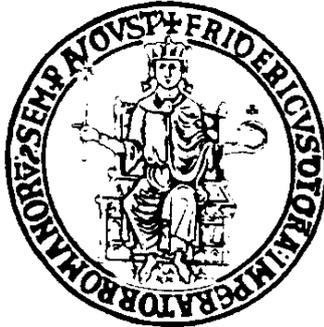


# UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI NAPOLI “FEDERICO II”



Scuola Politecnica e delle Scienze di Base

Dipartimento di Ingegneria Civile, Edile e Ambientale

**CORSO DI STUDIO MAGISTRALE IN  
INGEGNERIA PER L'AMBIENTE E IL TERRITORIO  
CLASSE DELLE LAUREE MAGISTRALI IN INGEGNERIA PER L'AMBIENTE E IL TERRITORIO  
(CLASSE LM35)**

TESI DI LAUREA

**“ELABORAZIONE E APPLICAZIONE SPERIMENTALE DI UNA  
METODOLOGIA DI CONTROLLO E STABILIZZAZIONE DEL  
PROCESSO DI DARK FERMENTATION.”**

Relatore  
*Ch.mo Prof. Ing. Massimiliano Fabbricino*

Candidata  
*Paola Braione*  
*matricola M67/170*

Correlatore  
*Ing. Vincenzo Luongo*

**Anno Accademico 2014 - 2015**

## Abstract

L'idrogeno, gas inodore, incolore, insapore e completamente atossico, è da considerarsi sicuramente uno dei vettori energetici più interessanti nel campo delle energie rinnovabili. Al fine di soddisfare la crescente domanda energetica mondiale, dotata di andamento esponenziale, ed evitare contestualmente l'esaurimento delle riserve di petrolio, carbone e gas naturale, che ad oggi coprono l'80% dell'energia consumata e sono fonti naturali destinate ad esaurirsi, lo studio e la produzione di tale molecola risulta di enorme interesse sia dal punto di vista della ricerca sia da quello delle aziende di tutto il mondo, costantemente alla ricerca di nuove fonti di energia pulite e rinnovabili che possano, inoltre, mitigare l'impatto ambientale associato all'impiego di qualunque tipo di combustibile fossile.

La combustione dell'idrogeno, contrariamente ad ogni altro combustibile, non solo evita la formazione di anidride carbonica producendo soltanto acqua, ma è caratterizzata da una notevole efficienza di conversione energetica dovuta al più elevato valore del potere calorifico inferiore.

<b>Carburante</b>	<b>Potere Calorifico Inferiore</b>
Idrogeno	119,90 MJ/Kg
Metano	50 MJ/Kg
Benzina	40÷45 MJ/Kg
Propano	46,35 MJ/Kg
Metanolo	19,37 MJ/Kg

**Figura 1** – Confronto tra valori del potere calorifico inferiore relativi ai combustibili più comuni.

I principali problemi nell'utilizzo dell'idrogeno come combustibile sono rappresentati dalla sua inaccessibilità in natura, dalla ridotta densità che ne influenza le possibilità di stoccaggio e trasporto e, infine, dalla ricerca di economici mezzi di produzione che ne rendano sostenibile il suo impiego.

Economica ed innovativa sono i due principali aggettivi attribuibili alla produzione di idrogeno per via biologica; attraverso un processo del tutto naturale, essa rende disponibile idrogeno molecolare a partire da sostanze organiche complesse che vengono convertite in biogas grazie ad un processo di fermentazione in assenza di luce (*Dark Fermentation*).

La Dark Fermentation è un processo biologico anaerobico, nel quale substrati organici ricchi di carboidrati, zuccheri e lipidi possono essere convertiti in acidi grassi volatili (VFAs), idrogeno e anidride carbonica.

La sperimentazione ha riguardato l'analisi del comportamento biologico di due reattori di Dark Fermentation alimentati in modalità semi batch al fine di perseguire differenti obiettivi:

- studio qualitativo del processo e individuazione dei parametri che lo influenzano;
- applicazione di una strategia di auto-stabilizzazione del processo.

Il substrato utilizzato, costituito da scarti alimentari (Frazione Organica dei Rifiuti Solidi Urbani – F.O.R.S.U.), ha alimentato reattori inoculati attraverso un digestato, fango proveniente da un impianto di Digestione Anaerobica, condizionato, in modo naturale, allo scopo di inibire l'attività dei batteri metanigeni ed ottenere un biogas caratterizzato da elevato tenore di idrogeno.

I parametri operativi dei reattori operanti in condizioni di termofilia hanno previsto un carico organico (Organic Loading Rate - OLR) pari a 1 g SV/ (L d) ed un tempo di ritenzione idraulica (Hydraulic Retention Time - HRT) pari a 6 giorni.

Con il primo bio-reattore è stata indagata l'influenza dell'eventuale ingresso d'aria nel fermentatore anaerobico, l'effetto del pH a cui avviene il processo biologico e le concentrazioni di acidi organici accumulatisi per effetto delle reazioni biochimiche esplicate.

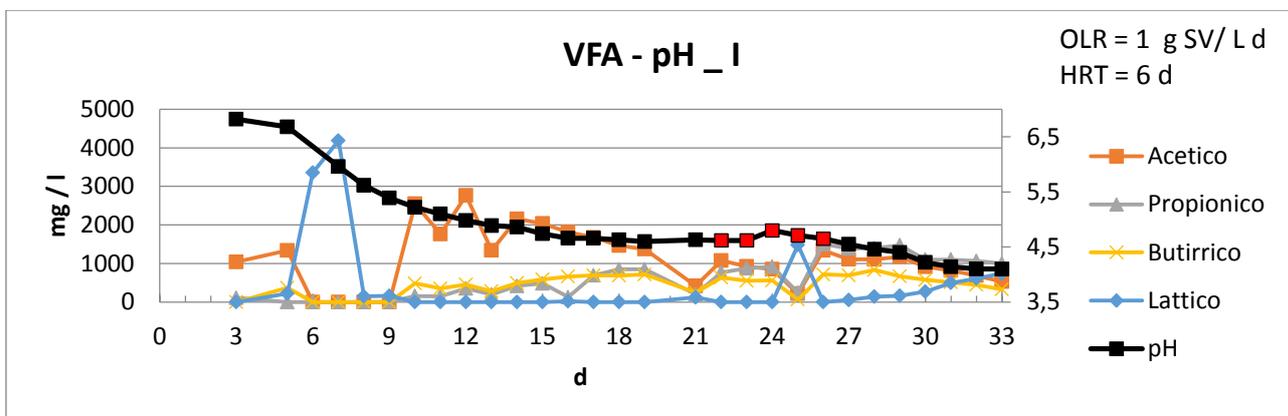
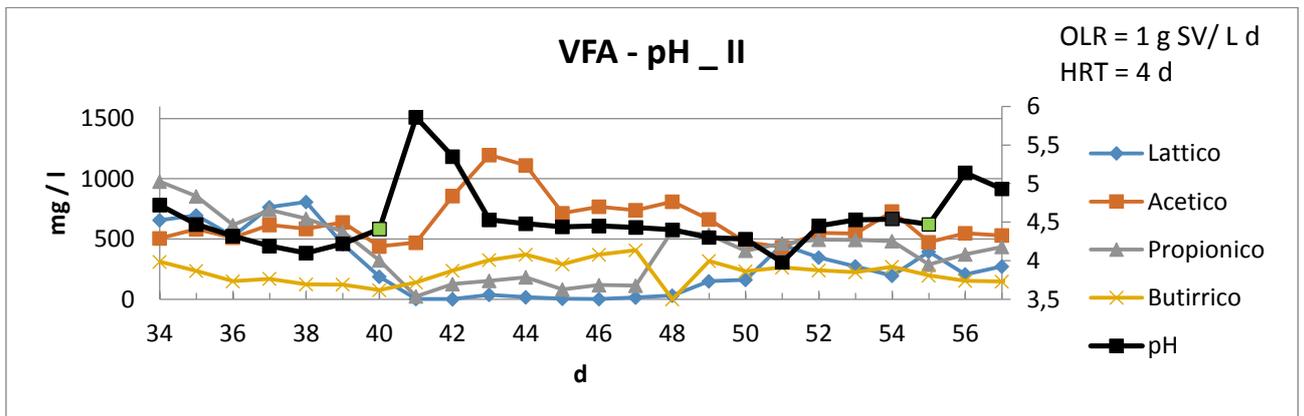


Figura 2 - Trend degli acidi grassi volatili e del pH (OLR=1 g SV/ l d HRT=6 d).

L'influenza dell'aria è stata valutata consentendo, durante la fase di alimentazione, il suo ingresso nel sistema (■) per un periodo di 5 giorni. Dalla Figura 2 è evidente l'arresto del processo di conversione del substrato in acidi organici confermato da un pH costante e da una produzione di idrogeno via via decrescente.

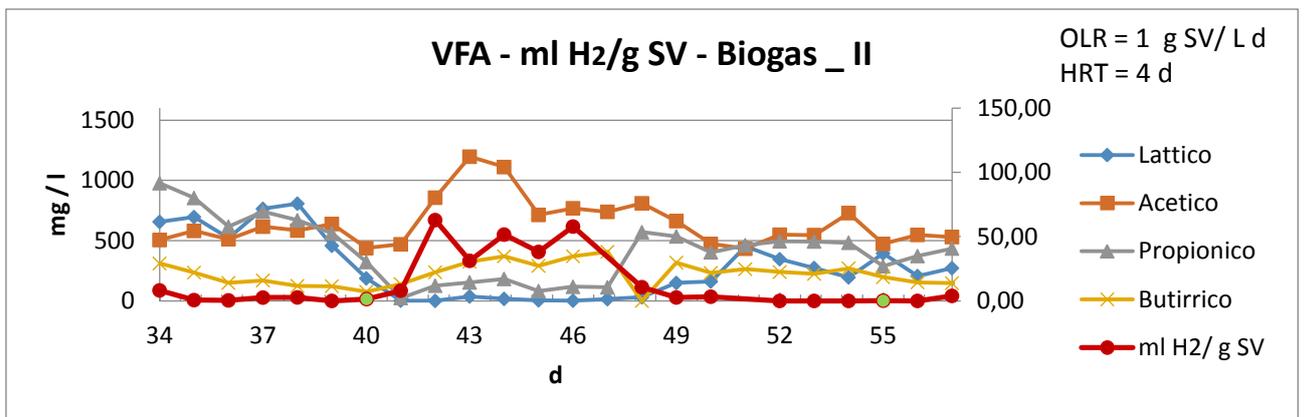
Il pH del processo tende a diminuire naturalmente fino a costituire una vera e propria limitazione per la produzione di bio-idrogeno. Ad esempio l'accumulo di acido lattico, noto inibitore del processo, indica uno stato d'allerta del reattore biologico. In primo luogo è stata rallentata la discesa del pH intervenendo su uno dei parametri operativi del processo; a parità

di OLR è stato ridotto l'HRT da 6 a 4 giorni così da ottenere un maggior dilavamento del reattore e ridurre la concentrazione residua di acido lattico (giorno 34 *Figura 3*).



**Figura 3** - Trend degli acidi grassi volatili e del pH (OLR=1 g SV/l d e HRT=4 d).

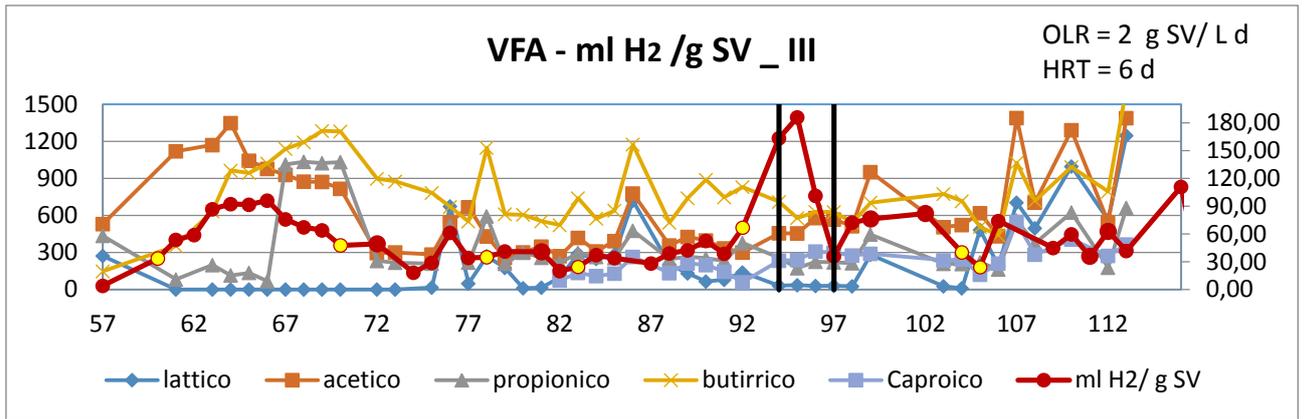
Le difficoltà riscontrate hanno condotto a considerare tipologie d'intervento maggiormente intrusive: l'aggiunta di fango anaerobico (Alcalinità = 3802.81 mg/l - ■) grazie al quale il valore del pH è aumentato con effetti positivi sulla produzione di idrogeno, è risultata più efficace e ideale per un intervento rapido in grado di influenzare l'alcalinità dell'ambiente di reazione in maniera significativa.



**Figura 4** - Trend degli acidi grassi volatili e della produzione di idrogeno (OLR=1 g SV/l d e HRT=4 d).

Le concentrazioni degli acidi grassi volatili prodotti durante il processo di Dark Fermentation influenzano notevolmente le rese di conversione della sostanza organica in idrogeno.

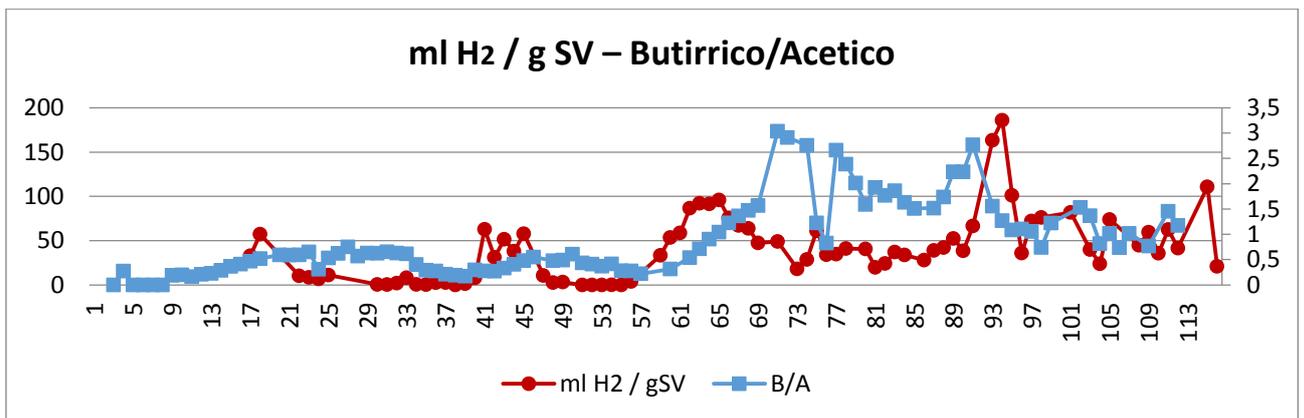
Cali di produzione sono stati registrati in corrispondenza di accumuli di acido propionico. Questo viene prodotto dalla reazione diretta del substrato organico con l'idrogeno residuo nell'ambiente di reazione. Al fine di scongiurare tali accumuli (giorno 67-70 *Figura 5*) è stato variato il carico organico in ingresso così da evitare tale reazione e ristabilire il corretto funzionamento del reattore.



**Figura 5** - Trend degli acidi grassi volatili e della produzione di idrogeno (OLR=2 g SV/l d e HRT=6 d).

Di fondamentale importanza risulta il monitoraggio del rapporto tra le concentrazioni di acido butirrico e acido acetico (B/A) durante il processo (Figura 6).

Le rese maggiori sono state ottenute per valori di B/A > 1 in accordo con la legge di proporzionalità diretta che solitamente viene indicata in letteratura.



**Figura 6** - Trend del rapporto Butirrico/Acetico e della produzione di idrogeno.

La seconda parte della sperimentazione ha previsto la messa a punto di un nuovo bio-reattore alimentato non solo attraverso l'influente organico precedente, ma anche grazie alla somministrazione di una frazione del bulk liquido estratto da alcuni fotobioreattori per la coltivazione di microalghe. Tali specie sono spontaneamente cresciute dall'effluente della Dark Fermentation senza l'aggiunta di additivi ma con la semplice presenza della luce.

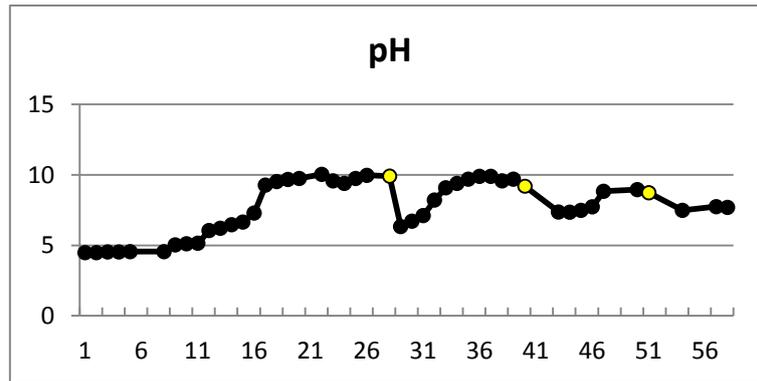


Figura 7 – Trend del pH del bio-reatore di microalghe.

Il pH all'interno dei fotobioreattori, inizialmente corretto a 6, cresce proporzionalmente alla biomassa algale per mezzo dell'attività fotosintetica; i valori di pH che è possibile raggiungere hanno reso il bulk liquido idoneo al suo utilizzo come *buffer* del sistema di Dark Fermentation.

Sono stati avviati tre reattori biologici di microalghe (A1, A2, A3) caratterizzati da valori differenti di alcalinità (Figure 8-9).

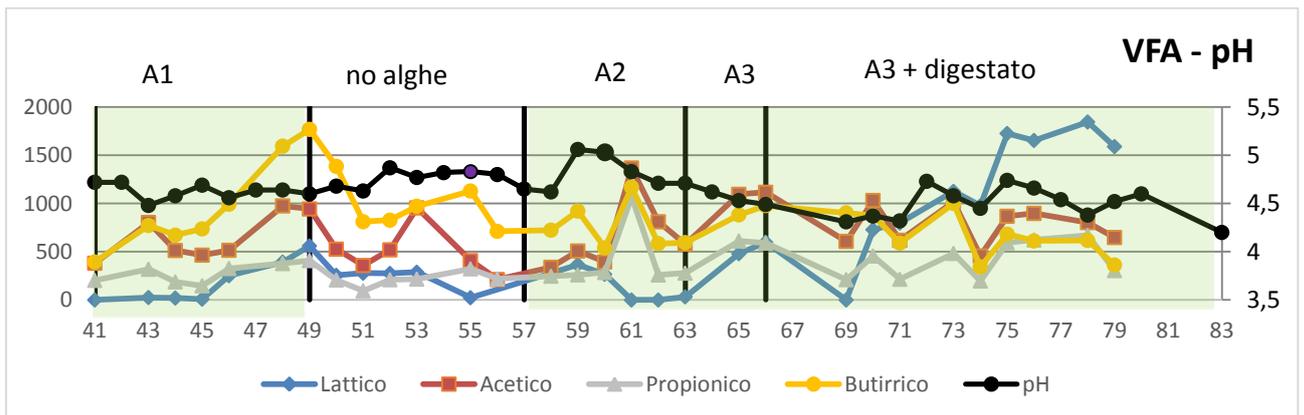


Figura 8 - Trend degli acidi grassi volatili e del pH (OLR=2 g SV/l d e HRT=6 d).

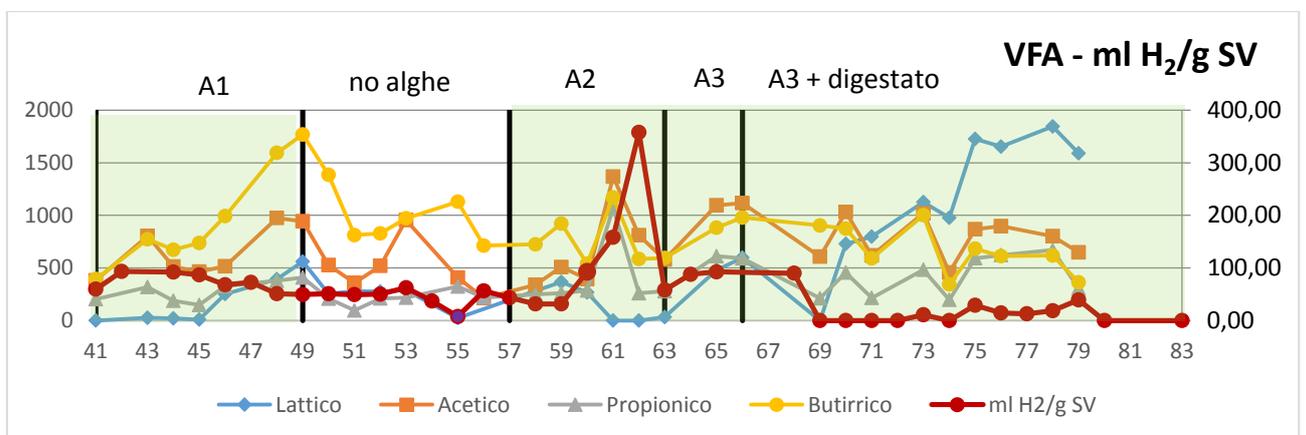


Figura 9 - Trend degli acidi grassi volatili e della produzione di idrogeno (OLR=2 g SV/l d e HRT=6 d).

Si può concludere che le alghe sono un buon sistema di stabilizzazione del processo in quanto:

- sono nate spontaneamente dall'effluente di Dark Fermentation senza l'aggiunta di additivi;
- sono in grado di tamponare la naturale discesa del pH;
- possono essere utilizzate, in quanto eterotrofe, per l'abbattimento delle concentrazioni degli acidi grassi volatili costantemente presenti negli effluenti della Dark Fermentation.