
**TRATTAMENTO
ANAEROBICO DEI RIFIUTI
CIVILI, INDUSTRIALI E
AGRICOLI**

Trattamenti anaerobici vs aerobici

Vantaggi	Svantaggi
Produzione di biogas	Complessità costruttiva
Riduzione fango prodotto	Necessità di riscaldamento
Abbattimento patogeni	Gestione dell'emissione del biogas
Controllo odori	Tempi di trattamento lunghi
Stabilizzazione sostanza organica	Sensibilità a sostanze tossiche
Riduzione dei tempi di post-trattamento per solidi	Effluente con problemi di odore
Efficienza indipendente dalla temperatura ambiente	

La diffusione in Europa

- ✓ Per il 2002 la produzione di biogas nei Paesi dell'UE stimata di 2762 ktep (32 milioni di MWh); circa il 38% è biogas da discariche di RU (Observ'ER, 2003).
- ✓ La biomassa prodotta annualmente nei paesi dell'Unione Europea ammonta a circa 1200 milioni di tonnellate (Christensen J., 1997), di cui circa il 90% è costituito da deiezioni animali e il resto da rifiuti organici urbani e industriali.
- ✓ L'energia potenzialmente recuperabile annualmente dalla biomassa avviabile a digestione anaerobica nei 15 paesi della Unione Europea è di circa 209 milioni di MWh

La situazione in Italia

- ✓ EurObserv'ER stima per l'Italia una produzione di biogas nel 2002 di 155 ktep (circa 1,8 milioni di MWh).
- ✓ Oltre un terzo di questa produzione è dovuta al recupero di biogas dalle discariche per RU.

La situazione in Italia

Impianti di biogas per liquami zootecnici

- ✓ Un censimento condotto nel 1999 mostrava che 72 impianti di biogas funzionavano con liquami zootecnici in Italia. Cinque di questi sono impianti centralizzati e 67 sono impianti aziendali. La quasi totalità degli impianti è localizzata nelle regioni del nord (39 in Lombardia, 7 in Emilia-Romagna, 12 in Trentino-Alto-Adige)
- ✓ Attualmente, fine 2003, gli impianti sono oltre 100 di cui circa 70 sono impianti semplificati e a basso costo, realizzati sovrapponendo una copertura di materiale plastico ad una vasca di stoccaggio dei liquami zootecnici.

**Digestori
anaerobici
operanti su
liquami
zootecnici
in Italia (1999):
72 impianti
censiti.**



La situazione in Italia

Impianti di biogas per liquami zootecnici

Nel corso degli ultimi anni anche in Italia si è mostrato interesse alla codigestione dei liquami zootecnici con le colture energetiche (mais e sorgo zuccherino) e attualmente alcuni impianti sono già in costruzione e/o in fase di progettazione.

Costo dello smaltimento dei rifiuti

- ✓ 200 € / ton o 115 €/abitante
 - ✓ 39% Costi generali
 - ✓ 32% Raccolta e trasporto
 - ✓ 24% Trattamento
 - ✓ 5% Investimenti

Schema Semplificato del Processo della Digestione Anaerobica

Fasi della Digestione Anaerobica

Idrolisi

Sostanza Organica Complessa
Carboidrati, Proteine, Lipidi

Batteri Idrolitici

Sostanza Organica solubile
Zuccheri, Aminoacidi, Acidi Grassi

Principali Ceppi Batterici

Batteroidi
Clostridium
Ruminococcus
Butyrivibrio
Bacillus

Fermentazione

20%

Batteri Fermentativi
75%

5%

Acidogenesi

Acidi Grassi Alcoli

Clostridium
Selonomonas
Ruminococcus

Acetogenesi

Acetato

Batteri Acetogeni

H₂, CO₂

Desulfovibrio
Syntrophomonas
Syntrophobacter

Batteri Omoacetogeni

Acetobacterium
Clostridium

Metanogenesi

Metanogeni Acetoclasti
72%

CH₄ + CO₂

Metanogeni Idrogenotrofi
28%

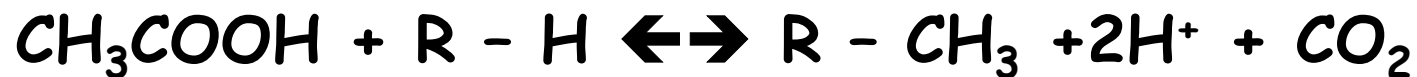
CH₄ + H₂O

Methanosarcina
Methanosaeta

Methanobacterium
Methanococcus

Per quanto concerne la formazione del metano si hanno due possibili meccanismi alternativi.

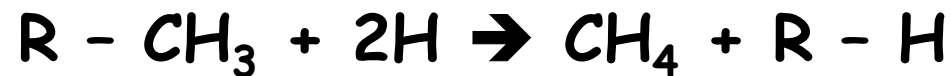
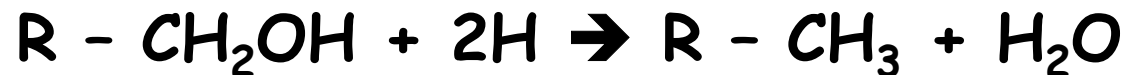
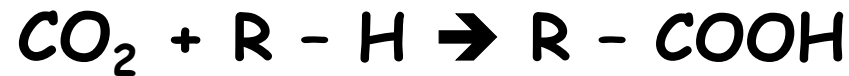
Nel meccanismo principale si ha formazione di metano a spese del gruppo metilico presente in substrati organici a basso peso molecolare (acido acetico) attraverso una reazione di transmetilazione:



Globalmente:



Nell'altro caso il CH_4 si forma in seguito alla riduzione del carbonio della CO_2 secondo le seguenti reazioni:



La reazione complessiva è, pertanto:



Nel caso di molecole più complesse le molecole che si vengono a formare sono diverse:

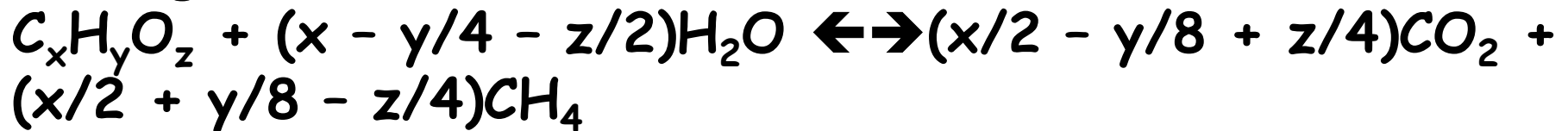
Processo di fermentazione dei carboidrati



Nel caso di proteine, come ad esempio la cisteina, si avrà:



Mentre l'equazione complessiva di degradazione di un acido grasso è data da:

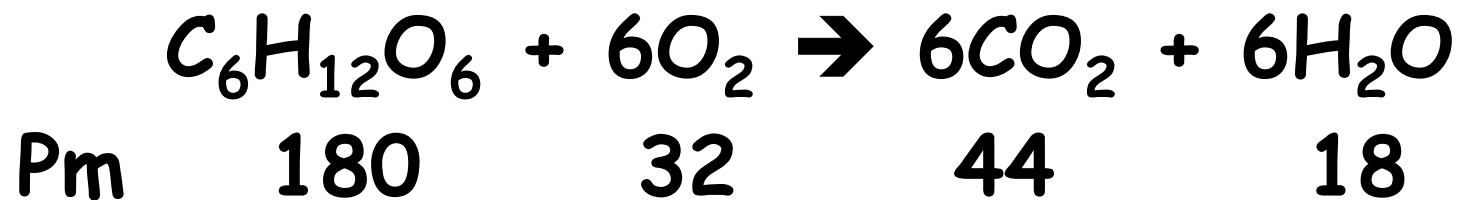


Parametri di processo e controllo

COD	Domanda chimica di ossigeno
TOC	Carbonio Organico Totale
BOD	Domanda biologica di ossigeno
ST	Solidi totali
SV	Solidi volatili
SST	Solidi Sospesi Totali
SSV	Solidi Sospesi Volatili
TA	Alcalinità totale
OLR	Carico organico
HRT	Tempo di ritenzione idraulica
VFA	Acidi grassi volatili

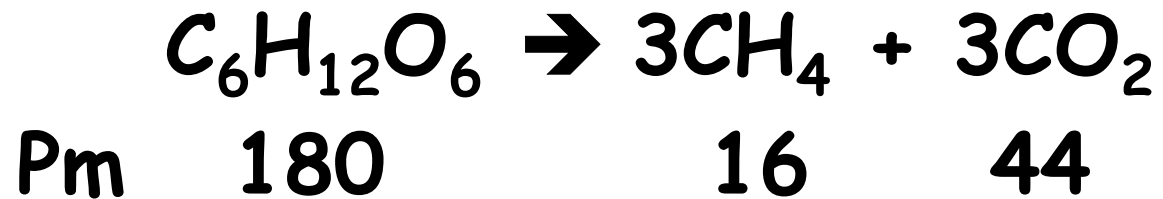
Calcolo della produzione di metano da molecole organiche

Stechiometria della respirazione e calcolo del COD di una molecola



$$\text{COD g mole}^{-1} = (32 \cdot 6) = 192 \text{ g mole}^{-1}$$

Stechiometria della digestione anaerobica



Moli di metano per kg di COD:

$$3 \cdot 1000 / 192 = 15.625 \text{ moli metano}$$

Biogas prodotto

$$15.625 \text{ moli}_{\text{CH}_4} * 22.4 \text{ l/mole}_{\text{stp}} = 350 \text{ l}_{\text{CH}_4} \text{kg}^{-1} \text{COD rim}$$

$$350 / 70\% = 500 \text{ l}_{\text{biogas}} \text{kg}^{-1} \text{COD rim}$$

Nel caso di materiale solido o semisolido

$$0.16 - 0.49 \text{ m}^3_{\text{CH}_4}/\text{kg}_{\text{SV}}$$

$$0.29 - 0.72 \text{ m}^3_{\text{biogas}}/\text{kg}_{\text{SV}}$$

Le tecniche di digestione

La digestione anaerobica può essere condotta in condizioni:

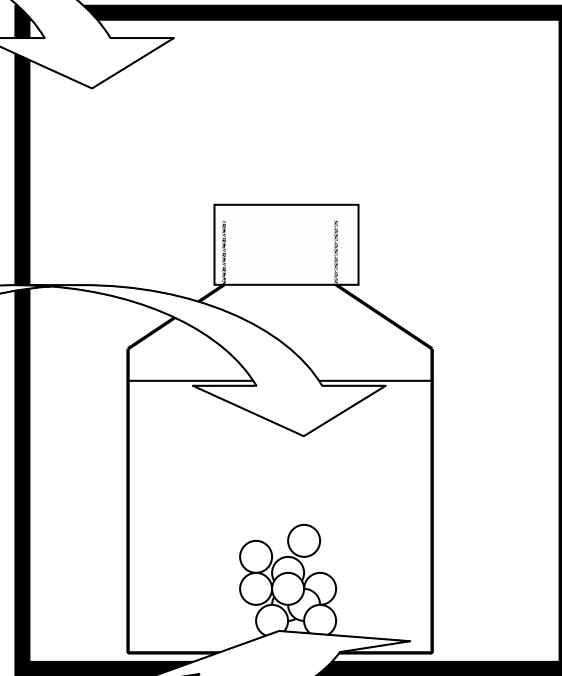
- ✓ mesofile (circa 35°C), con tempi di residenza di 14-30 giorni,
- ✓ termofile (circa 55°C), con tempi di residenza inferiori ai 14-16 giorni.
- ✓ psicrofile ($10-25^{\circ}\text{C}$), con tempi di residenza superiori ai 30 giorni in impianti semplificati

Test di biometanazione

Camera termostata
a 35 o 55°C

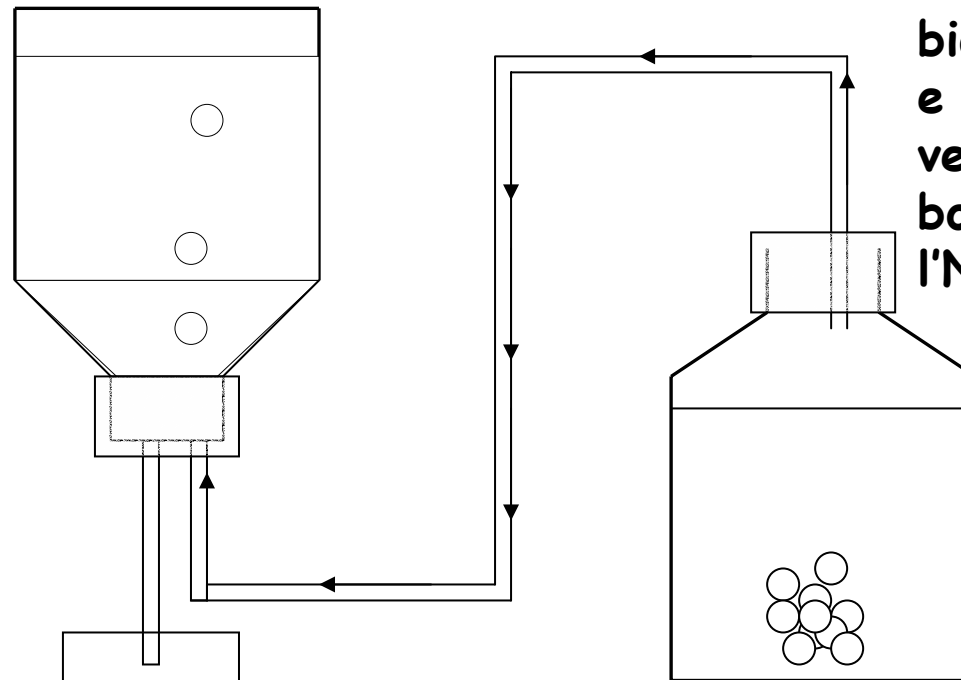
Rifiuto da trattare

Fango anaerobico



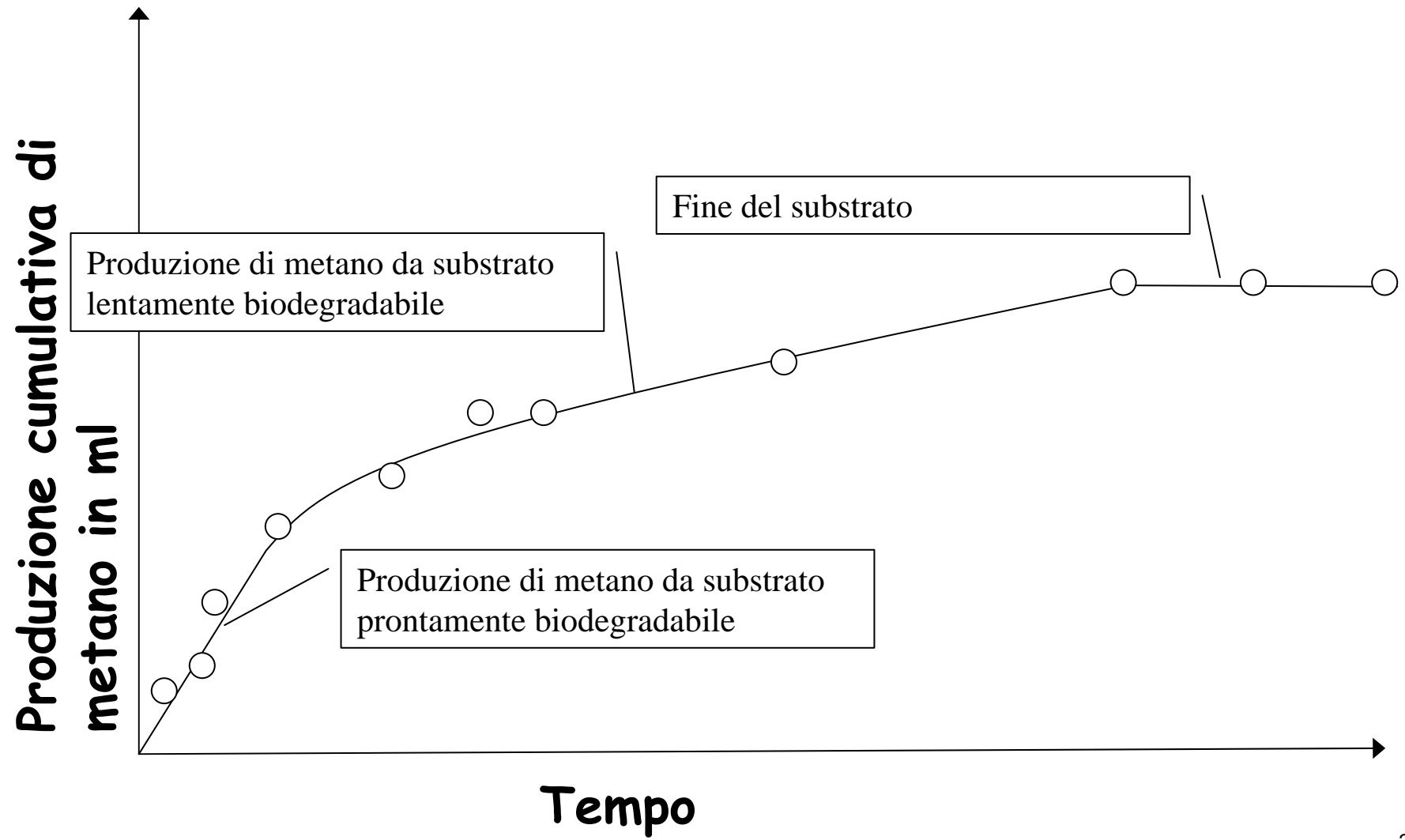
Misura del metano prodotto mediante bottiglie mariotte

La CO_2 si discioglie nella soluzione di NaOH
Il metano si muove verso lo spazio di testa e sposta la soluzione



Rilascio del biogas prodotto e trasporto verso la bottiglia con l'NaOH

ml di
soluzione di
NaOH=ml di
 CH_4 prodotto



Informazioni ottenute

- ✓ Potenziale di biometanazione
- ✓ Massimo carico specifico
- ✓ Tossicità
- ✓ Cinetiche batteriche

Cinetiche di reazione

Velocità di crescita netta della biomassa su un substrato

$$\frac{dX}{dt} = Y \frac{dS}{dt} - K_d X$$

dX/dt = velocità di crescita dei microrganismi [massa volume⁻¹tempo⁻¹]

Y = coefficiente di rendimento di crescita [massa _{microrganismi formati} / massa _{substrato utilizzato} ⁻¹]

dS/dt = velocità di utilizzazione del substrato da parte dei microrganismi [massa volume⁻¹tempo⁻¹]

k_d = coefficiente di decadimento microrganismi [tempo⁻¹]

X = concentrazione di microrganismi [massa volume⁻¹]

Cinetiche microbiologiche di reazione

Velocità di utilizzo di un substrato

$$\frac{dS}{dt} = K_M X \frac{S}{K_S + S}$$

dS/dt = velocità di utilizzazione del substrato da parte dei microrganismi [massa volume⁻¹tempo⁻¹]

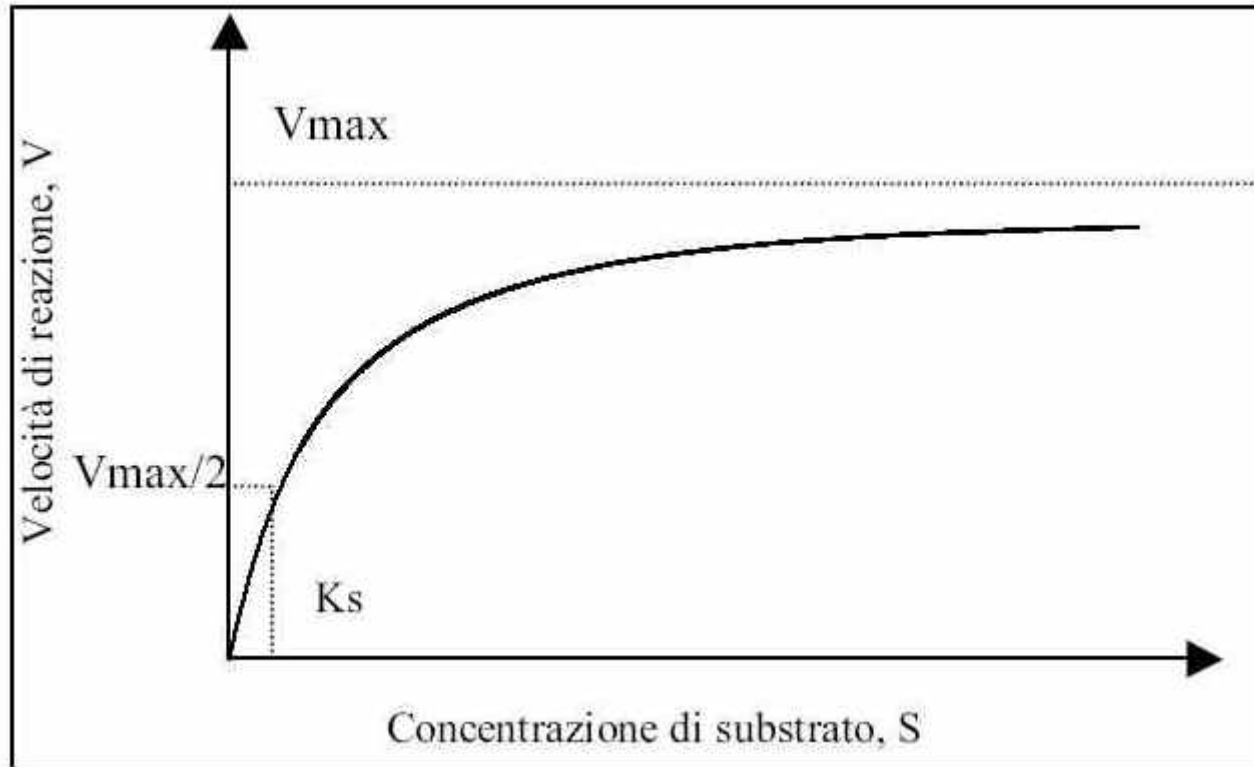
K_M = Velocità max utilizzazione substrato per unità di massa microrganismi [tempo⁻¹]

X = concentrazione di microrganismi [massa volume⁻¹]

S = concentrazione del substrato a contatto dei microrganismi [massa volume⁻¹]

k_s = coefficiente di semisaturazione [massa volume⁻¹]

Cinetiche microbiologiche di reazione



Cinetiche microbiologiche di reazione

Velocità
specifica di
crescita

$$\frac{1}{X} \frac{dX}{dt} = K_M Y \frac{S}{K_S + S} - k_d$$

$$\mu = \frac{1}{X} \frac{dX}{dt}$$

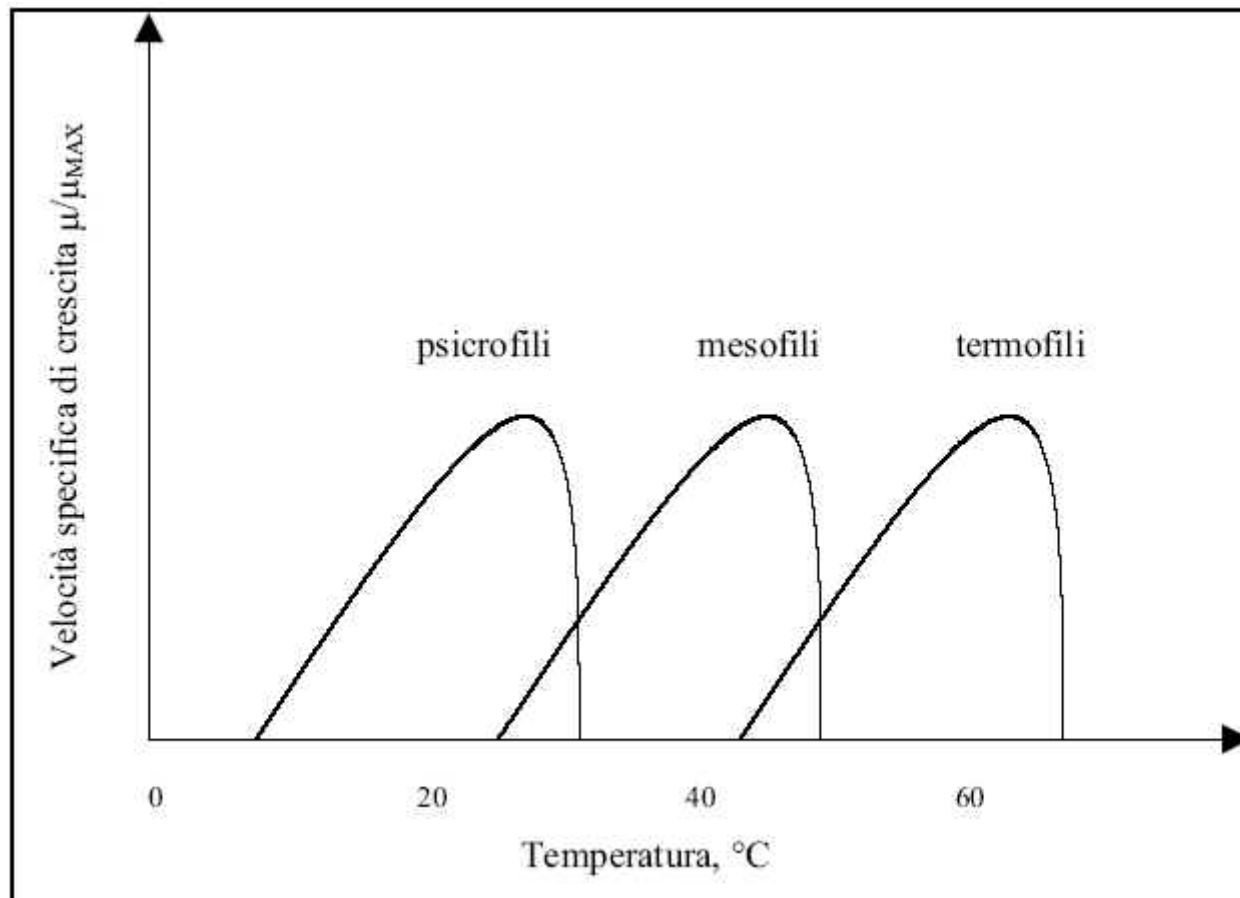
$$\mu_{\max} = K_M Y$$

$$\mu = \mu_{\max} \frac{S}{K_S + S} - k_d$$

$$\mu = \mu_{\max} \frac{S}{K_S} - k_d$$

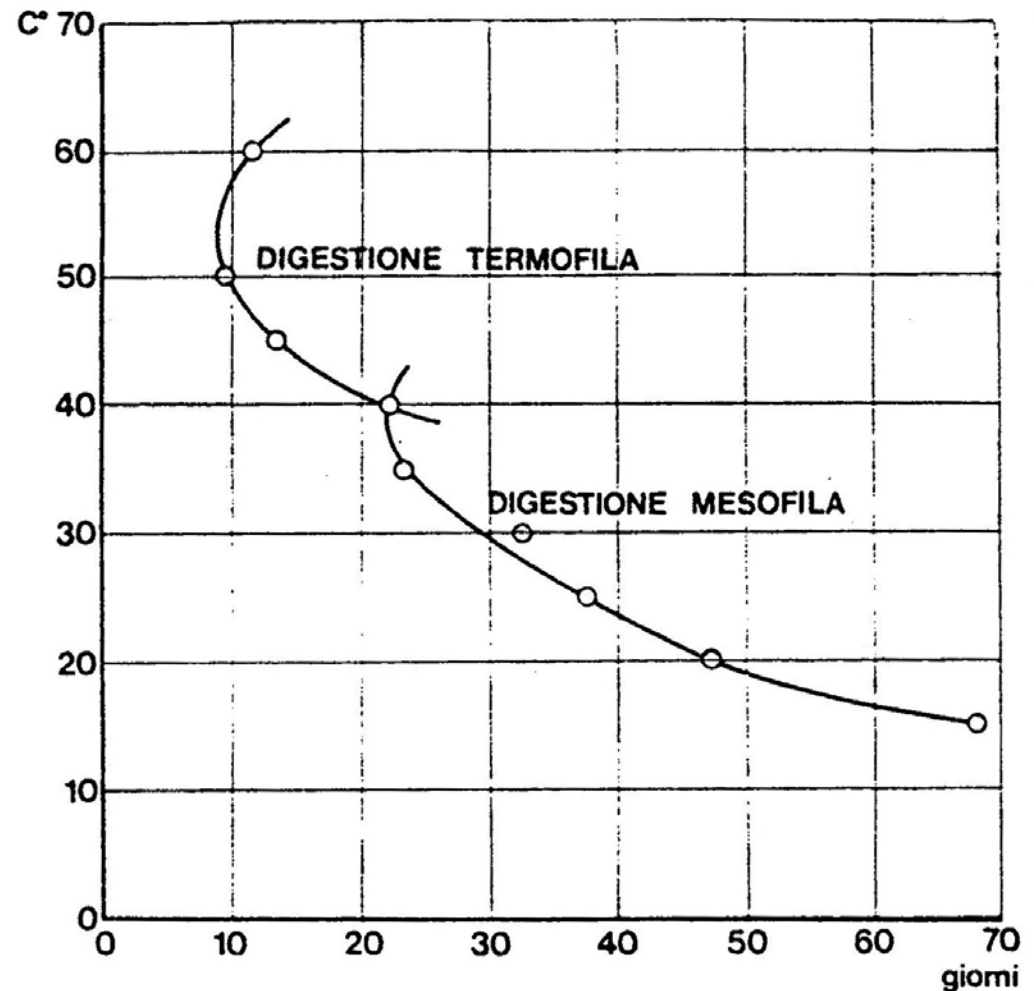
Effetto della temperatura sulle popolazioni batteriche

$$V_T = V_0 \times e^{\varphi(T-T_0)}$$



Effetto della temperatura sui tempi di trattamento

Tempi di digestione, per varie temperature. Per una corretta interpretazione di tali indicazioni è necessario tener presente che esse sono state ricavate su prove di laboratorio di piccola scala su fanghi civili.



Valori medi dei coefficienti cinetici

Idrolisi $R_{XS} = -KS$

- ✓ R_{SX} = velocità specifica di idrolisi [massa volume⁻¹ tempo⁻¹]
- ✓ K = massima velocità specifica [tempo⁻¹]
- ✓ S = concentrazione del substrato [massa volume⁻¹]

- ✓ Carboidrati $K = 0.5 - 2$ (d⁻¹)
- ✓ Lipidi $K = 0.1 - 0.7$ (d⁻¹)
- ✓ Proteine $K = 0.25 - 0.8$ (d⁻¹)

Valori medi dei coefficienti cinetici

✓ Acidogenesi

$$\mu = \mu_{\max} \frac{S}{K_s + S} - k_d$$

✓ Carboidrati

✓ $\mu_{\max} = 3 - 9 \text{ (d}^{-1}\text{)}$

✓ $K_{\max} = 24 - 120 \text{ (g COD/g COD d)}$

✓ $K_s = 300 - 1400 \text{ (mg/l)}$

✓ $Y = 0.01 - 0.06 \text{ (g}_{VSS}\text{/g}_{COD}\text{)}$

✓ $K_d = 0.02 - 0.3 \text{ (d}^{-1}\text{)}$

Valori medi dei coefficienti cinetici

Acetogenesi

$$\mu = \mu_{\max} \frac{S}{K_s + S} - k_s$$

Costante	Unità di misura	LCFA	VFA
μ_{\max}	d^{-1}	0.1 - 0.5	0.3 - 1.3
K_{\max}	$g_{\text{COD}}/g_{\text{COD}} d$	2 - 20	5 - 20
K_s	mg/l	100 - 400	100 - 4000
Y	$g_{\text{VSS}}/g_{\text{COD}}$	0.04 - 0.1	0.02 - 0.07
K_d	d^{-1}	0.01	0.01 - 0.04

Valori medi dei coefficienti cinetici

✓ Metanogenesi

✓ Acetoclastica

I = Concentrazione inibente

KI = concentrazione di semisaturazione dell'inibente

$$\mu = \mu_{\max} \frac{S}{K_S (1 + I \times K_I) + S}$$

✓ Idrogenotrofa

S1 = conc. idrogeno

S2 = conc. biossido di carbonio

K1 = conc. di semisaturazione idrogeno

K2 = conc. di semisaturazione biossido di carbonio

$$\mu = \mu_{\max} \frac{S_1}{K_{S1} + S_1} \frac{S_2}{K_{S2} + S_2}$$

Valori medi dei coefficienti cinetici

Costante	Unità di misura	Acetoclastica	Idrogenotrofa
μ_{\max}	d^{-1}	0.1 – 0.4	1 – 4
K_{\max}	$g_{\text{COD}}/g_{\text{COD}} d$	2 – 7	25 – 35
K_s	mg_{COD}/l	50 – 600	0.01 – 0.1
Y	$g_{\text{VSS}}/g_{\text{COD}}$	0.02 -0.05	0.04 – 0.1
K_d	d^{-1}	0.02 – 0.04	0.01 – 0.04

Fattori che influenzano la crescita batterica

- ✓ Tossicità
 - ✓ Da substrato
 - ✓ Affinità di substrato
 - ✓ Eccesso di intermedi metabolici
 - ✓ Da elementi inibenti
 - ✓ Di origine esogena (antibiotici, disinfettanti, metalli, salinità etc.)
 - ✓ Di origine endogena (H_2S , NH_4)
- ✓ Carenza di sostanze nutritive
 - ✓ Sali minerali
 - ✓ Vitamine
 - ✓ microelementi

Parametri di gestione di un reattore

Tempo di ritenzione idraulica

$$HRT = \frac{V}{Q}$$

Tempo di ritenzione del fango

$$SRT = \frac{V \times X}{W}$$

Carico organico volumetrico

$$OLR = \frac{Q \times S}{V}$$

Fattore di carico biomassa

$$CF = \frac{Q \times S}{V \times X}$$

Parametri di gestione di un reattore

Produzione di gas specifica

$$SGP = \frac{Q_{biogas}}{Q \times S}$$

Velocità di produzione del gas

$$GPR = \frac{Q_{biogas}}{V}$$

Efficienza di rimozione substrato

$$\eta = \frac{Q \times S_{inf} - Q \times S_{eff}}{Q \times S_{inf}}$$

Percentuale di rimozione dei VS

$$Rim_{VS\%} = \frac{VS_{inf} - VS_{eff}}{VS_{inf} - (VS_{inf} \times VS_{eff})} \times 100$$

Indici di stabilità del processo

- ✓ pH (opt. 6.5-7.5 accett. 5.5-8.5)
- ✓ Alcalinità (suff. a tamponare acidità >1000mg $\text{Ca}(\text{CO}_3)_2/\text{l}$)
- ✓ Acidi Grassi Volatili (VFA) evitare la presenza di butirrico e limitare il propionico
- ✓ Idrogeno e P_p di idrogeno 500ppm
- ✓ Rapporto VFA/TA circa 0.3 o minore
- ✓ Produzione e composizione biogas

Alcalinità-pH-acidità

