PROGETTO IDROFORSU

Tecnologia Innovativa per la gestione della frazione organica dei rifiuti solidi urbani con residuo di processo compatibile con un potenziale riutilizzo agronomico

Deliverable C1 – Studio e caratterizzazione della materia prima

REGIONE PUGLIA
DIPARTIMENTO SVILUPPO ECONOMICO, INNOVAZIONE, ISTRUZIONE, FORMAZIONE E LAVORO, SEZIONE RICERCA, INNOVAZIONE E CAPACITÀ ISTITUZIONALE

UNIONE EUROPEA
FONDO EUROPEO DI SVILUPPO REGIONALE

MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO

Intervento cofinanziato nell'ambito del POR Puglia FESR-FSE 2014-2020
Asse prioritario 1 - Ricerca, sviluppo tecnologico, innovazione - Azione 1.4.b
BANDO INNOLABS
Sostegno alla creazione di soluzioni innovative finalizzate a specifici problemi di rilevanza sociale
Investiamo nel vostro futuro

REGIONE PUGLIA
DIPARTIMENTO SVILUPPO ECONOMICO, INNOVAZIONE, ISTRUZIONE, FORMAZIONE E LAVORO, SEZIONE RICERCA, INNOVAZIONE E CAPACITÀ ISTITUZIONALE

UNIONE EUROPEA
FONDO EUROPEO DI SVILUPPO REGIONALE

MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO

Progetto IDROFORSU - codice REGKH90

C1 – Studio e caratterizzazione della materia prima

Introduzione

Il presente progetto è incentrato sull'identificazione di opportune strategie di pretrattamento della frazione organica di rifiuti solidi urbani (FORSU) che ne incrementino l'idoneità come substrato per processi di digestione anaerobica. La digestione anaerobica è una tecnologia ampiamente consolidata mediante la quale l'energia chimica immagazzinata all'interno dei rifiuti viene convertita in biogas (composto essenzialmente da metano ed anidride carbonica), impiegato a sua volta per la generazione di elettricità e/o calore. La FORSU è un substrato già comunemente utilizzato per processi di digestione anaerobica da sola o mescolata ad altre tipologie di rifiuti ad alto contenuto di sostanza organica. Tuttavia, la frazione organica dei rifiuti urbani risulta di natura eterogenea e ricca di molecole dalla struttura complessa (es. materiale lignocellulosico), che comportano un rallentamento dei processi metabolici alla base della digestione anaerobica (in particolare la fase di idrolisi delle macromolecole in composti solubili) e/o un processo di conversione in biogas incompleto ovvero, in cui alcune delle componenti della FORSU non riescono ad essere metabolizzate dai microorganismi anaerobici. Tali fenomeni possono inficiare la resa di produzione del metano (espressa come metri cubi di biogas prodotti per tonnellata di rifiuto trattato), a causa della mancata solubilizzazione di alcuni composti durante la prima fase del processo di digestione anaerobica (idrolisi) o, quantomeno, causare un significativo rallentamento del processo.

Quest'ultimo, pur non impattando sulla resa finale in termini di produzione di biogas, implica un aumento della tempistica richiesta dal processo e quindi, delle dimensioni del digestore con conseguente incremento dei costi di investimento (CAPEX) e funzionamento (OPEX) dell'impianto. Nello specifico, gli impianti di digestione anaerobica della FORSU operano tipicamente con tempi di residenza idraulica minimi di 14-15 giorni e/o carichi organici di 3-4 kg di solidi volatili (SV) per metro cubo di reattore al giorno. Un eventuale incremento di biodegradabilità della FORSU porterebbe al duplice vantaggio di poter realizzare impianti con una maggiore capacità di trattamento per unità di volume nonché, abbattere il quantitativo di sostanza organica residua presente nel digestato. Da entrambi questi aspetti scaturirebbe inoltre un incremento della produttività del digestore anaerobico in termini di produzione giornaliera di biogas. Al fine di aumentare la biodegradabilità della FORSU ed aumentare rese e velocità del processo di digestione anaerobica, la FORSU è stata sottoposta a trattamenti di tipo meccanico (triturazione fine), termico e termo-chimico. La FORSU così trattata è stata quindi utilizzata come substrato per allestire dei test batch da laboratorio in presenza di fango anaerobico in modo da valutare l'efficacia dei trattamenti effettuati (test di biometanazione). Di seguito verranno illustrate le principali caratteristiche chimico-fisiche della FORSU sottoposta alle varie tipologie di pretrattamento ed i risultati delle prove condotte in batch.

I risultati della presente sperimentazione serviranno poi da base per l'attività da condurre sull'impianto in scala pilota che verrà realizzato nell'ambito del progetto.

Materiali e metodi

Caratterizzazione della FORSU

Gli esperimenti sono stati condotti su FORSU proveniente dall'impianto di raccolta dei rifiuti organici del comune di Corato (Bari, Italia). A seguito della rimozione di noccioli ed ossi di elevate dimensioni, il campione è stato tritato finemente mediante omogeneizzatore ad immersione dopo l'aggiunta di acqua. L'omogenizzato di FORSU è stato quindi sottoposto ad una caratterizzazione di base mediante i seguenti parametri: pH, conducibilità elettrica, domanda chimica di ossigeno totale (COD) e solubile (sCOD), azoto totale (TN), azoto ammoniacale ($N\text{-}NH_3$) fosforo (P), solidi totali (ST), solidi volatili (SV), solidi sospesi totali (SST) e solidi sospesi volatili (SSV). pH e conducibilità sono stati misurati, su campioni diluiti nelle condizioni per i test di biometanazione, mediante sonde specifiche. I kit per analisi acque Hach-Lange sono stati utilizzati per la determinazione di COD e sCOD (LCK414 e LCK514), azoto totale (LCK 138 e LCK238), azoto ammoniacale (LCK303) e fosforo (LCK348). Per la determinazione della frazione solubile del COD, il campione è stato precedentemente filtrato con filtri a porosità di 0.45 µm. Solidi totali e volatili sono stati analizzati mediante metodiche riportate nel quaderno IRSA n. 64. I SST e SSV sono stati determinati con le metodiche APAT-IRSA sezione 2090, metodi B e D (APAT-IRSA 2003). Si è anche provveduto ad una caratterizzazione chimica più approfondita volta a valutarne il contenuto in termini di zuccheri solubili (glucosio, fruttosio e saccarosio), proteine, lipidi, lignina, cellulosa ed emicellulosa, secondo le metodiche riportate in di Bitonto et al. (2018).

Pre-trattamento termico e termo-chimico della FORSU

Al fine di incrementare la digeribilità anaerobica della matrice trattata, la FORSU è stata sottoposta a tre diversi tipi di pre-trattamento: termico, termo-acido e termo-alcalino. Il trattamento termico è stato effettuato in autoclave a 121 °C per 20 min. Durante il trattamento termo-acido e termo-alcalino, il campione è stato prima portato a pH 2 o pH 10 aggiungendo, rispettivamente una soluzione di acido cloridrico (HCl) 1M o idrossido di sodio (NaOH) 1M, e poi successivamente autoclavato. In seguito, il pH dei campioni trattati chimicamente è stato riportato a pH neutro. Dopo pre-trattamenti ed eventuale neutralizzazione, la FORSU è stata sottoposta alla medesima caratterizzazione di base effettuata sulla FORSU tritata.

Scelta e caratterizzazione del fango anaerobico (inoculo)

Un elemento fondamentale per garantire la significatività dei risultati ottenuti durante i test preliminari (eseguiti in batch) e permetterne l'utilizzo per la progettazione dell'impianto che verrà realizzato nel corso del progetto, è la scelta di un fango anaerobico idoneo (comunemente definito inoculo). I test sono stati condotti utilizzando come inoculo un fango anaerobico proveniente da un impianto di digestione anaerobica in piena scala, sito nel comune di Verona. Tale impianto tratta una miscela di FORSU e fanghi di depurazione di acque reflue municipali ed opera in condizioni mesofile (35-40°C), con un tempo di residenza idraulica di 25 giorni. L'utilizzo di un fango proveniente da un impianto che già tratta FORSU ha assicurato la presenza di popolazioni microbiche in grado di metabolizzare tale substrato.
Prima di essere sottoposto a miscelazione con la FORSU, anche il fango di inoculo è stato caratterizzato determinando i parametri base di cui sopra.

Test biometanazione

I test preliminari per la determinazione del potenziale di biometanazione sono stati condotti in batch con l'obiettivo di selezionare l'approccio di pre-trattamento del substrato migliore per incrementare la digeribilità della FORSU e, conseguentemente, velocità del processo di digestione e resa in metano. Tale fase sperimentale è propedeutica alla determinazione delle condizioni di processo da adottare durante la fase sperimentale successiva, condotta su impianto pilota operante in modalità semi-continua.

I test sono stati condotti utilizzando un sistema costituto da una beuta (1000 mL) sulla quale è alloggiato un tubo eudiometrico dal volume di 1000 ml collegato mediante un tubo in PVC ad una bottiglia (2 L) di raccolta della fase liquida (Figura 1). Il principio di funzionamento del sistema in oggetto prevede che a seguito della produzione di un determinato volume di biogas, il medesimo volume di acqua contenuto all'interno del tubo eudiometrico venga dislocato all'interno del tubo eudiometrico e quindi nella bottiglia di raccolta.

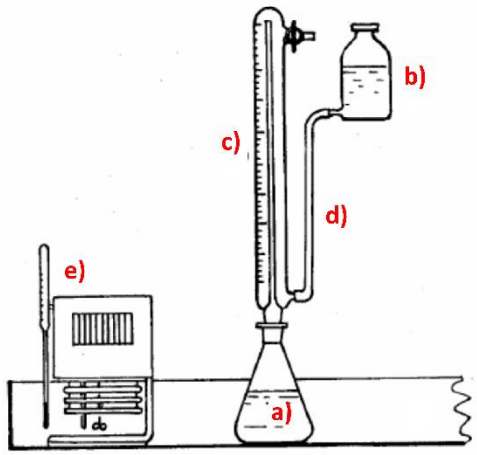


Figura 1 – Rappresentazione schematica dei reattori batch per le prove di biometanazione. A) beuta contenente il campione (FORSU e fango anaerobico o solamente fango anaerobico); B) bottiglia di raccolta della fase liquida; C) tubo eudiometrico; D) tubo flessibile di raccordo; E) testa scaldante.

Ciascuna beuta è stata inoculata con una miscela FORSU/inoculo in rapporto 1:1 (gSV/gSV). A quest'ultima sono stati aggiunti 2 g di bicarbonato di sodio ($NaHCO_3$) al fine di stabilizzare il pH della sospensione FORSU/fango a valori compatibili il processo biologico di metanogenesi, ovvero intorno alla neutralità (pH: 7.0-8.0). Prima dell'inizio del test, nelle beute è stato insufflato azoto per una durata di 5 min al fine di garantire le condizioni anaerobiche.

Nonostante il regime termofilo sia generalmente associato ad un miglioramento delle cinetiche di processo ed a tempi di residenza idraulica ridotti, i test sono stati condotti in condizioni mesofile al fine di contenere i costi energetici operativi in vista di una implementazione futura di un impianto su larga scala, nonché per la maggiore stabilità che caratterizza questi ultimi (operanti a temperature di 35-40°C) rispetto ai termofili (operanti a temperature di 50-60°C). La temperatura è stata mantenuta a 37 °C utilizzando un bagno termostatico.

Durante il test sono stati valutati gli effetti dei tre diversi metodi di pre-trattamento (termico, termo-acido e termo-alcalino) sull'efficienza di digestione anaerobica. Un test-controllo è stato eseguito sulla FORSU sottoposta al solo trattamento di omogeneizzazione. Inoltre, un test in assenza di substrato è stato condotto al fine di rilevare la produzione di metano legata alla respirazione endogena dell'inoculo. Tutti i test sono stati condotti in duplicato.

La produzione volumetrica di biogas è stata monitorata quotidianamente e normalizzata per il contributo di metano prodotto dall'inoculo. Il tenore di metano nel biogas è stato determinato mediante analisi con gas cromatrografo Varian 3800 GC-FID.

Dopo la conclusione delle prove, l'efficacia dei pre-trattamenti nell'incrementare la digeribilità anaerobica della FORSU è stata valutata in termini di resa in produzione di biogas.

Risultati sperimentali

Caratterizzazione della FORSU

La prima valutazione effettuata sulla sospensione di FORSU triturata è stata riferita al valore di pH. Infatti, valori lontani dalla neutralità (pH: 7.0), implicherebbero la necessità di neutralizzarne il pH prima di sottoporla al processo di digestione anaerobica, per renderlo compatibile con i processi biologici. Nello specifico, la sospensione di FORSU risultava caratterizzata da un pH acido compreso tra 3.5 e 4.0 che potrebbe essere giustificato sia, da un elevato contenuto di agrumi sia, dall'avvio di processi di fermentazione nel periodo intercorso tra la fase di produzione della matrice (all'interno delle abitazioni), il suo collettamento presso l'impianto di Corato e successivo recapito presso l'IRSA per l'avvio delle prove. Nel corso della successiva sperimentazione nel digestore sarà poi possibile verificare se il pH acido della FORSU risulti esserne un elemento caratterizzante o meno.

Sulla base dei campioni analizzati in questa fase iniziale, l'acidità della FORSU suggerisce l'aggiunta di un agente tampone (bicarbonato di sodio) prima del suo utilizzo come substrato sia per i test di biometanazione sia, all'interno del digestore che verrà realizzato nel corso del progetto.

La tabella 1 riporta la caratterizzazione chimica e fisica della FORSU. Il primo dato significativo è l'elevato contenuto di sostanza organica, evidenziato dal rapporto tra solidi volatili e totali vicino al 100%. Ciò indica un'attenta selezione a monte del conferimento del rifiuto nel centro di raccolta. Un elevato tenore di sostanza organica risulta, ovviamente, un pre-requisito essenziale per poter utilizzare la FORSU come substrato per il processo di digestione anaerobica. Altro risultato positivo è la presenza di una rilevante frazione di sostanza organica in formato solubile, evidenziata dal valore del COD solubile. La presenza di sCOD suggerisce che la sola triturazione della FORSU permetta già di portare in soluzione un elevato quantitativo di sostanza organica facilmente biodegradabile. Parte del sCOD dovrebbe in effetti scaturire da pectine (quantificate in tabella per mezzo dell'acido galatturonico), glucosio e fruttosio, che insieme rappresentano circa il 15% della sostanza organica della FORSU. Per contro il rapporto tra COD ed azoto e COD e fosforo, rispettivamente 100:1.2 e 10:0.1, indicano una carenza di questi nutrienti essenziali per la crescita microbica. Ciò suggerisce la necessità di una loro integrazione prima di sottoporre la FORSU al processo di digestione anaerobica. Altro aspetto limitante per il processo di digestione anaerobica, risiede nel contenuto significativo di cellulosa e lignina, rispettivamente il 7.1 ed il 10.7% della sostanza organica della FORSU. All'interno delle cellule vegetali, queste componenti agiscono come una sorta ossatura che conferisce resistenza meccanica alla cellula. Nel contesto della digestione anaerobica, entrambe intrappolano componenti potenzialmente biodegradabili all'interno delle cellule vegetali impedendone, o quantomeno limitandone, l'interazione con gli enzimi idrolitici prodotti dai microorganismi anaerobici con il risultato di rallentare il processo di produzione di biogas se non, ridurne la resa finale (in termini di metano prodotto per unità di substrato alimentato nel digestore). Tale risultato era comunque atteso ed è alla base dell'idea progettuale di valutare dei pre-trattamenti della FORSU volti ad incrementarne la biodegradabilità.

Tabella 1 – Caratterizzazione chimica e fisica della FORSU.

	FORSU	
Parametro	**Media**	**Deviazione standard**
COD (g/L)	280.5	134.9
sCOD (g/L)	155.0	79.8
TN (g/L)	3.27	1.71
TP (g/L)	0.34	0.12
SST (g/L)	108.3	51.8
SSV (g/L)	108.3	51.8
SSV/SST (%)	100%	0%

ST (g/L)	176.2	36.9
SV (g/L)	171.9	32.1
SV/ST (%)	98%	2%
Grassi (%SV)	8.3	1.2
Amido/emicellulosa (%SV)	25.8	3.1
Cellulosa (%SV)	7.1	1.5
Lignina (%SV)	10.7	2.3
Acido galatturonico (%SV)	6.1	0.9
Glucosio (%SV)	3.3	0.4
Fruttosio (%SV)	5.6	0.6

La tabella 2 mostra il confronto tra le caratteristiche della FORSU sottoposta ai diversi pre-trattamenti testati. L'analisi è stata effettuata sulla FORSU dopo diluizione alla concentrazione prescelta per l'avvio delle prove di biometanazione in modo da valutarne le caratteristiche nelle condizioni delle prove medesime. Come evidente dai dati in tabella 2, la differenza più significativa tra i campioni si riscontra nel valore della conducibilità elettrica. Tale parametro, che è indicativo della concentrazione di ioni disciolti nel campione in esame (ovvero della salinità), risulta più elevato nel caso dei pre-trattamenti termo-chimici ed in particolare, di quello in ambiente acido. Ciò scaturisce dalla necessità di aggiungere prima acido per il pre-trattamento e successivamente, neutralizzare la sospensione (pH ~ 7.0) per renderla compatibile con il processo biologico di digestione anaerobica. Questo effetto risulta meno accentuato nel pre-trattamento termo-alcalino in quanto, è sufficiente ridurre il pH della sospensione a valori lievemente alcalini compatibili con il processo biologica (prossimi ad 8.0) e risulta quindi necessario aggiungere una ridotta quantità di acido. Un eccessivo aumento di salinità all'interno della FORSU pre-trattata costituirebbe una condizione di stress osmotico per la biomassa anaerobica tuttavia, i valori riscontrati risultano perfettamente compatibili con il corretto funzionamento del processo di digestione anaerobica.

Gli altri parametri investigati non mostrano differenze significative tra i diversi pre-trattamenti ne, in termini di incremento della frazione di sCOD rispetto al COD totale ne, in termini di solubilizzazione della sostanza organica (derivabile dal rapporto SSV/SV). Sebbene, si osservi un modesto incremento di quest'ultimo parametro in seguito a tutte le tipologie di pre-trattamento termico effettuate.

Il modesto effetto di solubilizzazione osservato non esclude, comunque, un incremento nella biodegradabilità della sostanza organica particolata presente nella FORSU. Si è quindi scelto effettuare dei test di biometanazione sulla FORSU sottoposta a tutti i pre-trattamenti testati.

Tabella 2 – Confronto tra le caratteristiche della FORSU soggetta ai diversi pre-trattamenti dopo diluizione per l'avvio dei test di biometanazione.

	FORSU			
	Triturazione	**Trattamento termico**	**Trattamento termo-alcalino**	**Trattamento termo-acido**
Parametro	**Media + Dev. standard**	**Media + Dev. standard**	**Media + Dev. standard**	**Media + Dev. standard**
Conducibilità (µS/cm)	1321 ± 9	1662 ± 5	2805 ± 21	3795 ± 50
COD (g/L)	26.9 ± 0.9	26.8 ± 0.9	26.5 ± 0.0	26.7 ± 2.1
sCOD (g/L)	15.1± 0.0	15.4 ±0.9	15.5 ± 0.4	17.0 ±1.5
sCOD/COD (%)	56.2 ± 1.9	57.6 ± 5.2	58.5 ± 1.6	63.6 ± 0.7
TN (g/L)	0.32 ± 0.07	0.29 ± 0.03	0.33 ± 0.03	0.34 ± 0.01
TP (g/L)	0.03 ± 0.00	0.04 ± 0.00	0.05 ± 0.01	0.04 ± 0.00
SST (g/L)	10.4 ± 0.6	9.2 ±1.1	8.5 ± 0.3	7.5 ± 1.6
SSV (g/L)	10.4 ± 0.6	8.9 ± 0.6	8.5 ± 0.3	7.5 ± 1.6
SSV/SST (%)	100 ± 0	97 ± 4	100 ± 0	100 ± 0
ST (g/L)	14.5 ± 0.9	15.1 ± 0.7	15.1 ± 0.3	15.2 ±0.0
SV (g/L)	13.9 ± 0.71	14.7 ± 0.4	13.9 ± 0.1	13.5 ± 0.3
SV/ST (%)	96 ± 1	97 ± 2	92 ± 1	89 ± 2
SSV/SV (%)	74.5 ± 0.8	62.5 ± 8.7	61.2 ± 1.4	55.6 ± 12.7

Test di biometanazione

I test di biometanazione sono stati eseguiti in duplicato utilizzando la FORSU soggetta a tutti i pre-trattamenti investigati. Sulla base dei tempi di ritenzione idraulica tipici dei digestori anaerobici operanti con la FORSU (≥ 15 giorni) e dell'andamento riscontrato nella produzione di biogas, è stato scelto di portare avanti le prove per 19 giorni. Tale periodo è infatti risultato più che sufficiente a raggiungere una fase in cui la ridotta produzione di biogas rendeva non significativo l'ulteriore prolungamento dei test.

La figura 2 mostra l'andamento della produzione di biogas nelle beute in cui è stata inserita la FORSU. I valori sono stati sottratti della produzione di biogas ottenuta nella beuta di controllo, contenete solamente fango anaerobico, corrispondente alla produzione di biogas endogena del fango stesso e quindi, non derivante dalla FORSU aggiunta per il test. Appare subito evidente come la cinetica del processo sia molto più veloce nelle beute contenti FORSU pre-trattata termicamente mentre, non si evidenziano differenze tra le diverse tipologie di pre-trattamento termico. Tale andamento suggerisce l'assenza di vantaggi significativi nell'aggiunta di reagenti chimici per far avvenire il pre-trattamento in ambiente acido o alcalino. Il pre-trattamento termico permetterebbe invece di ridurre notevolmente il tempo di residenza idraulica della FORSU nel digestore. Infatti, in presenza di FORSU soggetta a sola triturazione la produzione di biogas è proseguita in modo non trascurabile per le prime due settimane di prova. In queste beute, l'andamento non lineare della produzione di biogas conferma inoltre che la FORSU era costituita da un insieme di composti organici a diverso grado di biodegradabilità. Tale risultato è coerente con la caratterizzazione illustrata in tabella 1 da cui si evince la presenza di composti altamente biodegradabili, come zuccheri semplici, ed altri più lentamente metabolizzabili, come grassi, pectina, amido/emicellulosa. A ciò si aggiunge la presenza di cellulosa e lignina che possono limitarne l'accessibilità da parte degli enzimi microbici. Al contrario, il pre-trattamento termico ha aumentato il grado di biodisponibilità della sostanza organica ai microorganismi operanti il processo di digestione anaerobica. Ciò si riflette in un profilo pressoché lineare della produzione di biogas nei primi 6 giorni a cui segue un repentino crollo. I pre-trattamenti hanno avuto un marcato effetto positivo anche sulla resa finale del processo. Infatti, in presenza di FORSU soggetta alla sola triturazione, la produzione è risultata prossima ai 3.3 L mentre, a seguito ai trattamenti termici, tale valore è oscillato tra circa 4.3 e 4.6 L.

Alla luce dei risultati ottenuti, l'attività sull'impianto pilota verrà suddivisa in due periodi. Nel primo il digestore verrà alimentato con FORSU sottoposta alla sola triturazione, nel secondo con FORSU sottoposta anche a pre-trattamento termico. Ciò permetterà di effettuare una comparazione più approfondita tra le effettive differenze nell'utilizzo di questi due substrati. I trattamenti termo-chimici non verranno invece presi in considerazione in quanto, a fronte di un maggior consumo di reagenti, non sembrano apportare vantaggi significativi al processo di digestione anaerobica.

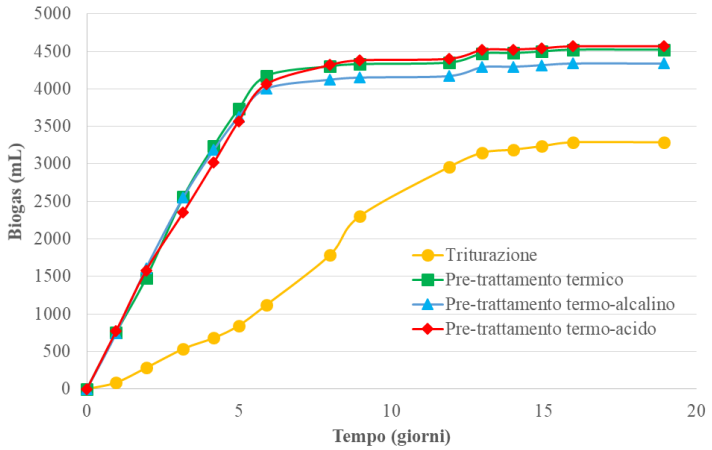


Figura 2 – Andamento della produzione di biogas nei test di biometanazione.

Bibliografia

APAT, CNR-IRSA. Metodi analitici per le acque, sezione 2090, metodi A, B e D. APAT, 2003. ISBN: 88-448-0083-7.

CNR-IRSA. Metodi analitici per i fanghi - Parametri chimico-fisici. Vol. 3, 1984.

di Bitonto, L., Antonopoulou, G., Braguglia, C., Campanale, C., Gallipoli, A., Lyberatos, G., Ntaikou, I., Pastore, C. (2018). Lewis-BrØnsted acid catalysed ethanolysis of the organic fraction of municipal solid waste for efficient production of biofuels. Bioresource Technology, 266, pp. 297-305.