

La fase idrolitica della digestione anaerobica come pretrattamento delle biomasse di scarto

*Sergio Piccinini s.piccinini@crpa.it, Mirco Garuti, Claudio Fabbri
Centro Ricerche Produzioni Animali – CRPA Lab, Sezione Ambiente ed Energia - Reggio Emilia*

Riassunto

Nel presente lavoro, vengono illustrati due casi di studio di digestione anaerobica in scala reale che utilizzano una fase idrolitica acida per la produzione di biogas. Nel primo caso (impianto da 1MWe alimentato a rifiuti) l'introduzione di un processo a due fasi ha permesso di abbassare il carico organico volumetrico giornaliero sul digestore idrolitico da 12,62 a 9,52 kgSV/m³ e di stabilizzare maggiormente la portata del flusso in ingresso rispetto ad una configurazione priva della fase idrolitica. Nel secondo caso (impianto da 250 kWe alimentato a biomasse agricole e sottoprodotti agro-industriali) è stato determinato lo spettro degli acidi grassi volatili mettendo in evidenza le differenze che esistono tra la fase idrolitica e la fase di metanogenesi.

Summary

In the present work two anaerobic digestion case studies at real scale of hydrolytic stage as pretreatment of substrates for biogas production are shown. In the first case (1MWe biogas plant fed with wastes) two-stage anaerobic digestion system allows to reduce the daily Organic Loading Rate (OLR) from 12,62 to 9,52 kgVS/m³ and to maintain a extremely regular feeding stream. In the second case (250 kWe biogas plant fed with agriculture feedstocks and agro-industrial by products) VFA concentrations of hydrolytic stage and methanogenesis stage are analyzed to underline their differences.

1. Introduzione

La digestione anaerobica è un processo biologico attraverso cui è possibile produrre energia rinnovabile dalla conversione in biogas di substrati organici molto diversificati (effluenti zootecnici, biomasse vegetali, sottoprodotti agro-industriali, FORSU).

Le tecnologie attualmente disponibili per la digestione anaerobica sono caratterizzate da condizioni di processo diversificate che dipendono dalla configurazione impiantistica, dalla gestione biologica (monofase o bifase) e ovviamente dalla tipologia di substrati impiegati.

La conversione della sostanza organica a biogas è possibile grazie alla cooperazione di differenti consorzi microbici: i batteri idrolitici, acidogeni e acetogeni sono responsabili della degradazione delle molecole complesse in acidi grassi volatili (AGV), anidride carbonica e idrogeno mentre gli *Archea* metanigeni sono coinvolti maggiormente nella produzione vera e propria di metano. Batteri idrolitici e *Archea* metanigeni sono microrganismi caratterizzati da condizioni di crescita diverse tra loro e un ambiente sfavorevole può penalizzare gli uni o gli altri portando nell'uno o nell'altro caso ad uno step limitante di tutto il processo.

L'utilizzo di pretrattamenti fisici, chimici e biologici ha l'obiettivo di favorire in particolare la fase di idrolisi, acidogenesi e acetogenesi per incrementare la cinetica di conversione della materia organica e portare ad una maggiore produzione globale di biogas.

Il processo di digestione anaerobica può essere fisicamente separato in due fasi operanti in fermentatori distinti; una fase biologica acida con produzione di acidi grassi volatili evita il loro accumulo nella fase di metanogenesi e viene, quindi, introdotta al fine di

applicare condizioni ottimali di crescita sia per i batteri idrolitici, acidogeni e acetogeni che per i metanigeni [2,3].

Gli acidi grassi volatili e il biogas ricco in idrogeno e anidride carbonica, caratteristici della prima fase del processo, risultano essere altresì molecole potenzialmente utilizzabili per produrre in modo versatile biocombustibili e biochemicals in un contesto biotecnologico di bioraffineria integrata [3].

2. Materiali e metodi

2.1 Caratterizzazione chimico-fisica delle biomasse e del digestato

La misura del pH, la quantificazione dei solidi totali (ST), dei solidi volatili (SV), dell'acidità totale (espressa in mg CH₃COOH eq/l), dell'alcalinità totale (espressa in mg CaCO₃ eq/l) e del COD viene effettuata in accordo a quanto riportato in *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* [1].

La determinazione degli acidi grassi volatili è stata effettuata tramite gascromatografo SHIMADZU GC-2010 dotato di rivelatore ad ionizzazione di fiamma (FID).

3. Risultati e discussione

3.1 Caso di studio n°1: transizione da un processo di digestione anaerobica monofase ad uno bifase

L'impianto di digestione anaerobica produce biogas per alimentare un gruppo di cogenerazione da 1 MWe. L'impianto utilizza matrici organiche caratterizzate da elevata variabilità e riconducibili alla categoria "rifiuti prodotti da agricoltura, orticoltura, acquacoltura, selvicoltura, caccia e pesca, trattamento e preparazione di alimenti": fanghi da impianti di trattamento reflui da macello (suini, bovini, avicoli), uova, matrici da industria lattiero-casearia, matrici da industria dolciaria e della panificazione, matrici da settore ortofrutticolo (piselli, spinaci, fagiolini), matrici da settore conserviero (pomodori), matrici da settore della lavorazione delle olive dei frantoi, matrici da settore vinicolo. L'impianto è costituito da una prevasca in cui vengono miscelati i rifiuti e i sottoprodotti conferiti, da un fermentatore di idrolisi-acidogenesi (digestore idrolitico) da circa 1.500 m³ di tipo CSTR e due identici fermentatori posti in serie (digestore primario e digestore secondario) da circa 3.000 m³ ciascuno anch'essi di tipo CSTR; tutti i digestori sono mantenuti ad una temperatura mesofila costante di circa 40°C.

L'attività sperimentale ha permesso di valutare l'effetto di determinate modifiche gestionali e operative al fine di introdurre una fase idrolitica nel processo senza apportare alcuna modifica impiantistica o utilizzo di reagenti chimici per il controllo del pH. Si sono contraddistinti tre diversi periodi:

- Periodo A (giorni 0-69): il processo biologico del digestore idrolitico non è differenziato rispetto a quello presente nel digestore primario (digestione anaerobica monofase)
- Periodo B (giorni 70-79): fase di transizione in cui si passa ad una fase acida nel digestore idrolitico. Durante questa fase viene aumentato volutamente il carico organico volumetrico con l'obiettivo di produrre acidi grassi volatili e acidificare il materiale in fermentazione.
- Periodo C (giorni 80-111): il processo biologico del digestore idrolitico è caratterizzato da fase acida stabile e si differenzia dal digestore primario (digestione anaerobica a due fasi)

	Digestore idrolitico			Digestore primario		
	Periodo A	Periodo B	Periodo C	Periodo A	Periodo B	Periodo C
pH	7,64±0,18	7,07±0,37	6,18±0,20	7,87±0,49	7,72±0,14	7,80±0,21
ST (g/kg)	54,21±1,07	58,80±5,99	66,54±4,86	52,21±7,38	54,23±1,45	53,57±2,69
SV (g/kg)	30,79±2,26	37,82±6,47	45,97±4,02	28,77±6,91	31,63±0,38	31,25±1,69
COD (g O ₂ /l)	42±8	70±26	125±17	51±9	55±11	59±15
Acidità tot. (mg/l)	5.418±557	8.784±3.484	16.998±1.120	6.614±562	6.720±221	6.357±725
Alcalinità tot. (mg/l)	14.974±343	10.721±2.595	4.835±423	14.522±779	13.220±361	13.213±727

Tab. 1 - *Caratteristiche chimico-fisiche del digestore idrolitico e del digestore primario nei tre periodi di monitoraggio.*

I parametri chimico-fisici del digestore idrolitico relativi al periodo A sono del tutto simili a quelli riscontrati nel digestore primario per tutto il periodo del monitoraggio (Tab. 1): nel periodo A, l'impianto di digestione anaerobica si caratterizza per essere di tipo monofase in cui le quattro fasi della digestione anaerobica avvengono nello stesso digestore. Il carico organico volumetrico sul digestore idrolitico è stato incrementato da un valore medio giornaliero di 12,62 kgSV/m³ del periodo A a 28,13 kgSV/m³ del periodo B (Tab. 2), provocando un accumulo di acidi organici, un repentino abbassamento del pH, un incremento dell'acidità totale e un consumo dell'alcalinità totale (Fig. 1); durante il periodo C tali valori sono risultati essere rispettivamente mediamente pari a 6,18, 16.998 mg/l e 4.835 mg/l. Nel contesto di bioraffineria la concentrazione di acidi grassi volatili raggiunta nel digestore idrolitico è tale da rendere plausibile un processo di separazione ed estrazione chimica dal digestato per ottenere molecole ad alto valore aggiunto.

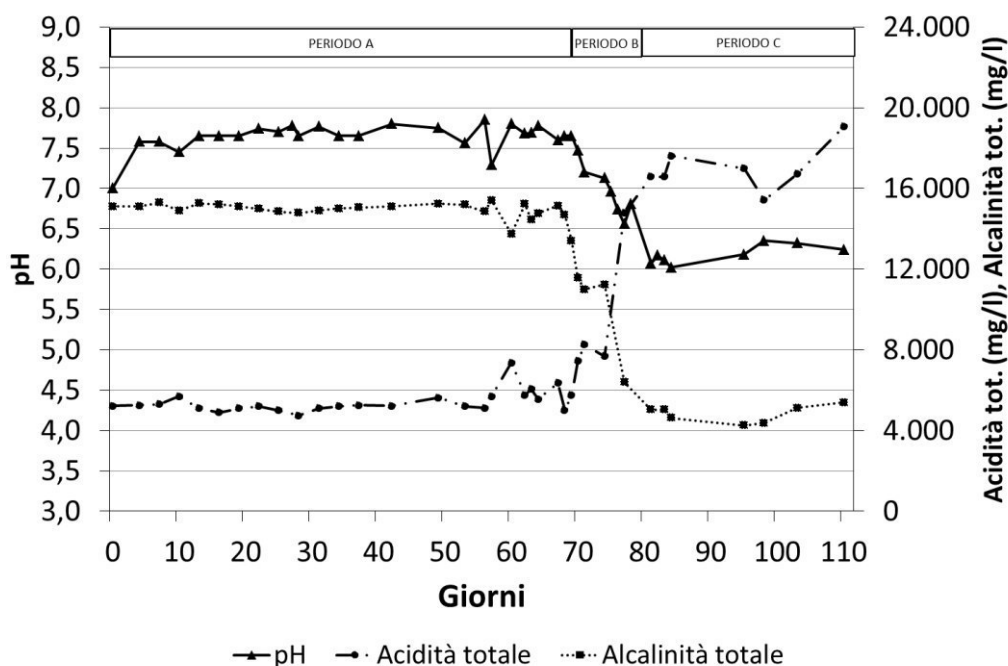


Fig. 1 – *Parametri chimico-fisici del digestore idrolitico.*

Nel medesimo periodo, un carico organico volumetrico giornaliero mediamente pari a $9,52 \text{ kgSV/m}^3$ è stato sufficiente al mantenimento di un processo a due fasi con il digestore idrolitico in ambiente acido e al raggiungimento della potenza elettrica massima erogabile dal gruppo di cogenerazione (Fig. 2).

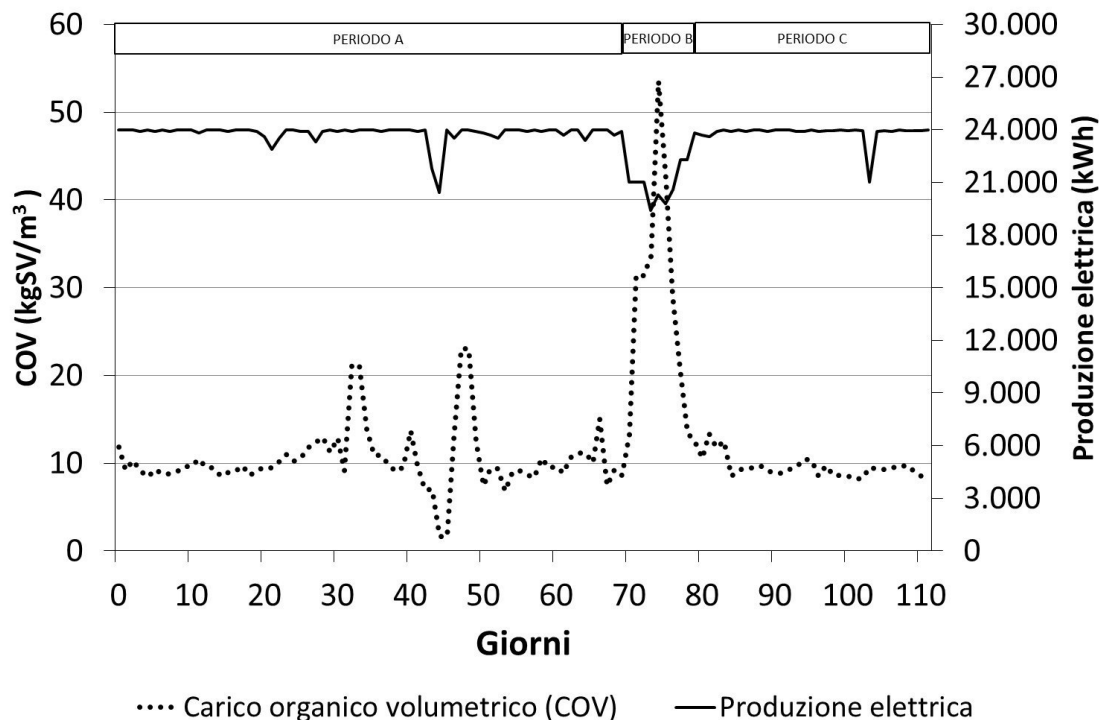


Fig. 2 – Carico organico volumetrico (COV) sul digestore idrolitico e produzione elettrica dell'impianto di digestione anaerobica.

L'aumento del carico organico volumetrico non ha però portato ad un eccesso di produzione di biogas durante il periodo B che sarebbe stato evidenziato, invece, con un funzionamento a piena potenza dell'unità di cogenerazione e il consumo in torcia del biogas in eccesso. Al contrario, durante questo periodo si è assistito ad una temporanea diminuzione della produzione elettrica giornaliera (Fig. 2).

Prendendo il coefficiente di variazione come indicatore della variabilità nel carico organico volumetrico, il passaggio da un sistema biologico monofase ad uno bifase in due fermentatori separati ha stabilizzato il flusso in ingresso in quanto si è passati da una variazione del 28,5% nel periodo A al 12,4% nel periodo C (Tab. 2).

	Periodo A	Periodo B	Periodo C
Carico organico volumetrico del digestore idrolitico ($\text{kgSV/m}^3\cdot\text{gg}$)	$12,62\pm 3,60$	$28,13\pm 13,49$	$9,52\pm 1,18$
Tempo di ritenzione idraulico del digestore idrolitico (giorni)	$5,8\pm 3,4$	$2,6\pm 1,2$	$6,2\pm 0,4$
Efficienza di sistema dell'impianto di DA (kWh/kgSV)	$1,51\pm 0,26$	$0,65\pm 0,37$	$1,69\pm 0,19$

Tab. 2 - Parametri operativi del digestore idrolitico e indici di efficienza dell'impianto nei tre periodi di monitoraggio.

L'innalzamento del carico organico volumetrico durante la fase B ha anche determinato un abbassamento, nel digestore idrolitico, del tempo di ritenzione idraulico che è stato mantenuto mediamente pari a 2,6 giorni per 10 giorni (Tab. 2); ciò può aver agevolato l'instaurarsi di consorzi microbici idrolitici/acidogeni con un wash-out dei batteri metanigeni che, invece, hanno tempi di duplicazione più elevati.

Nel periodo B e C si assiste ad un aumento progressivo del COD nel digestore idrolitico rispettivamente da 70 a 125 g/l evidenziando un accumulo di sostanza organica indegradata che è in correlazione con l'aumento dell'acidità totale (Tab. 1): è possibile che la repentina acidificazione abbia portato a condizioni che possono promuovere lo sviluppo di batteri acidogeni e idrolitici [4] ma che, al tempo stesso, siano inibenti per i metanigeni, notoriamente più sensibili. In tali condizioni si spiega l'abbassamento di metano (e quindi di energia elettrica) riscontrato nel periodo B (Fig. 2). Durante il periodo C, il COD del digestore idrolitico si è mantenuto pressoché costante e mediamente pari a 125 g/l, che risulta essere un valore tale da garantire, per le condizioni viste durante l'attività sperimentale, una fase biologica idrolitica/acidogena stabile, in accordo con dati presenti in letteratura [5].

Mettendo in relazione l'energia elettrica prodotta e la quantità di solidi volatili caricati nei tre periodi, a meno di problematiche elettro-meccaniche riscontrate al cogeneratore, si evince come l'introduzione di una fase idrolitica acida abbia quindi determinato un incremento nell'efficienza di sistema di circa il 12%, passando da una produzione di circa 1,51 kWh/kgSV nel periodo A a 1,69 kWh/kgSV nel periodo C (Tab. 2).

3.2 Caso di studio n°2: caratterizzazione degli acidi grassi volatili in un processo di digestione anaerobica bifase.

L'impianto di digestione anaerobica produce biogas per alimentare un gruppo cogenerativo da 250 kWe. La tabella di alimentazione dell'impianto prevede l'utilizzo di liquame suino, insilato di triticale, insilato di loietto, scarti della lavorazione del caffè d'orzo, sansa di oliva, farine agro-industriali. L'impianto è costituito da un fermentatore di idrolisi-acidogenesi (digestore idrolitico) da circa 270 m³ di tipo Plug Flow modificato e un successivo fermentatore (digestore secondario) da circa 1.500 m³ di tipo CSTR; i digestori sono mantenuti ad una temperatura mesofila costante di circa 43°C. L'impianto di digestione anaerobica è caratterizzato da una stabilità delle due fasi biologiche da circa due anni e in Tab. 3 ne vengono evidenziate le caratteristiche chimiche medie analizzate durante il monitoraggio.

	Digestore idrolitico	Digestore metanigeno
pH	5,43±0,35	7,48±0,16
Acidità totale	13.919±2.337	2.328±628
Alcalinità totale	2.459±1.229	7.590±1.184
Acido Acetico	7.009±1.443	243±124
Acido Propionico	2.761±1.265	76±31
Acido butirrico	3.014±1.138	<50
Acido iso-butyrico	109±47	<50
Acido valerico	1.168±636	<50
Acido iso-valerico	456±248	<50
Acido caproico	1.931±638	<50

Tab. 3: Caratteristiche chimiche del digestato nel digestore idrolitico e nel digestore metanigeno dell'impianto di biogas monitorato (dati espressi in mg/l).

Il carico organico volumetrico mediamente applicato sul digestore idrolitico è pari a 25,9 kgSV/m³ determinando un tempo di ritenzione mediamente di circa 5,2 giorni; la quota di ricircolo dal digestore secondario è mediamente del 10-15% v/v. Questa quota di ricircolo maggiormente alcalino è necessaria per evitare un eccessivo abbassamento del pH nel digestore idrolitico causato dalla veloce produzione di acidi grassi volatili; il ricircolo, inoltre, ha una funzione idraulica di diluizione dei substrati al carico ed una funzione biologica in quanto apporta quotidianamente batteri metanigeni utili al mantenimento di un equilibrio microbiologico di tutto il processo [5]. La quantità di ricircolo, di contro, determina anche un flusso di materiale, ricco in acidi grassi volatili, dal digestore idrolitico al digestore di metanogenesi nel quale vengono digeriti e convertiti a biogas: si passa infatti da una concentrazione degli acidi grassi volatili di tipo C3-C6 nella fase idrolitica/acidogena compresa tra 1.000-3.000 mg/l ad una concentrazione inferiore a 50 mg/l nella fase metanigena. Il rapporto tra acido acetico e acido propionico è sempre sbilanciato verso l'acido acetico sia in idrolisi (mediamente 2,53) che in metanogenesi (mediamente 3,19), evidenziano un buon equilibrio microbiologico. Il pattern degli acidi grassi volatili dipende dai substrati utilizzati e dai consorzi microbici, ma la contemporanea presenza di acido caproico (C6) e acidi organici a catena più corta C2-C5 fa ipotizzare che nel digestore idrolitico sia presente una fase mista composta da batteri idrolitici e acidogeni.

4. Conclusioni

Il monitoraggio di due impianti di digestione anaerobica in scala reale ha messo in evidenza come sia possibile pretrattare biomasse molto diversificate introducendo una fase idrolitica/acidogena e stabilizzare l'intero processo di produzione di biogas. E' possibile raggiungere una fase idrolitica acida senza l'utilizzo di reagenti chimici e con configurazioni impiantistiche differenti purché si raggiungano determinate condizioni operative. La fase idrolitica/acidogena permette di produrre un pattern di acidi grassi volatili costante nel tempo, presupposto essenziale per un loro potenziale utilizzo in una piattaforma di bioraffineria.

Bibliografia

- [1] **APHA** (2005) *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 21th ed.. American Public Health Association, Washington, DC, USA.
- [2] **Cysneiros D., Banks C.J., Heaven S., Karatzas K. G.** (2011) *The role of phase separation and feed cycle length in leach beds coupled to methanogenic reactors for digestion of a solid substrate (Part 2): Hydrolysis, acidification and methanogenesis in a two-phase system*. *Bioresource Technology* 102, 7393–7400.
- [3] **Cysneiros D., Banks C.J., Heaven S., Karatzas K. G.** (2012) *The effect of pH control and 'hydraulic flush' on hydrolysis and Volatile Fatty Acids (VFA) production and profile in anaerobic leach bed reactors digesting a high solids content substrate*. *Bioresource Technology* 123, 263–271.
- [4] **Hori T., Haruta S., Ueno Y., Ishii M., Igarashi Y.** (2006). *Dynamic transition of a methanogenic population in response to the concentration of volatile fatty acids in a thermophilic anaerobic digester*. *Applied Environmental Microbiology*. 72, 1623–1630.
- [5] **Zuo Z., Wub S., Zhang W., Dong R.** (2013) *Effects of organic loading rate and effluent recirculation on the performance of two-stage anaerobic digestion of vegetable waste*. *Bioresource Technology* 146, 556–561.

Ringraziamenti

I dati relativi al secondo caso (impianto da 250 kWe alimentato a biomasse agricole e sottoprodotti agro-industriali) sono stati gentilmente forniti da Az. Agricola Stassano Alessandro (Peccioli – PI); l'attività di monitoraggio dell'impianto si colloca all'interno del "Progetto Biomasse", coordinato dall'Ente nazionale per la meccanizzazione agricola (ENAMA) su incarico del Ministero delle Politiche Agricole e Forestali (MiPAAF).