischio di cambiamenti climatici nel medio termine (garantendo l'approvvigionamento energetico) rappresenta la sfida tecnologica del nuovo secolo. [Enea rep 23]. Una sfida che può essere vinta solo con l'aumento dell'efficienza dei sistemi e la contemporanea riduzione del consumo di idrocarburi, facendo ricorso ad un vettore energetico che presenti le seguenti caratteristiche:

- producibile da fonti energetiche rinnovabili;
- distribuibile preferenzialmente attraverso una rete;
- stoccabile in riserve;
- non basato sul carbonio, e che quindi non porti alla produzione di CO₂ o altri gas serra.

L'idrogeno, a tal proposito, può rappresentare una corretta risposta al problema, in quanto rispondente a tutte le caratteristiche precedentemente elencate. La reazione di combustione dell'idrogeno, infatti, ha come unico prodotto l'acqua:



Inoltre può essere distribuito in rete abbastanza agevolmente compatibilmente con gli usi finali e con lo sviluppo delle tecnologie di trasporto e di stoccaggio, e può essere impiegato in diverse applicazioni con un impatto locale nullo o estremamente ridotto.

Attualmente, l'idrogeno, è un vettore energetico che deve essere prodotto da altre risorse non rinnovabili, il che non porta alla soluzione del problema del consumo di combustibili fossili. Negli ultimi anni le ricerche scientifiche sono state rivolte alla messa a punto di metodologie e processi che permettessero la produzione di idrogeno senza il ricorso a fonti energetiche di

tipo fossile.

Tra le tecnologie più interessanti risultate essere quelle basate su processi biologici volti alla produzione di bio-idrogeno da biomasse organiche. L'utilizzo di tali biomasse porterebbe al non semplice risultato di produrre energia pulita mediante l'uso di bioidrogeno, nonché all'assorbimento della CO₂ presente in atmosfera. In questa ottica si inserisce il processo di produzione di bioidrogeno attraverso “*Dark Fermentation*”.

La dark fermentation è un processo di fermentazione che permette la conversione di substrati organici in bio-H₂. E' un processo biochimico con il quale, sfruttando l'attività sinergica di opportuni ceppi microbici, è possibile ottenere la degradazione della sostanza organica con la conseguente produzione di un digestato ricco di acidi organici (VFA) e soprattutto di un gas di sintesi ricco di H₂.

L'obiettivo di questo lavoro di tesi è stato quello di definire le migliori condizioni operative per la produzione di bioidrogeno attraverso il processo di dark fermentation, utilizzando diverse tipologie di matrici organiche.

La sperimentazione è stata condotta presso il Laboratorio di Analisi e Ricerche Ambientali (L.A.R.A.) del Dipartimento di Ingegneria Civile, Edile ed Ambientale (D.I.C.E.A.) di Napoli.

Nei primi capitoli di questo elaborato di tesi si esaminano i vantaggi dell'utilizzo dell'idrogeno come combustibile alternativo e le differenti metodologie di produzione (Capitoli 1 e 2), con particolare interesse sulle tecnologie biologiche e sulla dark fermentation. Il Capitolo 3 è invece focalizzato sulla descrizione delle metodologie con cui sono state effettuate le prove e le diverse analisi. Infine nel Capitolo 4 sono stati analizzati i risultati della sperimentazione, la quale è stata suddivisa in 4 fasi.

Una prima fase ha riguardato l'analisi degli effetti dei principali parametri di processo, quali pH e carico organico, sulla produzione di bioidrogeno utilizzando quale substrato la Frazione Organica dei Rifiuti Solidi Urbani (FORSU). La sperimentazione, in questa fase, è stata suddivisa in due set di prove:

1. Un primo set di prove è stato condotto per valutare gli effetti del pH iniziale sulla produzione di bioidrogeno attraverso prove batch di *dark fermentation*;
2. Un secondo set di prove è invece stato necessario per analizzare gli effetti del carico organico in termini di rapporto *Food/Microorganism* sulla produzione di bioidrogeno

Per quel che riguarda la prima tipologie di prove, sono state effettuate test a diversi pH: 4.5, 5, 5.5, 6, 6.5, 7. I risultati relativi alle rese di bioidrogeno da queste prove sono riportate in *figura 1*.

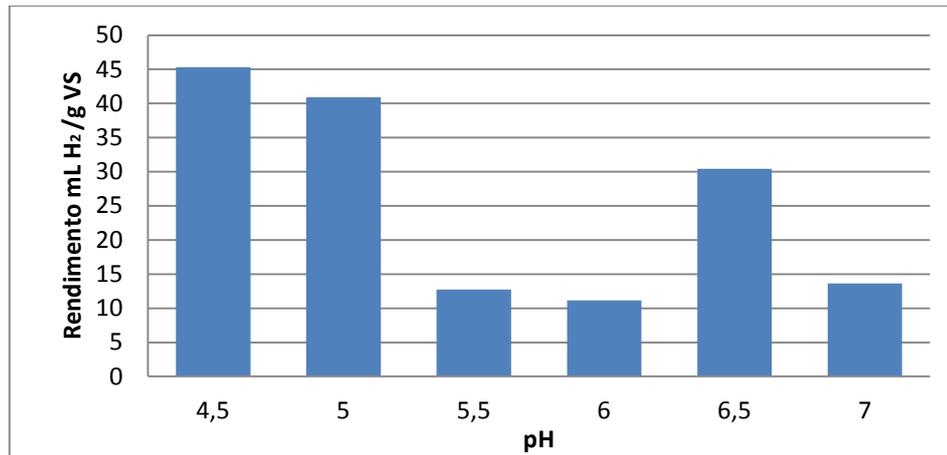


Figura 1 Comparazione dei rendimenti di produzione di biogas per g Solidi Volatili utilizzati

E' evidente come la produzione di bioidrogeno è risultata essere maggiore per bassi valori di pH, fatta eccezione per le prove a pH = 6.5 le quali hanno mostrato una buona resa in termini di produzione cumulata di bioidrogeno.

A partire da questi risultati sono state poi condotte ulteriori prove, utilizzando la FORSU come substrato, per valutare la resa di bioidrogeno al variare del carico organico immesso. Si sono adoperati, in questo tipo di test, tre differenti rapporti *Food/Microorganism*:

- *F/M ratio* = 0,55 g SV di substrato/g SV di inoculo
- *F/M ratio* = 1 g SV di substrato/g SV di inoculo
- *F/M ratio* = 1,5 g SV di substrato/g SV di inoculo

Le prove sono state condotte a pH = 5 e pH = 6.5, coerentemente con i risultati relativi al set di prove precedenti. In *figura 2* è riportato il confronto tra le rese di bioidrogeno per le tre differenti tipologie di prove:

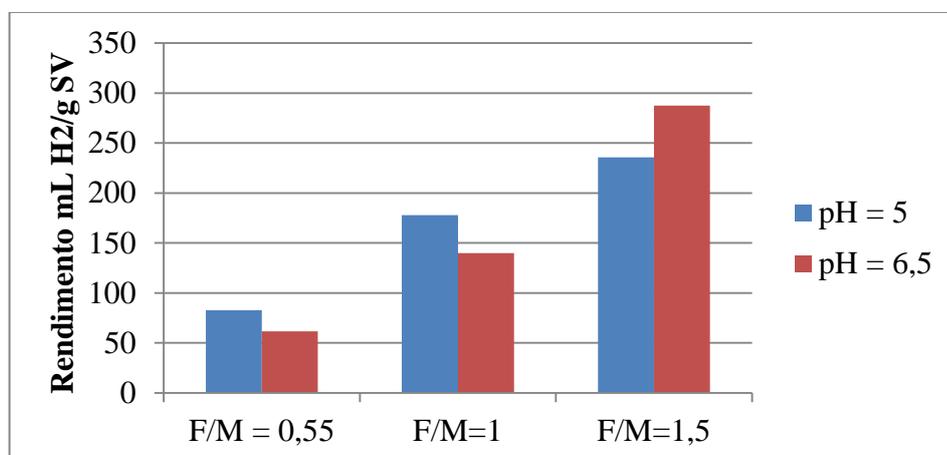


Figura 2 Comparazione dei rendimenti di produzione di biogas nelle prove a diversi *F/M ratio*

Si evince, quindi, che la produzione di bioidrogeno è risultata essere maggiore a pH = 5, fatta eccezione per il rapporto F/M=1.5, in cui la produzione di bioidrogeno è, invece, stata più elevata per le prove condotte a pH 6.5.

Una seconda sperimentazione è stata condotta per valutare gli effetti della temperatura e dell'utilizzo di diverse tipologie di famiglie microbiche (inoculi) sulla produzione di bioidrogeno da substrati complessi quali le acque di vegetazione.

In questa fase sono state effettuate prove batch sia in condizioni termofile che in condizioni mesofile, utilizzando, in entrambi i casi, come inoculi un fango anaerobico, proveniente da un impianto di digestione anaerobica trattante reflui bufalini e siero di latte, sito in Capaccio (SA), ed un fango attivo estratto dalla fase biologica dell'impianto di depurazione delle acque reflue di Nola. Di seguito si riportano i risultati della sperimentazione, in termini di produzione di bioidrogeno per grammi di solidi volatili presenti nel substrato.

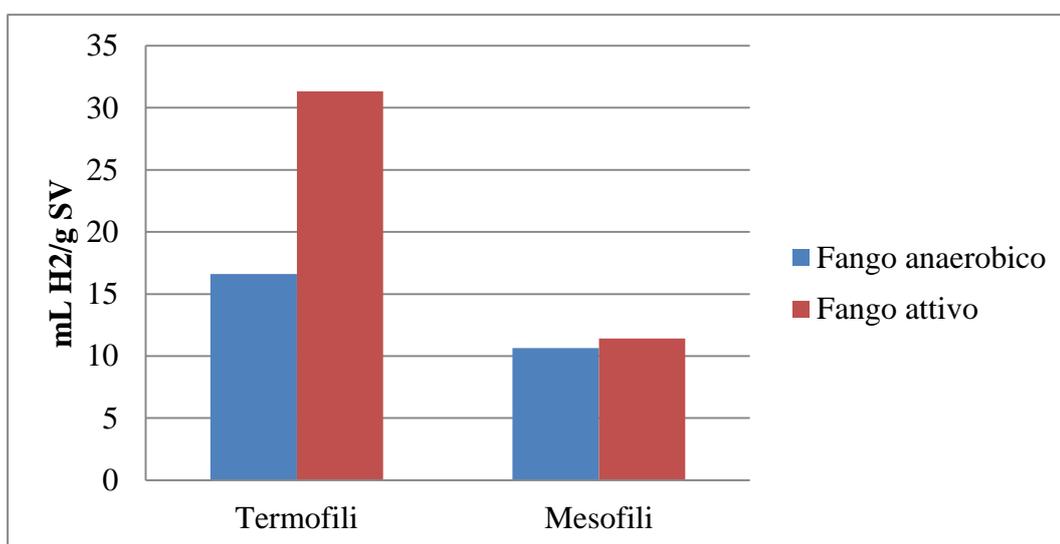


Figura 3 Confronto tra gli effetti della temperatura sui rendimenti di produzione di idrogeno da Fango Attivo e Fango Anaerobico

La produzione di bioidrogeno è risultata maggiore alle condizioni termofile. Inoltre, si è riscontrata una maggiore produzione nelle prove in cui si è utilizzato, come inoculo, fango attivo rispetto alle prove in cui si è invece utilizzato fango anaerobico.

Una terza fase di analisi è stata effettuata per valutare gli effetti, sulla produzione di bioidrogeno, dei pretrattamenti di substrati a bassa biodegradabilità, come i materiali lignocellulosici. In questa tipologia di prove batch è stato utilizzato come substrato la paglia di riso, e come inoculo un fango attivo.

La paglia di riso è stata sottoposta a un pretrattamento caratterizzato da tre fasi. Una prima

fase finalizzata alla riduzione delle dimensioni; una seconda fase di “pretrattamento alcalini”, che ha visto l’utilizzo di idrossido di Sodio (NaOH) a diverse concentrazioni; una terza e ultima fase di trattamento termico a 55°C per 24h. Si riportano in *figura 4* i risultati della sperimentazione.

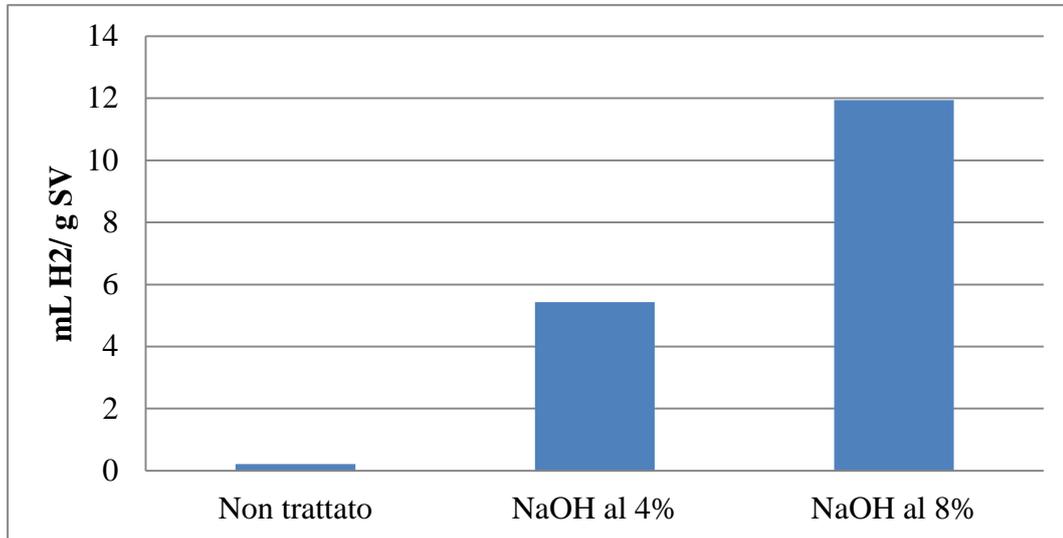


Figura 4 Confronto dei rendimenti di bioidrogeno da paglia di riso non trattata, trattata con il 4% di NaOH, e con l’8% NaOH

La quarta e ultima parte dell’attività di tesi ha riguardato la messa a punto, la gestione e il monitoraggio di un reattore, di tipo CSTR, utilizzando, inizialmente, come substrato siero derivante dalla caseificazione del latte di bufala per la produzione di mozzarella.

Tale sperimentazione è stata effettuata al fine di valutare gli effetti del carico organico (OLR) e del tempo di ritenzione idraulica (HRT) sulla produzione di bioidrogeno e sulla stabilità del processo. È stato inoltre valutato l’effetto della bioidrogenazione combinata di siero e liquame bufalino. Gli effetti sono stati notevoli in quanto l’utilizzo del liquame ha portato ad un incremento di alcalinità, pH e biomassa batterica all’interno del sistema. Di seguito si riporta la produzione giornaliera di bioidrogeno dal reattore CSTR, nelle tre distinte fasi in cui è stato suddiviso il monitoraggio.

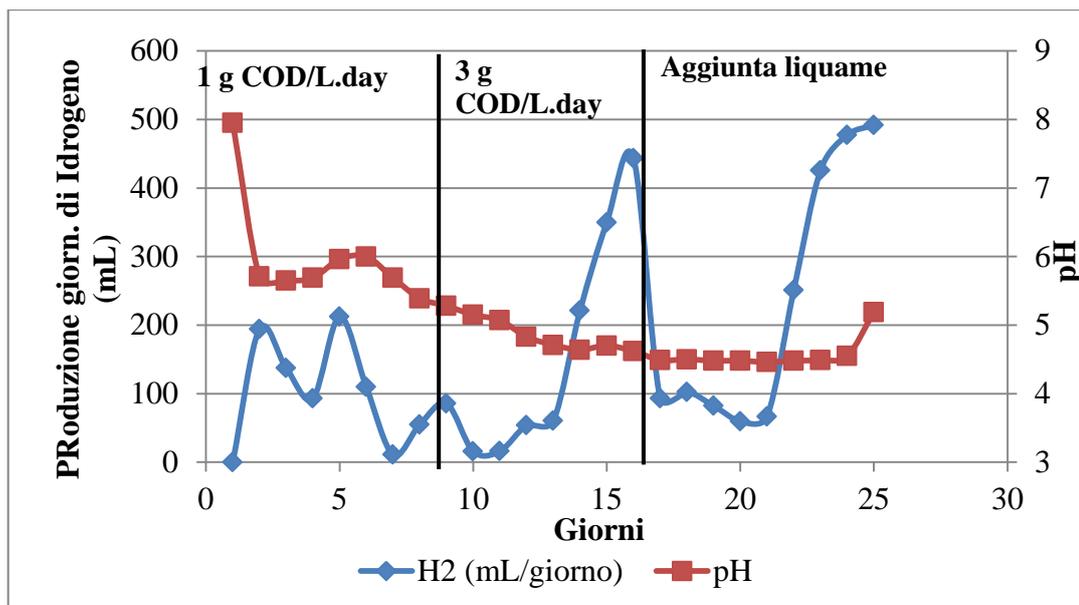


Figura 5 Produzione giornaliera di Idrogeno nel reattore CSTR alimentato in modalità semi-batch con siero di latte

In conclusione, dallo studio effettuato durante questo lavoro di tesi, si è evinto che:

- Il pH è un fattore fondamentale nei processi di bioidrogenazione, in quanto influenza fortemente la crescita della biomassa idrogeno-produttrice. Elevati valori di pH hanno mostrato non eccezionali rendimenti in termini di produzione di idrogeno, fatta eccezione per il valore di pH = 6.5 a cui si è assistito ad una minore produzione. Si è osservato, inoltre, come a bassi valori di pH ed elevate concentrazioni di carico organico, la biomassa possa risultare lievemente inibita, con processi di bioidrogenazione molto lunghi ed elevata produzione di acido lattico.
- Per quel che riguarda il ruolo di substrati ed inocula, si è visto come la produzione di bioidrogeno per substrati complessi quali le acque di vegetazione, al variare dell'inoculo utilizzato, sia strettamente legata alle condizioni operative. Si è inoltre concluso che per substrati complessi, l'utilizzo di un fango attivo come inoculo fornisce i risultati migliori.
- Per quanto concerne, invece, l'effetto dei pretrattamenti, si è osservato, come il trattamento alcalino garantisca ottimi rendimenti in termini di produzione di bioidrogeno da materiali lignocellulosici. Si è inoltre osservato come l'aumento della concentrazione di idrossido di Sodio nella fase di pretrattamento comporti produzioni più elevate.
- Infine, in relazione alla sperimentazione relativa al reattore CSTR con siero di latte e liquame bufalino si è potuto osservare che l'aggiunta del liquame come co-substrato, ha portato ad un notevole incremento della produzione di bioidrogeno. Incremento dovuto ad una serie di fattori:

1. Aumento del carico organico (*N Azbar et al., 2009*).
2. Effetto dell'aumento dell'alcalinità e del pH.
3. Immissione di nuova biomassa microbica.

Questo risultato è molto importante in considerazione del fatto che lo smaltimento sia del siero, derivante dalla caseificazione del latte di bufale, che del liquame bufalino rappresentano uno dei principali problemi per la filiera agro-zootecnica della regione Campania

- Infine, è risultato lapalissiano il miglior rendimento del processo di *Dark Fermentation* in condizioni termofile (55°C).

Più in generale, si può certamente affermare che il processo di *dark fermentation* è senza dubbio un'ottima tecnologia per quel che riguarda la produzione di idrogeno e rappresenta un'importante alternativa nel campo del trattamento biologico dei rifiuti, siano essi ad alto o basso tenore di umidità.