

Università
Ca'Foscari
Venezia
Facoltà
di Scienze
Matematiche
Fisiche e Naturali

SETTIMANA DELL'AMBIENTE
25 FEBBRAIO 2011

Ottimizzazione del processo di digestione anaerobica a fasi separate dei rifiuti organici per la produzione di bio-hythane

Dott.ssa Cristina Cavinato, Dip. Scienze Ambientali, Informatica e Statistica
Prof. Paolo Pavan, Dip. Scienze Ambientali, Informatica e Statistica



Istituto per lo Studio degli Ecosistemi
CNR –Sede di Pisa





APPLICAZIONE DELLA CODIGESTIONE ANAEROBICA FANGHI-RIFIUTI

- Rifiuto organico come risorsa
- Affinamento delle caratteristiche della matrice grazie alla raccolta differenziata
- Il processo può avvenire in impianti esistenti
- Possibilità di integrazione profonda con gli impianti di trattamento acque reflue civili
- Importanti benefits economici a supporto



INTRODUZIONE

- Recente sviluppo ed impiego di un combustibile chiamato composto da metano-natural gas e idrogeno (6%).



- Recenti studi sul processo biologico della “dark fermentation” per la produzione di idrogeno

PROCESSO DI DIGESTIONE ANAEROBICA

- Possibilità di creare una miscela di idrogeno e biogas, sfruttando un processo biologico come la digestione anaerobica a fasi separate.

- Possibilità di utilizzare come substrato il residuo organico dei rifiuti solidi urbani

TRATTAMENTO del RIFIUTO e RECUPERO ENERGETICO



INTRODUZIONE: Vantaggi della miscela

Idrogeno e metano sono carburanti complementari in molti modi:



-il metano ha un campo di infiammabilità relativamente stretta che limita l'efficienza del carburante, l'aggiunta anche di una piccola quantità di idrogeno, estende il range di infiammabilità in modo significativo;

-Il metano ha una bassa velocità di fiamma, mentre l'idrogeno ha una velocità di fiamma circa otto volte più veloce;

-il metano è una molecola abbastanza stabile e difficile da innescare, mentre l'idrogeno ha un fabbisogno energetico di accensione di circa 25 volte inferiore al metano;

-l'idrogeno accelera la combustione del metano all'interno del motore, ed è anche un potente agente riducente per la catalisi efficiente alle basse temperature di scarico.



Tecnologie disponibili per la produzione di idrogeno:

- Elettrolisi
- Fotolisi
- Pirolisi/gassificazione
- Fotofermentazione
- Fermentazione al buio
- Biofotolisi con alghe



Processi termochimici

Processi biologici



Fermentazione al buio

Semplicità della configurazione del reattore

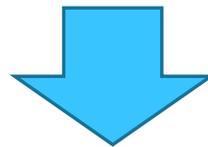
Non dipendenza da fattori esterni e dalla luce

Continuità nella produzione di idrogeno

Possibilità di utilizzo di colture miste

Possibilità di utilizzare una vasta gamma di rifiuti anche complessi

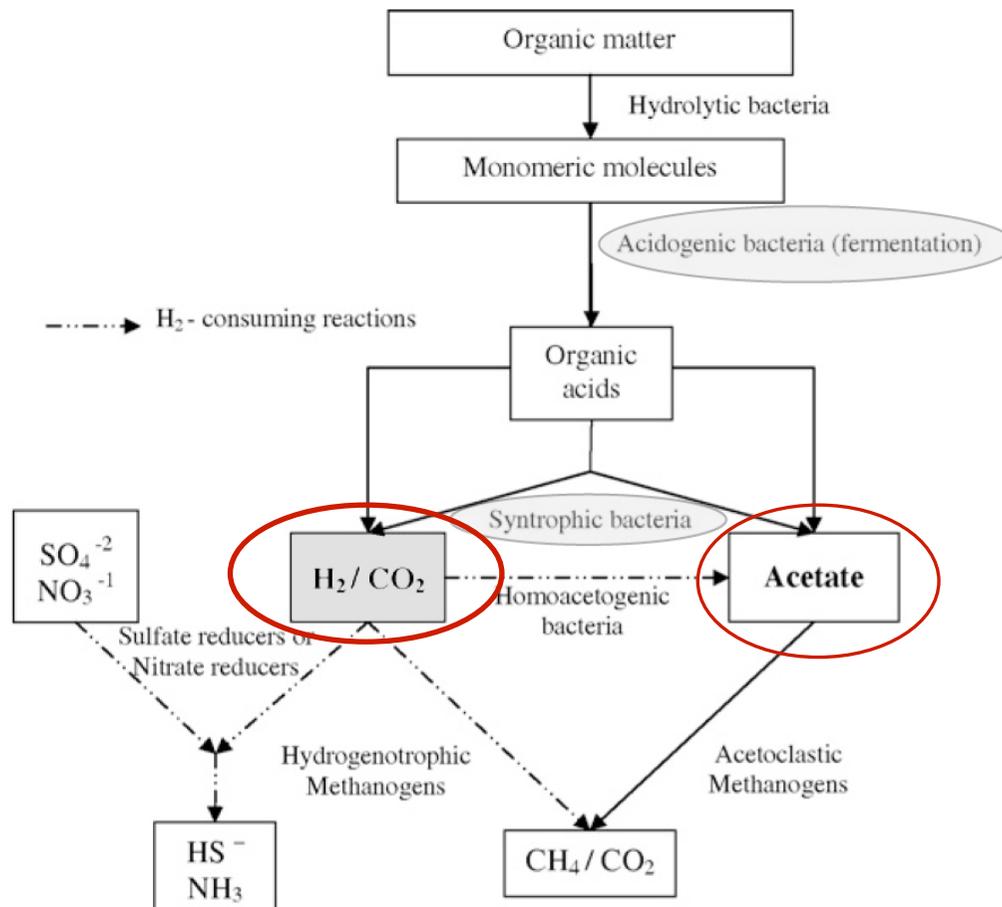
Possibilità di scale-up



PROCESSO DI DIGESTIONE ANAEROBICA A FASI SEPARATE



DIGESTIONE ANAEROBICA A FASI SEPARATE: PERCHE' ?



- Consolidata stabilità del processo grazie alla separazione delle fasi

- Possibilità di utilizzo di un inoculo per la fermentazione al buio



Necessità di eliminare/inibire i microorganismi che consumano idrogeno...

- Shock termico o trattamento chimico dell'inoculo
- Shock termico o trattamento chimico del substrato
- Bassi HRT per favorire il "washout"
- Alti carichi organici.

COSTI
AGGIUNTIVI

PARAMETRI DI
PROCESSO

...mantenendo le condizioni ideali

- Controllo del pH 
- Ricircolo dell'effluente dopo separazione per il controllo del pH 

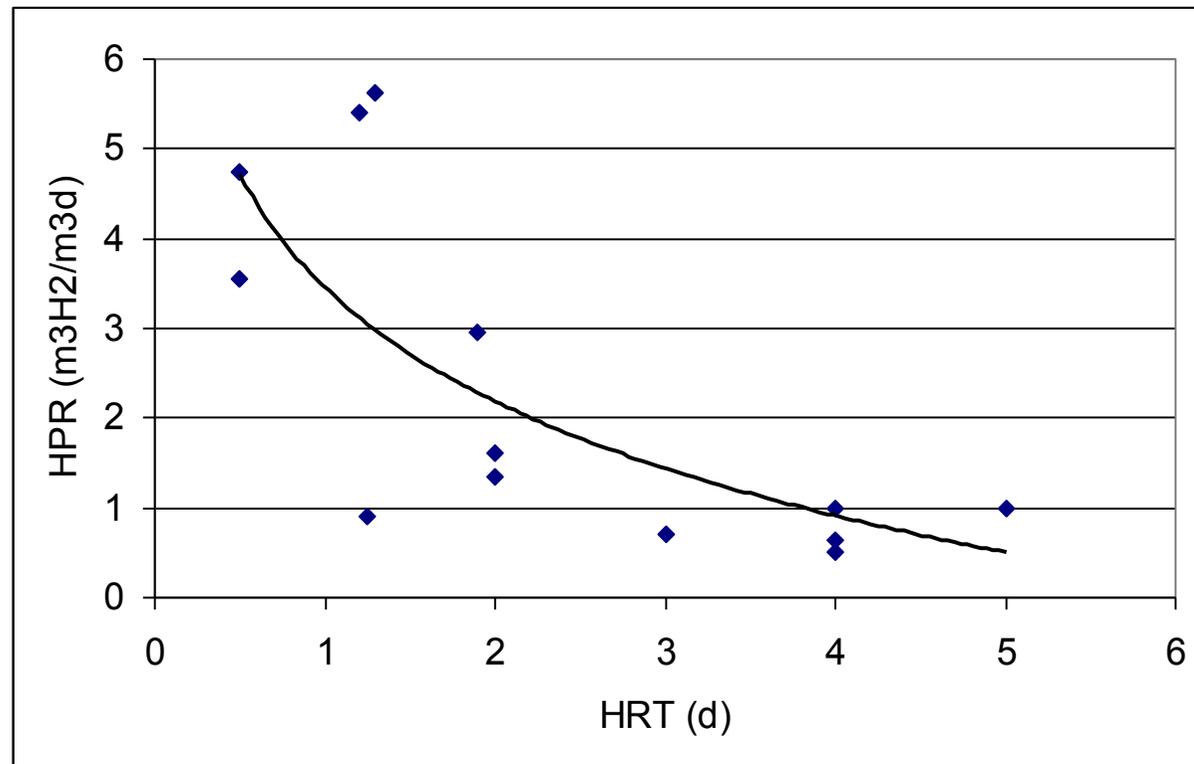
COSTI
AGGIUNTIVI

PARAMETRI DI
PROCESSO



Parametri di processo: tempo di ritenzione idraulica (HRT)

(Dati da letteratura)



Con substrati complessi varia da 2 a 5 giorni. Con substrati semplici può essere inferiore (fino a 6h)



Parametri di processo: CSTR con controllo del pH

Ref	T range	OLR kgTVS/m ³ d	pH	HRT d	H ₂ %	HPR m ³ /m ³ d	SHP lH ₂ /kgTVS _{fed}
<i>Shin et al. 2005</i>	T	8	5,5	5	60	1	125
<i>Ueno et al. 2007a</i>	T	97*	5.8-6.0	1,2		5,4	56 *
<i>Ueno et al. 2007b</i>	T	74,3*	6	0,5		4,75	63,9 *
<i>Lee et al. 2010</i>	T	19*	6	4 d	35	0,5	20,16 *
<i>Lee et al. 2010</i>	T	28*	6	4 d	48	1	38,08 *
<i>Li et al. 2008</i>	M	26*	5.3 - 5.6	4 d	33	0,63	22,4 *
<i>Li et al. 2008</i>	M	50*	5.3 - 5.6	2 d	35	1,34	26,88 *
<i>Gomez et al. 2006</i>	M		5 - 6	3	25-27	0,7	26,2

*base COD

Eterogeneità di risultati



Parametri di processo: con ricircolo

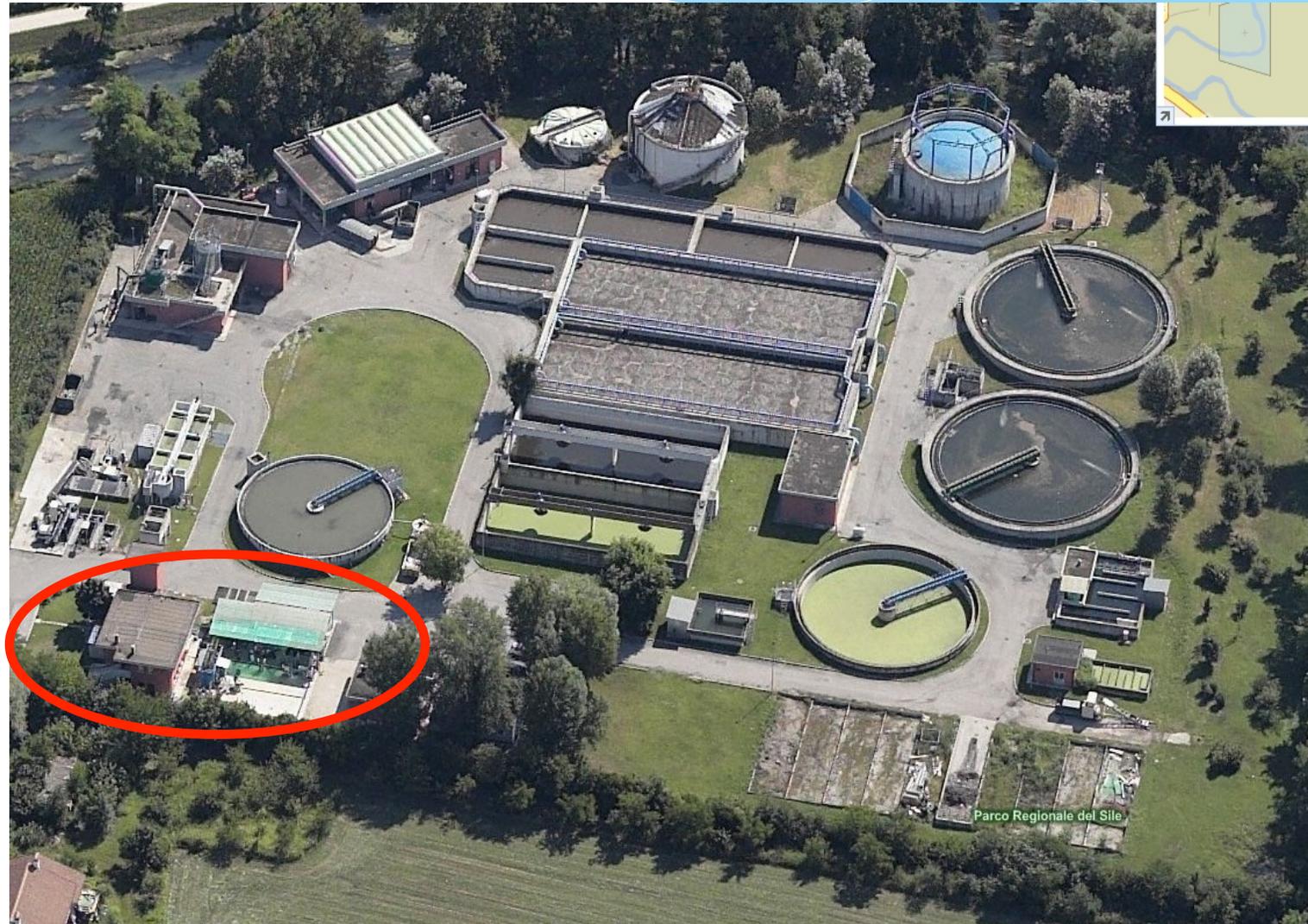
Ref.	substrate	Qr/Qi	T (°C)	pH	first phase			T (°C)	second phase		
					HRT (d)	OLR (kgVS/m ³ d)	SHP (l/kgVS _{fed})		HRT (d)	OLR (kgVS/m ³ d)	SGP (m ³ _{biogas} / kgVS _{fed})
<i>Kataoka et al. 2005</i>	food waste	0.25-0.5	55	5 - 6	2.5-6	20,8 – 8,45	20-30	55	18-30	2.84 - 1.18	0,49
<i>Chu et al. 2008</i>	food waste	2	55	5,5	1,3	38,4	205	35	5	6,6	0.61*
<i>Lee et al. 2010</i>	food waste	1	55	5.5 - 5.57	1,9	39*	83	55	7,7	8.4*	0.21 (CH ₄)

- Riduzione del 40% dell' apporto esterno di alcalinità
- Necessità di trattare il flusso per evitare il ricircolo di microrganismi idrogenotrofi
- Chu et al. ricircolano l' effluente dopo ispessimento



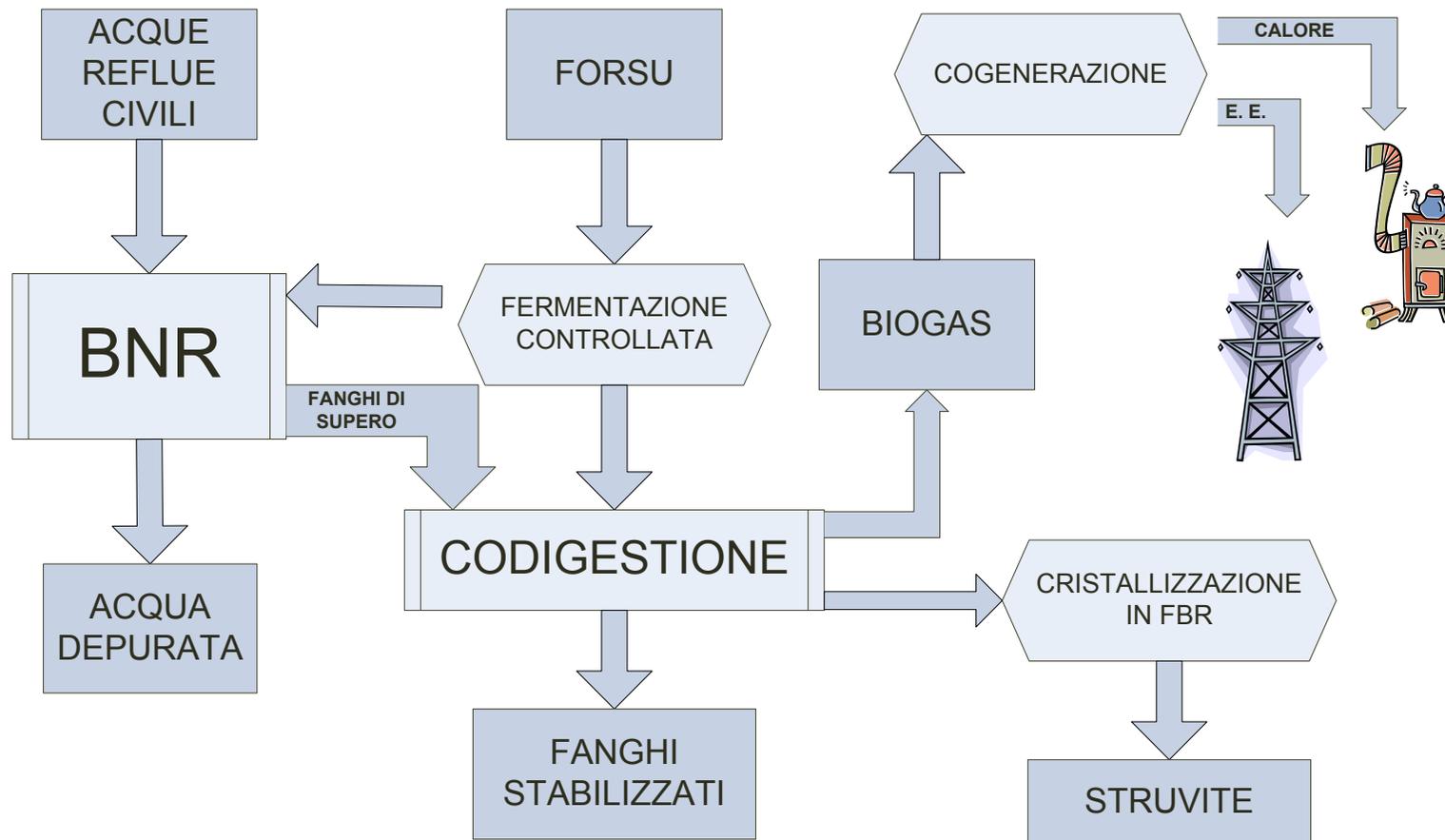
Università
Ca' Foscari
Venezia
Facoltà
di Scienze
Matematiche
Fisiche e Naturali

DIGESTIONE ANAEROBICA A FASI SEPARATE IN REGIME TERMOFILO PER LA PRODUZIONE DI IDROGENO E BIOGAS





L'IMPIANTO DI TREVISO





DIGESTIONE ANAEROBICA A FASI SEPARATE IN REGIME TERMOFILO PER LA PRODUZIONE DI IDROGENO E BIOGAS

Caratteristiche del substrato alimentato

	units	average	min	max	S.d.
TKN	(mgN/L)	5738	2178	8436	2280
Ptot	(mgP/L)	198,7	140,7	250,0	39,6
COD	(gCOD/L)	217,2	151,9	273,6	41,02
TS	(g/L)	242,9	145,3	304,7	71,3
TVS	(g/L)	179,5	150,0	220,9	40,13
TVS	(%TS)	73,8	61,5	88,4	10,6

Caratteristiche dell' inoculo

	units	average	min	max	S.d.
TS	g/kg	22,87	22,31	23,38	0,46
TVS	g/kg	13,38	13,03	13,70	0,35
TVS, TS	%	58,48	57,72	59,21	0,61
TKN	mgN/l	0,50	0,48	22,40	0,02
Ptot	mgP/l	0,06	0,06	0,07	0,01
pH		7,51	7,31	7,69	0,16
Alkalinity	mgCaCO ₃ /l	2074	2060	2087	11,6



DIGESTIONE ANAEROBICA A FASI SEPARATE IN REGIME TERMOFILO PER LA PRODUZIONE DI IDROGENO E BIOGAS



CSTR
Dark
fermentation
 $V= 200 \text{ l}$
 $T=55^\circ\text{C}$

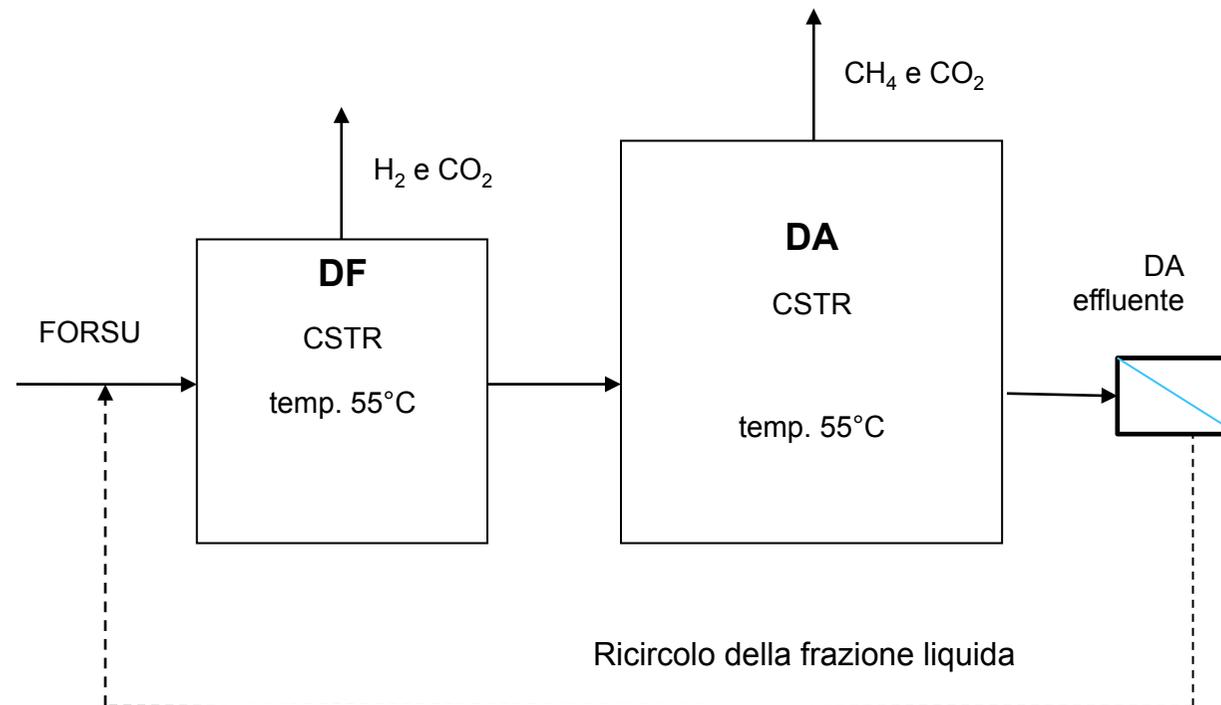


CSTR
Digestione
anaerobica
 $V= 380 \text{ l}$
 $T=55^\circ\text{C}$

	Dark Fermentation		Digestione anarobica	
	HRT (d)	OLR(kgTVS/m ³ d)	HRT (d)	OLR(kgTVS/m ³ d)
RUN I	6.6	21	12.6	10
RUN II	3.3	21	12.6	5
RUN III a	3.3	16	12.6	4
RUN III b	3.3	21	12.6	5



DIGESTIONE ANAEROBICA A FASI SEPARATE IN REGIME TERMOFILO PER LA PRODUZIONE DI IDROGENO E BIOGAS



DIGESTIONE ANAEROBICA A FASI SEPARATE IN REGIME TERMOFILO PER LA PRODUZIONE DI IDROGENO E BIOGAS

	Dark Fermentation		Anaerobic digestion	
	HRT (d)	OLR(kgTVS/m ³ d)	HRT (d)	OLR(kgTVS/m ³ d)
RUN III a	3.3	16.13	12.6	4.24
RUN III b	3.3	21.11	12.6	5.56

RUN III: dark fermentation

RUN III-a

parameter	u.m.	av	sd
TS	g/kg	60,0	5,0
TVS	g/kg	48,6	5,0
TVS,TS	%	80,9	2,7
COD	gCOD/kg	40,4	8,3
rbCOD	gCOD/kg	10,4	1,0
TKN	gN/kg	2,05	0,09
PTOT	gP/kg	2,62	0,77
PH		5,39	0,09
NH ₃	mgN/l	706	169
VFA	mgCOD/l	13877	1673

RUN III-b

parameter	u.m.	av	SD
TS	g/kg	73,2	0,5
TVS	g/kg	58,8	1,7
TVS,TS	%	80,4	1,8
COD	gCOD/kg	50,5	0,9
rbCOD	gCOD/kg	13,9	1,1
TKN	gN/kg	2,35	0,05
PTOT	gP/kg	4,04	0,41
PH		5,43	0,14
NH ₃	mgN/l	948	145
VFA	mgCOD/l	7053	3382



DIGESTIONE ANAEROBICA A FASI SEPARATE IN REGIME TERMOFILO PER LA PRODUZIONE DI IDROGENO E BIOGAS

RUN III: rese

Dark fermentation

parameter	u.m.	AV	SD
GP	m ³ /d	0,45	0,11
GPR	m ³ /m ³ d	2,26	0,55
SGP	l/kgTVS	136,82	35,30
H ₂	%	37,06	8,57
SHP	l/kgTVS	51,16	11,81

parameter	u.m.	AV	SD
GP	m ³ /d	0,24	0,03
GPR	m ³ /m ³ d	1,22	0,17
SGP	l/kgTVS	59,97	6,68
H ₂	%	34,00	3,36
SHP	l/kgTVS	20,44	3,36

Digestione anaerobica

parameter	u.m.	AV	SD
GP	m ³ /d	1,03	0,10
GPR	m ³ /m ³ d	2,71	0,27
SGP	m ³ /kgTVS	0,64	0,09
CH ₄	%	64,93	2,21

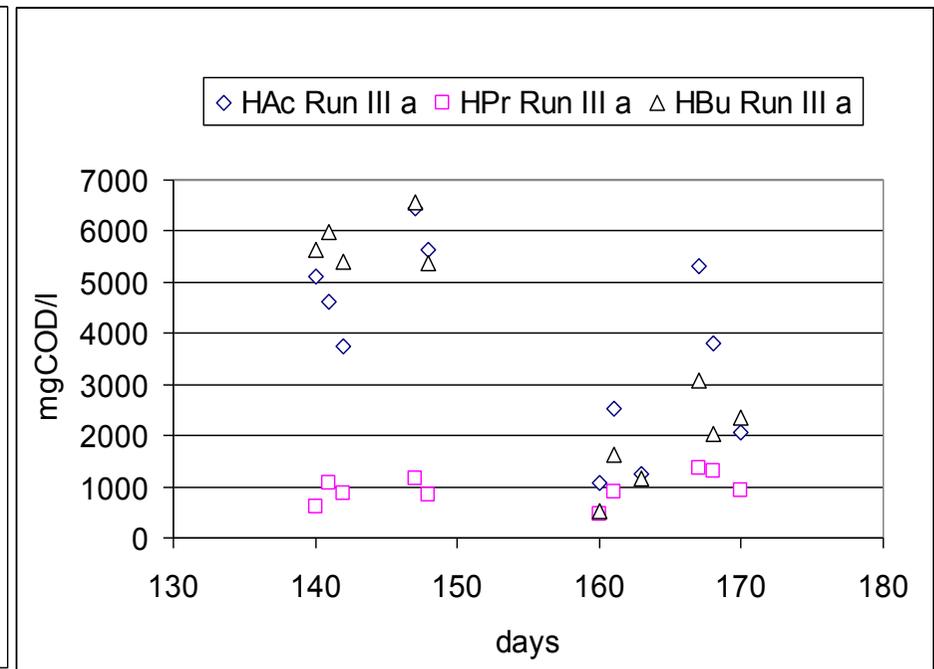
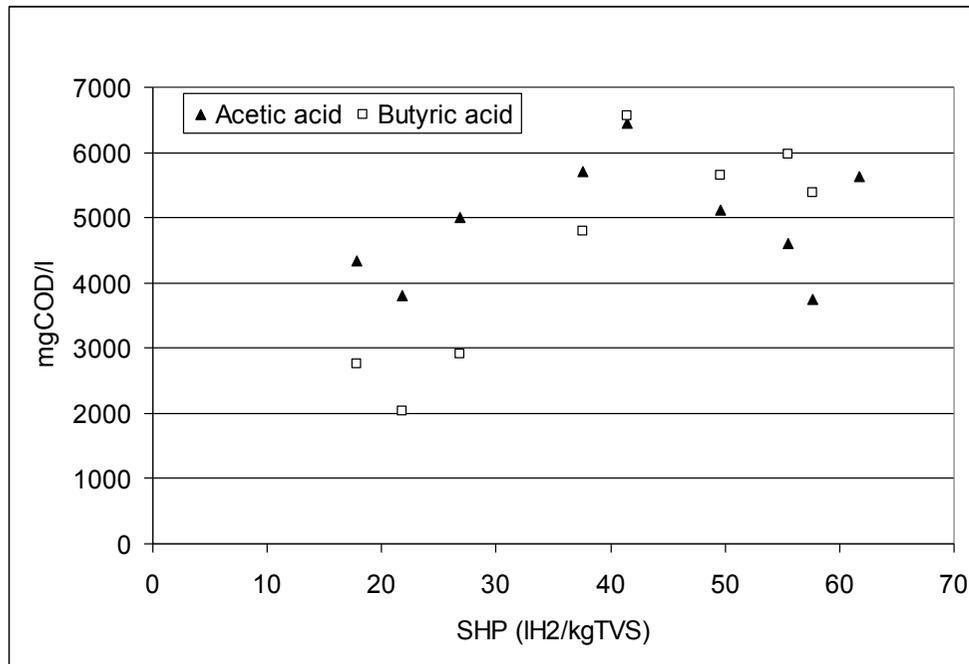
parameter	u.m.	AV	SD
GP	m ³ /d	1,27	0,22
GPR	m ³ /m ³ d	3,35	0,58
SGP	m ³ /kgTVS	0,63	0,12
CH ₄	%	65,38	1,80

RUN III-a

RUN III-b



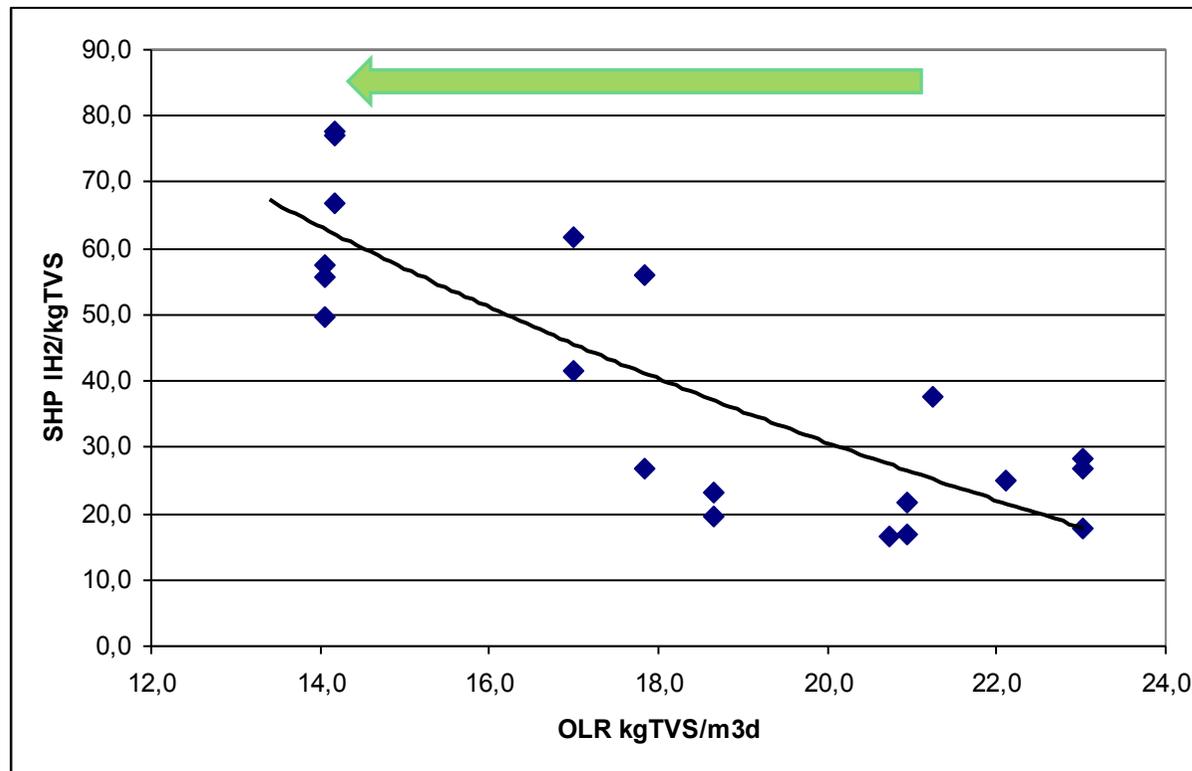
DIGESTIONE ANAEROBICA A FASI SEPARATE IN REGIME TERMOFILO PER LA PRODUZIONE DI IDROGENO E BIOGAS





DIGESTIONE ANAEROBICA A FASI SEPARATE IN REGIME TERMOFILO PER LA PRODUZIONE DI IDROGENO E BIOGAS

OLR vs SHP





DIGESTIONE ANAEROBICA A FASI SEPARATE IN REGIME TERMOFILO PER LA PRODUZIONE DI IDROGENO E BIOGAS

Considerazioni energetiche

	$\text{m}^3\text{H}_2/\text{d}$ DF	$\text{m}^3\text{CO}_2/\text{d}$ DF	$\text{m}^3\text{CH}_4/\text{d}$ DA	$\text{m}^3\text{CO}_2/\text{d}$ DA	$\text{m}^3\text{gas}/\text{d}$	%H ₂	%CH ₄	%CO ₂	GPR [$\text{m}^3\text{gas}/\text{m}^3\text{d}$]	SGP [lgas/kgVS]
RUN I										
Average	0,168	0,285	1,337	0,722	2,512	6,7	53,2	40,1	2,6	779
S.d.	0,041	0,070	0,134	0,072	0,317	-	-	-	0,3	98
Min	0,097	0,165	1,053	0,569	1,884	5,2	55,9	38,9	2,0	584
Max	0,225	0,381	1,471	0,795	2,872	7,8	51,2	40,9	3,0	890
RUN II										
Average	0,083	0,161	1,665	0,882	2,791	3,0	59,7	37,4	2,9	661
S.d.	0,012	0,023	0,286	0,151	0,472	-	-	-	0,5	111
Min	0,075	0,145	1,257	0,665	2,142	3,5	58,7	37,8	2,2	507
Max	0,107	0,207	2,053	1,087	3,454	3,1	59,4	37,5	3,598	818
RUN III										
Average	0,220	0,408	1,411	0,740	2,779	7,9	50,8	41,3	2,9	980
S.d.	0,055	0,103	0,185	0,097	0,439	-	-	-	0,5	154
Min	0,179	0,333	1,280	0,672	2,464	7,3	51,9	40,8	2,6	869
Max	0,283	0,525	1,541	0,809	3,158	9,0	48,8	42,2	3,3	1113

DIGESTIONE ANAEROBICA A FASI SEPARATE IN REGIME TERMOFILO PER LA PRODUZIONE DI IDROGENO E BIOGAS

Rese energetiche a condizioni di 1 atm e 15°C.

	specific energy		energy density	
	[MJ/kg]	[Kcal/kg]	[MJ/m ³]	[Kcal/m ³]
Idrogeno	143,0	34.211	10,8	2.581
Metano	55,6	13.301	37,8	9.043
Natural gas	53,6	12.823	36,4	8.708
Hythane	50,2	12.017	34,6	8.284
Bio-Hythane	24,5	5.849	23,8	5.697
Biogas	19,6	4.694	22,6	5.407

Porpatham et al. 2007 Rakopoulos et al. 2009: H₂ dal 5 al 10%, riduzione del 50% emissioni HC, riduzione emissioni NO_x



Università
Ca' Foscari
Venezia
Facoltà
di Scienze
Matematiche
Fisiche e Naturali

DIGESTIONE ANAEROBICA A FASI SEPARATE IN REGIME TERMOFILO PER LA PRODUZIONE DI IDROGENO E BIOGAS

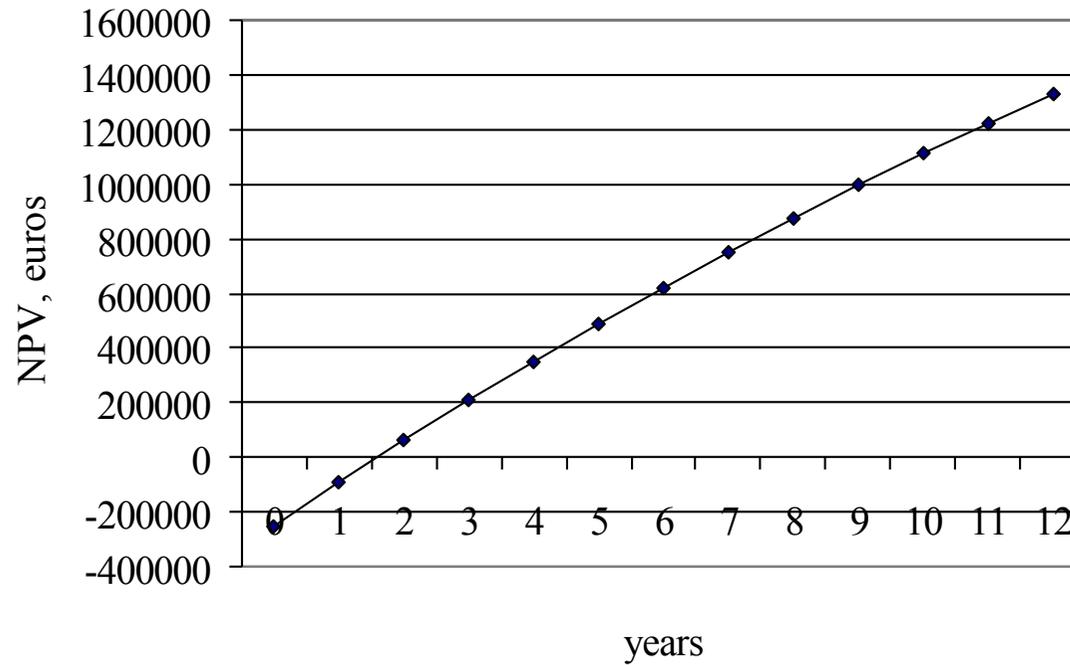


Impossibile visualizzare l'immagine. La memoria del computer potrebbe essere insufficiente per aprire l'immagine oppure l'immagine potrebbe essere danneggiata. Riavviare il computer e aprire di nuovo il file. Se viene visualizzata di nuovo la x rossa, potrebbe essere necessario eliminare l'immagine e inserirla di nuovo.

Il processo tradizionale in mesofilia produce massimo 5,300 kWh/d



DIGESTIONE ANAEROBICA A FASI SEPARATE IN REGIME TERMOFILO PER LA PRODUZIONE DI IDROGENO E BIOGAS





TEST BATCH E RESPIROMETRICI PER LA VALUTAZIONE DELLA STABILITÀ DELL'EFFLUENTE

La stabilità biologica è intesa come la misura del grado di decomposizione della sostanza organica facilmente biodegradabile contenuta in una matrice organica. La stabilità biologica si può calcolare mediante due test:

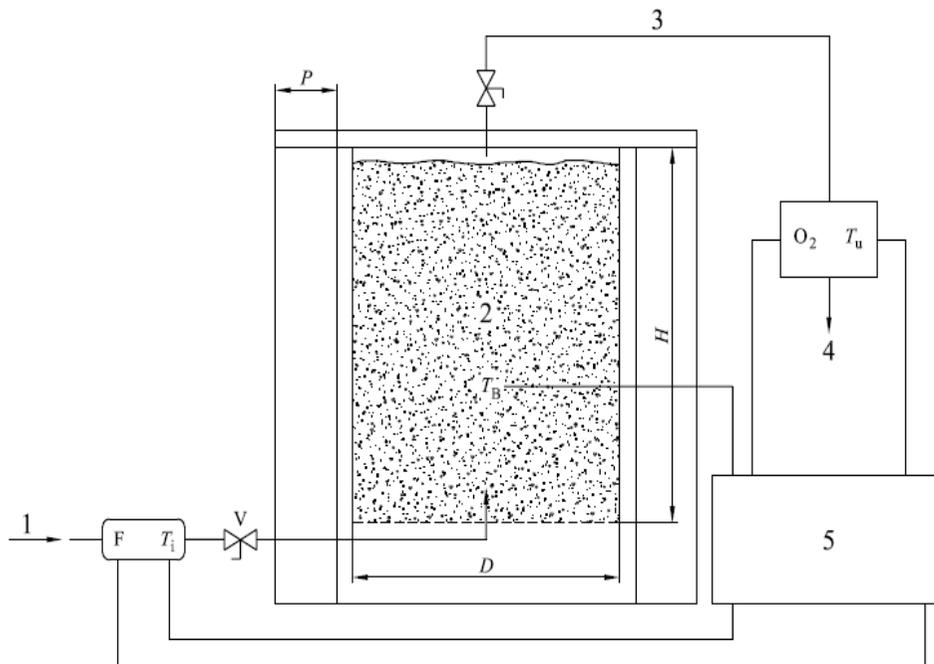
- Calcolando l'Indice respirometrico dinamico reale (IRDR)
- Calcolando il potenziale di biometanazione (BMP)

INDICE RESPIROMETRICO DINAMICO REALE

In presenza di substrato organico, in condizioni aerobiche, i microrganismo degradano la matrice organica con consumo di ossigeno e produzione di anidride carbonica.

L'IRD misura il consumo orario di ossigeno utilizzare per ossidare la matrice organica, in condizioni di iniezione forzata di aria attraverso il campione.

$$DRIh(mgO_2kg^{-1}VS(DM)h^{-1}) = Q * \Delta O_2 * Vg^{-1} * 31,98 * VS(DM)^{-1}$$

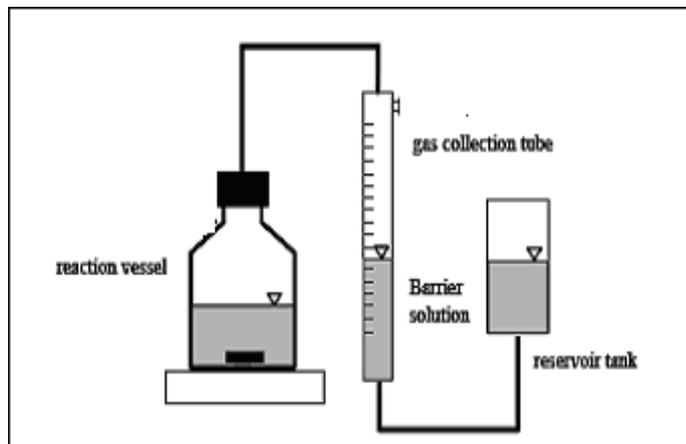




POTENZIALE DI BIOMETANAZIONE (BMP)

In generale i metodi di valutazione del BMP suggeriti in letteratura e le metodiche standard prevedono che la materia organica sia posta a contatto con un adeguato inoculo di biomassa batterica in condizioni ambientali controllate in modo tale che essa venga degradata sviluppando biogas.

I test in batch sono stati eseguiti impiegando bottiglie del volume di 1 l (figura 1), flussate con azoto per garantire le condizioni di anaerobiosi. In seguito le bottiglie sono state tappate con tappi di butile assicurati con ghiere di alluminio. La durata media del test è di 30 gg.





TEST BATCH E RESPIROMETRICI PER LA VALUTAZIONE DELLA STABILITA' DELL' EFFLUENTE

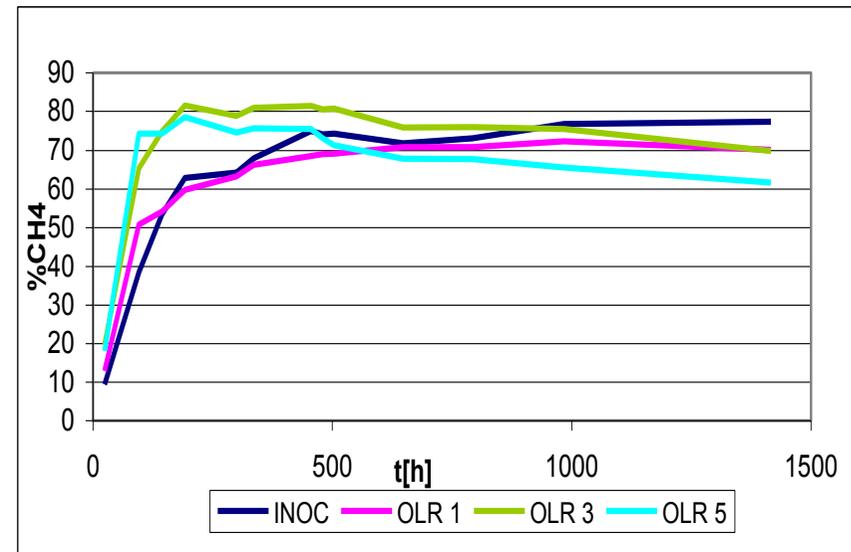
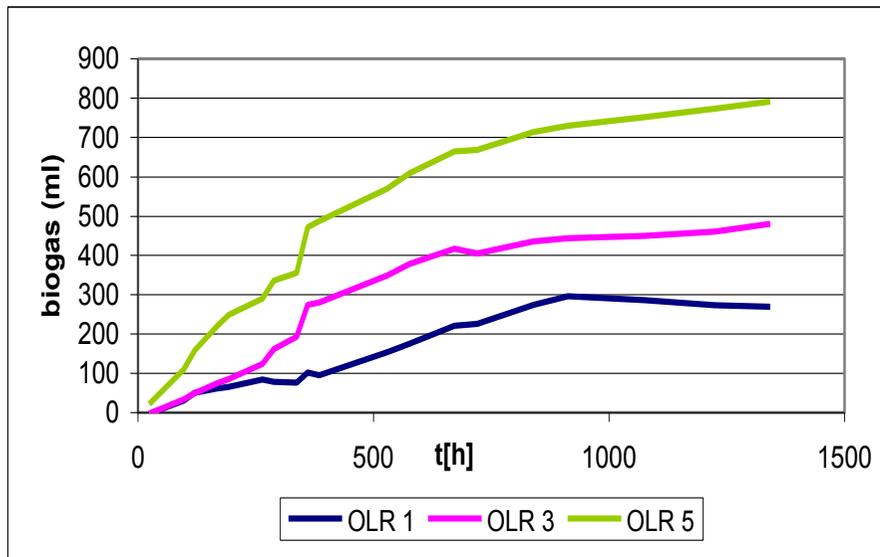
Caratteristiche fisico chimiche del substrato e dell' inoculo

	Fango disidratato			Inoculo		
	TS g/kg	TVS g/kg	%TVS,TS	TS g/kg	TVS g/kg	%TVS,TS
Treviso	239	134	56	39	19	47
Bassano	420	290	69	39	19	47
Camposampiero	276	162	59	27	12	50



POTENZIALE DI BIOMETANAZIONE (BMP)

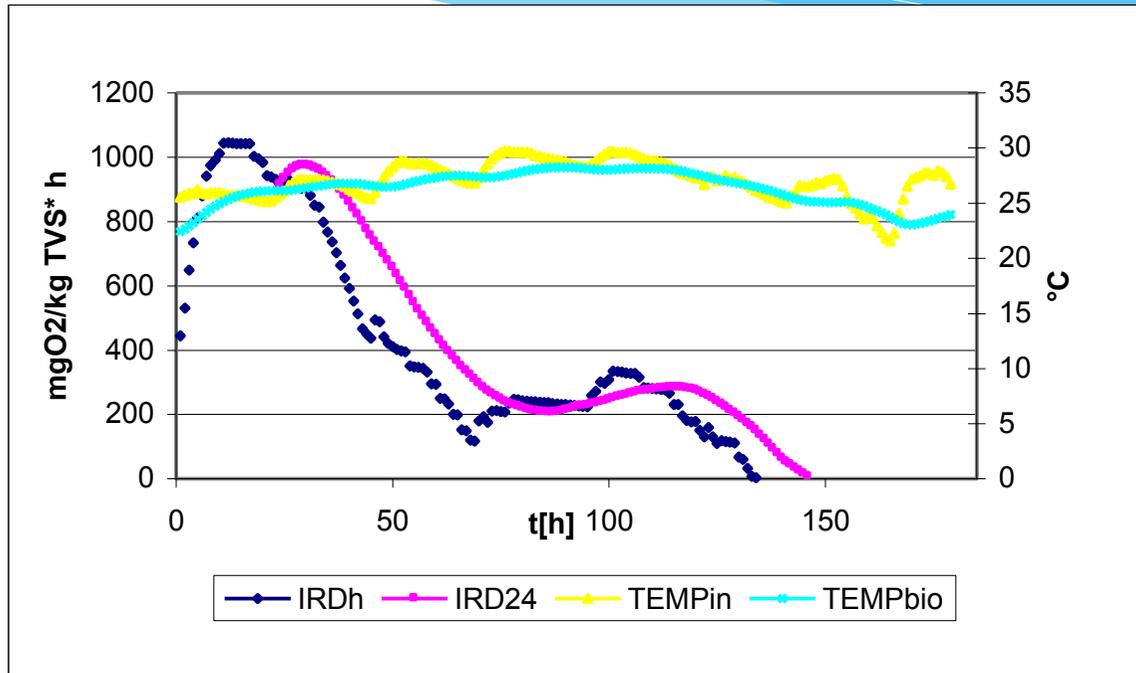
	TEMP °C	SGP Nm ³ /kg TVS
Treviso	35	0,18
Camposampiero	35	0,14
Bassano	35	0,12
Treviso	55	0,23
Camposampiero	55	0,22



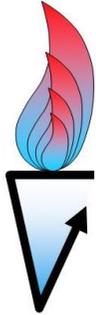


Università
Ca' Foscari
Venezia
Facoltà
di Scienze
Matematiche
Fisiche e Naturali

INDICE RESPIROMETRICO DINAMICO REALE



	Water holding capacity g H ₂ O/kg	Bulking agent	Density kg/l	TS g/kg	TVS g/kg	Kg of sample	DRI mg O ₂ /kg TVS* h
1 DRI-R		Yes	0,59	232	133	16,14	849
2 DRI-R		Yes	0,50	233	135	10,92	894
3 DRI-P	1183	Yes	0,46	192	112	12,13	905
4 DRI-P	1170	Yes	0,45	218	128	10,32	900



Università
Ca' Foscari
Venezia
Facoltà
di Scienze
Matematiche
Fisiche e Naturali

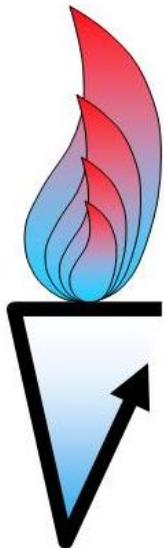
CONCLUSIONI

- I risultati ottenuti dallo studio del processo dimostrano la possibilità di produrre idrogeno da rifiuti organici mediante dark fermentation, intervenendo principalmente sui parametri di processo.
- L'accoppiamento della dark fermentation con la digestione anaerobica risulta essere il più adatto per questa tipologia di substrato.
- Una preliminare valutazione dell'applicabilità in piena scala ha evidenziato un sostanziale aumento di energia prodotta rispetto al processo a fase singola ed in regime mesofilo.
- Test BMP e IRD dell'effluente da digestione anaerobica di rifiuti organici indicano una buona stabilità della matrice disidratata, caratteristica che può determinare una riduzione del trattamento a valle.
- In corso: verifica del processo in codigestione con fanghi da depurazione



Università
Ca' Foscari
Venezia
Facoltà
di Scienze
Matematiche
Fisiche e Naturali

GRAZIE PER L'ATTENZIONE



EU FP7 VALORGAS Project (ENERGY.2009.3.2.2)