

CAPITOLO 1

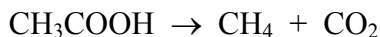
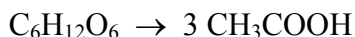
IL PROCESSO DI DIGESTIONE ANAEROBICA: ELEMENTI DI BASE

1.1 Generalità sul processo

La degradazione biologica della sostanza organica in condizione di anaerobiosi (in assenza, cioè, di ossigeno molecolare, come O_2 , o legato ad altri elementi, come nel caso dell'azoto nitrico, NO_3^-), determina la formazione di diversi prodotti, i più abbondanti dei quali sono due gas: il metano ed il biossido di carbonio.

Essa coinvolge diversi gruppi microbici interagenti tra loro: i batteri idrolitici, i batteri acidificanti (acetogeni ed omoacetogeni) ed, infine, i batteri metanigeni, quelli cioè che producono metano e CO_2 , con prevalenza del gas di interesse energetico, che rappresenta circa i 2/3 del biogas prodotto. I batteri metanigeni occupano quindi solo la posizione finale della catena trofica anaerobica. Il metano, poco solubile in acqua, passa praticamente nella fase gassosa, mentre la CO_2 si ripartisce in fase gassosa e nella fase liquida.

Un tipico esempio di degradazione anaerobica di un substrato organico puro è rappresentato dalla digestione anaerobica del glucosio. In questo caso si ha un primo passaggio in cui il glucosio viene convertito ad acido acetico ed un successivo in cui l'acido acetico viene ulteriormente degradato a metano e biossido di carbonio:



Qualora si considerino substrati organici più complessi si possono ottenere ulteriori prodotti del processo degradativo anaerobico e, tra quelli di maggior rilievo, troviamo l'ammoniaca che deriva dalla demolizione delle proteine.

Ad esempio, nel caso della stabilizzazione anaerobica di una matrice con formula bruta $C_aH_bO_cN_d$, la relazione stechiometrica complessiva può essere rappresentata dalla relazione:



$$\begin{aligned} \text{Con: } s &= a - nw - m \\ r &= c - ny - 2s \end{aligned}$$

Come si può vedere dalla relazione riportata si ha la parziale distruzione di materiale organico complesso con formazione di metano, biossido di carbonio, acqua ed ammoniaca.

L'attività biologica anaerobica è stata evidenziata in un ampio intervallo di temperatura: tra -5 e $+70$ °C. Esistono, tuttavia, differenti specie di microrganismi classificabili in base all'intervallo termico ottimale di crescita: psicrofili (temperature inferiori a 20 °C), mesofili (temperature comprese tra i 20 °C ed i 40 °C) e termofili (temperature superiori ai 45 °C).

L'industrializzazione biotecnologica di questo processo naturale ha consentito di passare dall'iniziale concetto di stabilizzazione estensiva della sostanza organica in ambienti naturali a veri e propri processi industriali per la produzione di biogas. Ciò a partire da diversi substrati organici quali acque derivanti dall'industria agro-alimentare, fanghi di supero degli impianti di trattamento acque reflue, deiezioni animali, biomasse di natura agricola, residui organici industriali e la frazione organica di rifiuti urbani.

1.1.2 Fasi del processo di digestione anaerobica

La conversione di substrati organici complessi in metano avviene, come accennato, attraverso una catena trofica anaerobica. Ad essa partecipano almeno tre gruppi metabolici distinti di microrganismi che si differenziano sia per i substrati che per i prodotti del loro metabolismo. Il processo biodegradativo si compone delle seguenti fasi: una prima fase di idrolisi dei substrati complessi accompagnata da acidificazione con formazione di acidi grassi volatili, chetoni ed alcoli; una successiva fase acetogenica, in cui, a partire dagli acidi grassi, si ha la formazione di acido acetico, acido formico, biossido di carbonio ed idrogeno molecolare, ed, infine, un'ultima fase in cui, a partire dai prodotti della fase precedente, si osserva la metanizzazione, cioè la formazione di metano a partire dall'acido acetico o attraverso la riduzione del biossido di carbonio utilizzando l'idrogeno come co-substrato. In minor misura si ha la formazione di metano a partire dall'acido formico.

Il processo di digestione anaerobica è schematicamente illustrato in figura 1.1 mentre l'insieme dei principali processi coinvolti nelle diverse fasi della digestione anaerobica e le diverse relazioni che intercorrono tra i diversi gruppi di batteri sono riportate in figura 1.2 (modificato da Gujer and Zehnder, 1983). Le varie fasi del processo illustrate in figura 1.1 e 1.2 sono di seguito discusse con maggior dettaglio.

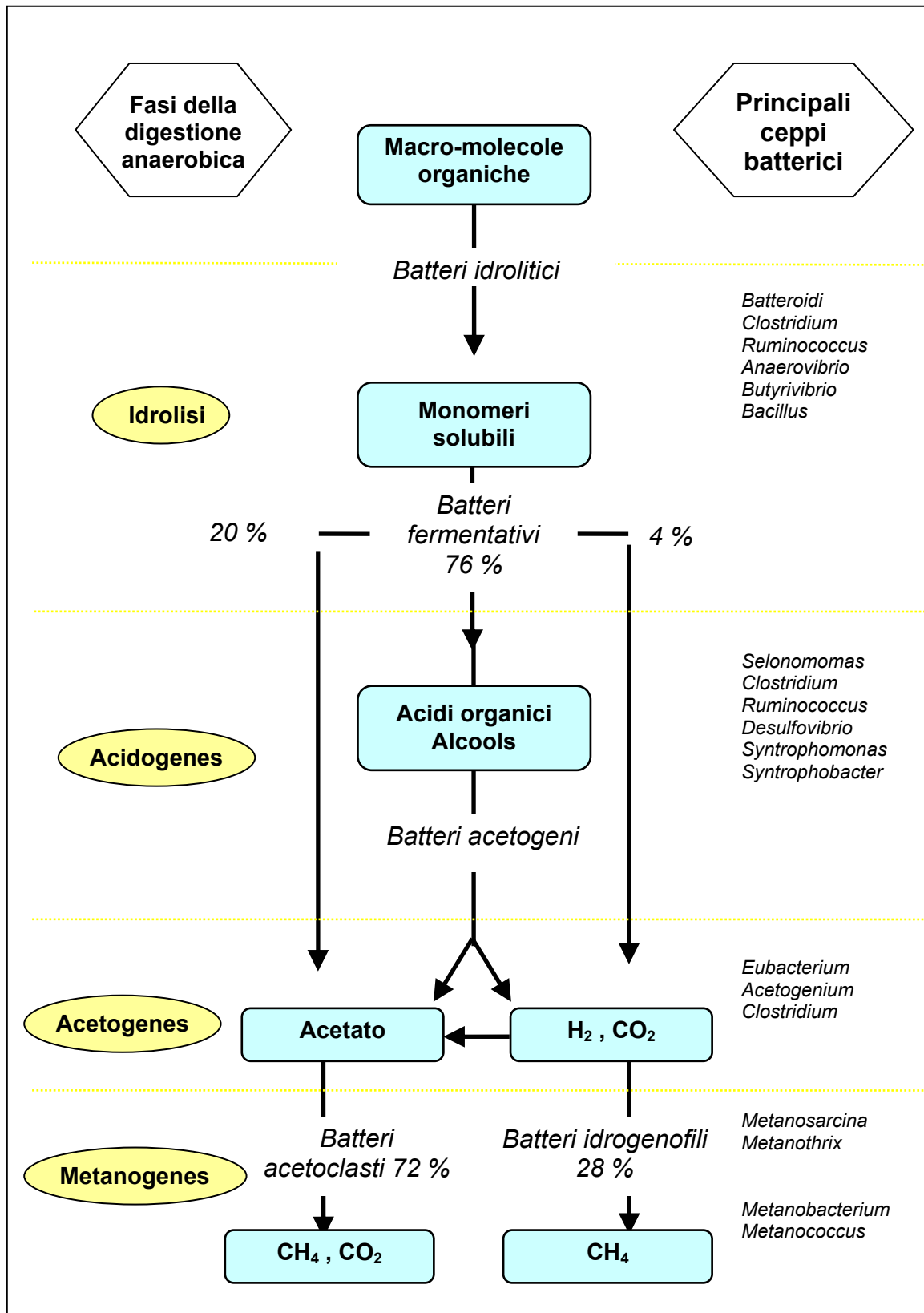


Figura 1.1. Schema generale del processo di digestione anaerobica.

Idrolisi ed acidificazione

In questa prima fase, per intervento di diversi gruppi batterici, si ha la degradazione di substrati organici complessi particolati o solubili, quali proteine, grassi e carboidrati, con formazione di composti semplici, quali aminoacidi, acidi grassi e monosaccaridi in forma solubile (vedi fig. 1.2). In particolare, i microrganismi idrolizzanti possono colonizzare il materiale particolato e degradarlo (Vavilin et al., 1996), oppure produrre enzimi extracellulari in grado di scindere le molecole organiche complesse (Sanders et al., 1999) in oligomeri e monomeri che sono quindi resi disponibili per il trasporto all'interno delle cellule di microrganismi acidogenici fermentanti. Questi operano generalmente l'ossidazione dei substrati organici semplici a piruvato che viene poi trasformato in acidi grassi volatili, alcoli e chetoni che rappresentano i substrati di partenza per la successiva fase acetogenica.

Il processo idrolitico può essere inibito dall'accumulo di aminoacidi e zuccheri (Sanders et al., 1999) a causa dell'interferenza nella produzione ed attività degli enzimi idrolitici. Contestualmente all'idrolisi del materiale organico complesso, particolato o solubile, avviene il processo fermentativo acidogenico in cui i batteri fermentativi degradano i monomeri ed oligomeri organici, zuccheri, acidi grassi ed aminoacidi, producendo acidi grassi volatili, per lo più a catena corta quali il propionato ed il butirrato.

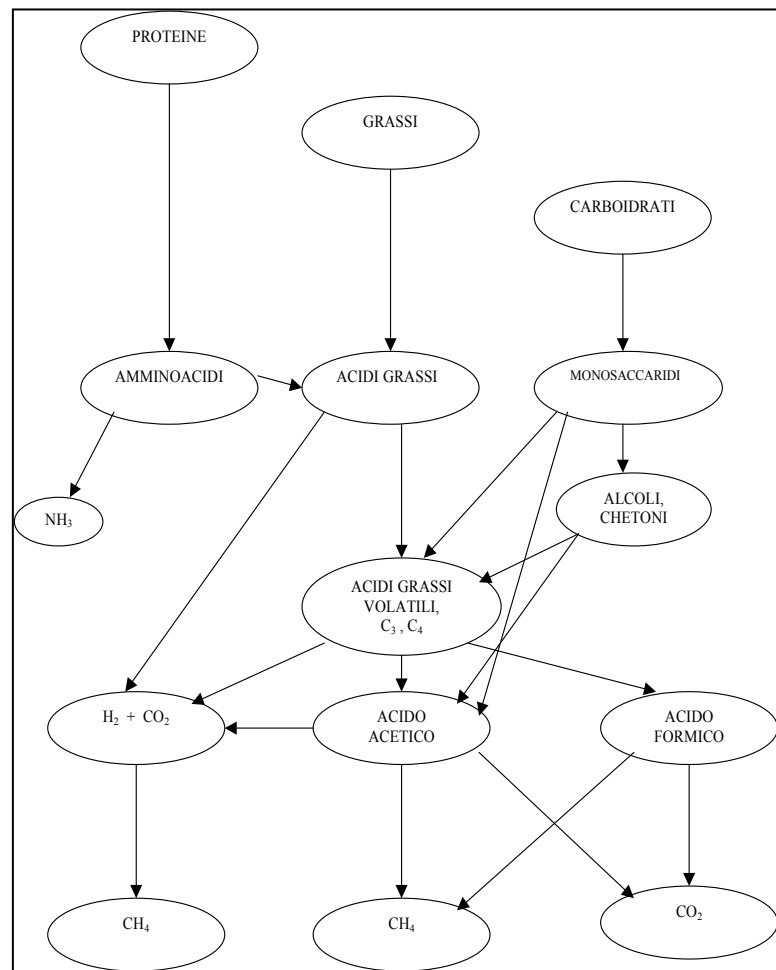


Figura 1.2. Diagramma complesso delle diverse fasi coinvolte nel processo di digestione anaerobica (Gujer e Zehnder, 1983 modificato).

Dalla fermentazione degli aminoacidi viene inoltre prodotto ammonio. In generale il processo idrolitico non implica la crescita di microrganismi (Sanders et al., 1999).

Acetogenesi

A partire dai substrati formati nel corso della fase di idrolisi ed acidificazione (acidi volatili, essenzialmente propionato e butirato, ma anche alcoli) i batteri acetogeni producono acido acetico, acido formico, CO_2 ed H_2 . Angelidaki et al. (1998) hanno riportato che due differenti meccanismi devono essere considerati a seconda che la degradazione avvenga a partire da acidi grassi a catena lunga (LCFA, long chain fatty acids) o a catena corta (SCFA, short chain fatty acids, o VFA, volatile fatty acids). In generale, si definiscono acidi grassi a catena lunga quelli con più di 5 atomi di carbonio. Durante la produzione di acido acetico la presenza di idrogeno molecolare nel mezzo può determinare problemi di inibizione. Se però H_2 viene mantenuto a basse concentrazioni, grazie all'attività dei batteri metanigeni H_2 ossidanti (idrogenotrofi), la degradazione degli acidi grassi ad H_2 ad opera dei batteri acetogeni è resa più probabile, nonostante la formazione di H_2 sia energeticamente sfavorita.

Metanogenesi

La produzione di CH_4 rappresenta la conclusione della catena trofica anaerobica. Il metano infatti è l'unico composto non reattivo nell'intero processo di digestione anaerobica e può, pertanto, essere considerato il prodotto finale dell'intero processo. La produzione del metano può avvenire essenzialmente attraverso due differenti vie di reazioni: una via prevede la metanogenesi ad opera dei batteri idrogenotrofi, che operano l'ossidazione anaerobica dell'idrogeno, mentre la seconda via, la cosiddetta via acetoclastica, prevede la dismutazione anaerobica dell'acido acetico con formazione di metano e biossido di carbonio (vedi figura 1.2). La maggior parte della produzione di metano avviene attraverso questo secondo meccanismo. La figura 1.3 quantifica percentualmente la distribuzione nei diversi cammini metabolici coinvolti nel processo di digestione.

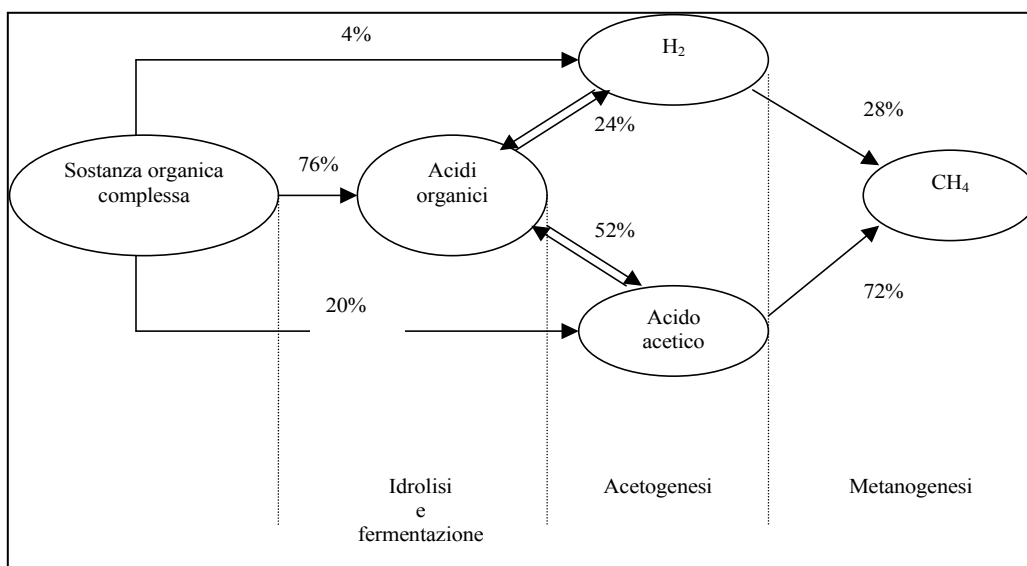


Figura 1.3. Schema di flusso quantitativo dei diversi cammini metabolici del processo di digestione anaerobica (Metcalf e Eddy, 1991)

Con la loro attività i due ceppi di batteri metanigeni svolgono due importanti funzioni nell'ambito della catena trofica anaerobica: da un lato degradano l'acido acetico e quello formico a CH_4 eliminando gli acidi dal mezzo ed impedendo quindi l'inibizione dei fenomeni di degradazione di substrati organici per eccesso di acidità, e dall'altra mantengono la concentrazione di H_2 a bassi livelli così da consentire la conversione degli acidi grassi a catena lunga e degli alcoli ad acetato ed H_2 . Infatti, se la via idrogenotrofa è rallentata si osserva un accumulo di H_2 nel mezzo che inibisce la produzione del metano, mentre la via acetoclastica può subire fenomeni di inibizione da substrato in presenza di elevate concentrazioni di acido acetico.

La tabella 1.1 riporta, a titolo di esempio, i principali microrganismi acetotrofi coinvolti nella biodegradazione.

Tabella 1.1. Microrganismi acetotrofi isolati in coltura pura (Vallini et al., 1987).

Microrganismo	Substrato utilizzato
<i>Methanosarcina barkeri</i>	Acetato, metanolo, ammine metilate, H_2 , CO_2
<i>Methanosarcina</i> ceppo TM-1	Acetato, metanolo, ammine metilate
<i>Methanococcus mazei</i>	Acetato, metanolo, ammine metilate
<i>Methanotrix soehngenii</i>	Acetato

Il più importante dei fattori che controllano la possibilità di utilizzo dell'acetato da parte dei batteri metanigeni è rappresentato dalla forma chimica con cui tale substrato è presente nel mezzo. In particolare si ha che, se presente in forma indissociata (CH_3COOH), l'acido acetico può attraversare la membrana batterica e risultare quindi utilizzabile (questo fenomeno è favorito in un intervallo di pH piuttosto ristretto, generalmente compreso tra 6 ed 8). A più elevati valori di pH nel mezzo, l'acido acetico è presente per lo più nella forma dissociata (CH_3COO^-): ne deriva che la concentrazione della forma indissociata nel mezzo non è sufficiente a garantire un gradiente di concentrazione tale da consentire il trasporto trans-membrana del metabolita. Nel caso di ambienti caratterizzati da pH relativamente bassi (inferiori a 5), si ha una elevata concentrazione di acido indissociato che attraversa la membrana cellulare e la concentrazione dell'acido acetico può risultare superiore alle capacità di metabolizzazione cellulare con conseguente inibizione da eccesso di substrato.

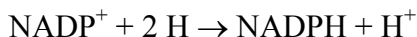
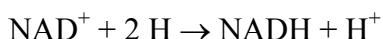
1.2 Biochimica e chimica-fisica del processo di digestione anaerobica

1.2.1 Biochimica del processo

La degradazione di substrati organici ha il duplice fine di ricavare l'energia necessaria per il metabolismo batterico (catabolismo) sotto forma di energia chimica di ossidazione e, in misura molto minore, di sintetizzare nuove cellule (anabolismo).

Mentre i microrganismi aerobi utilizzano ossigeno molecolare come accettore finale di elettroni nei processi ossidativi della sostanza organica, i microrganismi anaerobi utilizzano altra sostanza organica. L'ossidazione avviene essenzialmente a causa della perdita di una coppia di atomi di idrogeno da parte della sostanza organica ossidata (deidrogenazione): l'idrogeno viene quindi trasferito alla specie ossidante (accettore di idrogeno). L'ossidazione di composti organici in ambiente anaerobico è catalizzata da enzimi ed avviene grazie all'intervento di coenzimi come NAD^+ (nicotinamide adenina

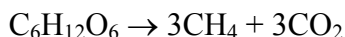
dinucleotide-forma ossidata) ed NADP^+ (nicotinamide adenina dinucleotide fosfato-forma ossidata) (Stafford et al., 1980):



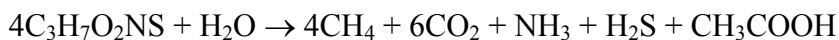
L'accettore finale dell' H_2 non è però il coenzima, che viene riossidato e quindi rigenerato, ma, attraverso altre reazioni di ossido riduzione, l'ossigeno, il carbonio, l'azoto o lo zolfo legati originariamente alla sostanza organica che viene ossidata. E' proprio il passaggio attraverso queste reazioni che fornisce l'energia che viene immagazzinata attraverso una ritrasformazione in energia chimica, sotto forma di ATP (adenosina tri-fosfato).

Le diverse vie di degradazione di proteine, acidi grassi e zuccheri sono di seguito illustrate attraverso diversi esempi.

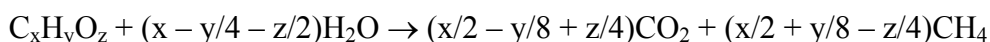
Per uno zucchero come il glucosio si assume la trasformazione dapprima in acido acetico, ad opera di microrganismi acetogeni, e quindi in CH_4 e CO_2 . La reazione globale è:



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

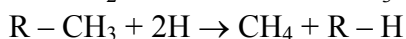
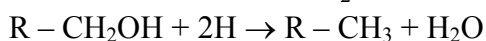
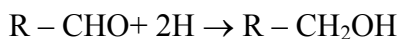
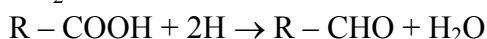
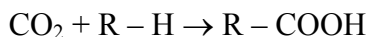


Mentre l'equazione complessiva di degradazione di un acido grasso è data da:

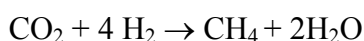


Per quanto concerne invece la formazione del metano si hanno due possibili meccanismi alternativi.

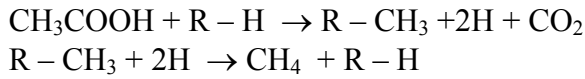
In un caso il CH_4 si forma in seguito alla riduzione del carbonio della CO_2 secondo le seguenti reazioni:



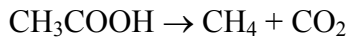
La reazione complessiva è, pertanto:



Nell'altro meccanismo 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:



La crescita dei microrganismi sull'acetato è lenta dal momento che l'energia disponibile è bassa se confrontata con quella ottenibile da altri substrati di partenza (vedi tabella 1.2).

Tabella 1.2. Energia disponibile per i batteri metanigeni derivante dall'utilizzo di diversi substrati (Vallini et al., 1987).

Reazione	ΔG , kJ/mol CH_4
$4\text{H}_2 + \text{HCO}_3^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{CH}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$	- 135.6
$4\text{HCOOH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_4 + 3\text{HCO}_3^- + 3\text{H}^+$	- 130.4
$4\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow 3\text{CH}_4 + \text{HCO}_3^- + \text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}$	- 104.9
$4\text{CH}_3\text{NH}_3^+ + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{CH}_4 + \text{HCO}_3^- + 4\text{NH}_4^+ + \text{H}^+$	- 74.8
$\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{HCO}_3^-$	- 28.0

1.2.2 Chimica-fisica del processo: deassorbimento del biogas

Il biogas prodotto nel corso del processo di digestione anaerobica consiste di tre componenti principali: il metano, il biossido di carbonio e l'idrogeno molecolare. Il metano è praticamente insolubile e tende ad essere rilasciato dal mezzo liquido, passando alla fase gassosa, mentre il biossido di carbonio raggiunge un equilibrio dinamico tra fase liquida e gassosa, andando così a partecipare alla formazione di acido carbonico nel mezzo liquido, determinando quindi, assieme all'ammonio, la capacità tampone del sistema. L'idrogeno, prodotto in piccole quantità, è generalmente utilizzato dai batteri metanigeni e, pur essendo insolubile, non lascia la fase liquida.

In generale la velocità di trasferimento di massa dalla fase gassosa a quella liquida è esprimibile attraverso relazioni generali del tipo:

$$\frac{dS}{dt} = K_L a \left(S - \frac{P_p}{H} \right)$$

dove: dS/dt , velocità di trasferimento del gas dal mezzo liquido alla fase gassosa [massa volume⁻¹tempo⁻¹];

S , concentrazione di gas disciolto nel mezzo liquido [massa volume⁻¹];

K_L ,	coefficiente di trasferimento di massa globale [volume superficie ⁻¹ tempo ⁻¹];
a ,	superficie specifica della bolla di gas [superficie volume ⁻¹];
P_p ,	pressione parziale del gas [pressione];
H ,	cost. di Henry [pressione volume massa ⁻¹].

Quindi la velocità di trasferimento del gas dalla fase liquida alla fase gassosa dipende, attraverso il coefficiente caratteristico K_L , dalla superficie di scambio “a” e dalla forza motrice (il termine tra parentesi tonde); in letteratura sono riportati vari modelli per il calcolo del coefficiente di trasferimento dell’ossigeno K_L . Una volta deassorbitosi il metano raggiunge la fase gassosa sovrastante quella liquida per differenza di densità ed in relazione alle dimensioni delle bollicine che si formano.

Bolle sferiche d’aria di diametro compreso tra 3-9 mm risalgono la fase liquida in un tempo inversamente proporzionale al diametro delle bolle:

$$\theta_e \cong \frac{v_b}{d_b}$$

dove v_b è la velocità di risalita della bolla d’aria (mm s⁻¹) e d_b è il suo diametro.

Durante questo periodo di tempo si osserva anche il passaggio delle specie gassose dalla fase aeriforme a quella liquida.

1.3 Cinetiche microbiologiche di reazione

Nella progettazione di un impianto di digestione anaerobica, le singole operazioni unitarie possono essere disegnate sia sulla base delle velocità alle quali hanno luogo le reazioni di trasformazione (base cinetica) che sulla base degli equilibri termodinamici tipici di dette reazioni. Solitamente viene adottato il primo approccio in quanto spesso il tempo necessario affinché le reazioni siano portate a completamento è troppo lungo: in tal caso l’aumento di resa non compensa la crescita dei costi d’impianto derivanti dalla necessità di un maggiore volume del digestore. Sulla base di queste premesse, pertanto, nella presente trattazione verranno considerate le reazioni cinetiche, dal momento che l’interesse principale è quello di studiare la massima efficienza del processo in termini di formazione dei prodotti finali.

Dal punto di vista cinetico un sistema microbiologico viene caratterizzato attraverso due differenti processi:

- 1) la velocità di crescita netta della biomassa su un dato substrato;
- 2) la velocità di utilizzo del substrato considerato.

La velocità di crescita netta dei microrganismi, che tiene conto del decadimento endogeno (dato dal prodotto $k_d X$), è data dalla espressione generale

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

dove: dX/dt , velocità di crescita dei microrganismi, [massa volume⁻¹ tempo⁻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⁻¹ tempo⁻¹];
k_d, coefficiente di decadimento dei microrganismi, [tempo⁻¹];
X, concentrazione di microrganismi, [massa volume⁻¹].

Per quanto concerne la velocità di utilizzazione del substrato è possibile fare riferimento a diversi modelli, sostanzialmente dipendenti dal percorso metabolico di utilizzazione. E' frequente il ricorso al modello cinetico di Michaelis-Menten o di Monod (l'uno derivato teoricamente sulla base di alcune assunzioni inerenti le cinetiche enzimatiche e l'altro osservato sperimentalmente) relativi all'utilizzo di substrato secondo un modello saturazionale ed esprimibile analiticamente attraverso la relazione generale:

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

- dove: dS/dt, velocità di utilizzazione del substrato da parte dei microrganismi, [massa volume⁻¹ tempo⁻¹];
K_M, massima velocità di utilizzo del substrato per unità di massa di microrganismi, [tempo⁻¹];
X, concentrazione di microrganismi, [massa volume⁻¹];
S, concentrazione del substrato a contatto con i microrganismi, [massa volume⁻¹];
K_S, coefficiente di semisaturazione, corrispondente alla concentrazione di substrato S alla quale la velocità di utilizzo del substrato per unità di massa di microrganismi è pari alla metà della velocità massima, [massa volume⁻¹].

Data l'espressione matematica della cinetica si può osservare che la velocità tende al suo massimo per valori di concentrazione del substrato S grandi o per valori di K_S piccoli.

Riportando in diagramma la velocità di reazione in funzione della concentrazione di substrato, S, si ha una curva asintotica al valore massimo, come rappresentato in fig. 1.4, da cui si deduce che, aumentando la concentrazione di substrato, è possibile avvicinarsi alla massima velocità possibile.

La maggior o minor celerità con cui, al crescere della concentrazione di substrato, la velocità tende al suo massimo, espressa graficamente dalla pendenza del primo tratto della curva, dipende dalla affinità tra lo specifico enzima deputato alla degradazione ed il substrato. Tale affinità è quantificata dal termine K_S.

Dalla combinazione delle due equazioni cinetiche di crescita dei microrganismi e di utilizzo del substrato esposte si ricava:

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

dove, definendo con μ , la velocità specifica di crescita dei microrganismi:

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

e con μ_{MAX} , la massima velocità specifica di crescita dei microrganismi, secondo la

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

si potrà scrivere:

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

Nel caso in cui si abbia un eccesso di substrato, cioè per valori di S molto maggiori di K_S ($S \gg K_S$), l'espressione di Monod si può semplificare con l'equazione di una cinetica di ordine zero rispetto al substrato S, e pertanto si avrà:

$$\mu = \mu_{MAX} - k_d$$

Qualora ci si trovi in condizioni di substrato limitante, con valori di K_S non trascurabili (scarsa affinità tra substrato ed enzima specifico), il modello di Monod diviene una cinetica di primo ordine e pertanto assume la forma

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

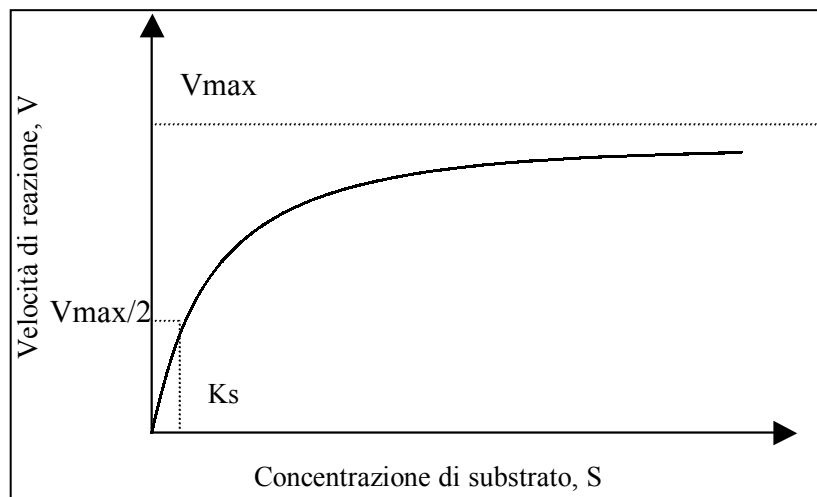


Figura 1.4. Rappresentazione grafica della cinetica di reazione biologica.

1.3.1 Effetto della temperatura sulle cinetiche di reazione

Dal momento che la velocità di reazione è il fenomeno che governa il processo, la temperatura diviene un parametro estremamente importante. I tipici intervalli di temperatura incontrati nei reattori di digestione anaerobica, come precedentemente osservato, sono: il mesofilo, il termofilo, e lo psicrofilo (più raramente applicato). Quando si passa da un regime di temperatura ad un altro si osserva un vero e proprio cambiamento nella composizione della comunità batterica. Infatti, come illustrato in figura 1.5, gli andamenti di sviluppo delle diverse popolazioni batteriche non sono monotoni ma presentano dei picchi in corrispondenza di ben definiti intervalli di temperatura, differenti per ciascuna specie.

Una variazione di temperatura, all'interno di un certo intervallo, e, quindi, per una data popolazione, determina una variazione nelle velocità di reazione (Cecchi et al. 1991; 1993).

L'espressione per quantificare l'effetto delle variazioni di temperatura su di una cinetica di reazione è derivata dall'equazione di Arrhenius ed è esprimibile nella forma:

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

dove: V_T , è la velocità di reazione ad una certa temperatura T ,
 V_0 , è la velocità di reazione alla temperatura di riferimento T_0 ,
 ϕ , coefficiente sperimentale, che, nelle usuali intervalli di temperatura di esercizio dei digestori, può essere assunto costante.

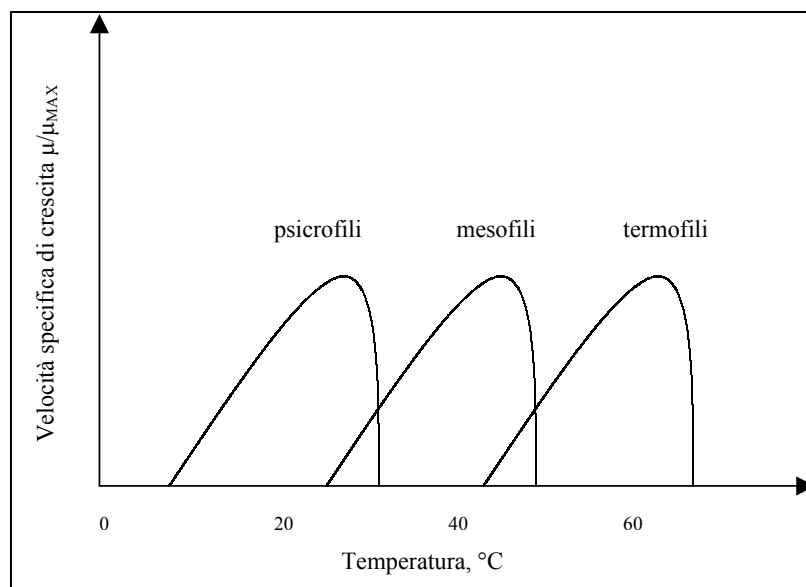


Figura 1.5. Influenza della temperatura sulla cinetica biologica (Genon, 1993).

1.3.2 Coefficienti cinetici per le diverse fasi dei processi di digestione anaerobica

I coefficienti cinetici delle diverse fasi del processo di digestione anaerobica vengono frequentemente riportati in letteratura con riferimento a colture pure di microrganismi in presenza di singoli substrati: pertanto la loro significatività, dal punto di vista applicativo, risulta limitata nel caso in cui si operi la digestione anaerobica di substrati organici complessi attraverso l'uso di biomasse batteriche autonomamente insediate nel reattore di digestione.

In ogni caso in letteratura è reperibile un'ampia massa di dati ed attendibili intervalli di valori dei coefficienti cinetici per un processo di digestione anaerobica. Di seguito vengono riportati i modelli cinetici e gli intervalli dei valori dei coefficienti cinetici che descrivono i processi di digestione mesofila (35 °C), cioè i più ampiamente diffusi a livello industriale.

Idrolisi

Il processo di idrolisi è considerato dalla maggior parte degli autori come il processo limitante l'intero processo di digestione anaerobica ed è pertanto da considerare come la chiave di volta nel dimensionamento dei processi di degradazione di substrati particolari. In accordo con Eastman e Ferguson (1981) il processo di idrolisi è tipicamente descritto da una cinetica di primo ordine, indipendente dalla concentrazione di batteri idrolizzanti, secondo la relazione generale:

$$R_{XS} = -KS$$

Dove: R_{XS} , velocità specifica di idrolisi, [massa volume⁻¹ tempo⁻¹];
K, la massima velocità specifica di idrolisi, [tempo⁻¹];
S, concentrazione di substrato, [massa volume⁻¹].

Alcuni valori della massima velocità di idrolisi in relazione al tipo di substrato considerato sono di seguito riportati (Eastman e Ferguson, 1981; Gujer e Zender, 1983; Pavlostatis e Giraldo, 1991; Angelidaki et al., 1998):

Carboidrati	$K = 0.5 - 2 \text{ (d}^{-1}\text{)}$
Lipidi	$K = 0.1 - 0.7 \text{ (d}^{-1}\text{)}$
Proteine	$K = 0.25 - 0.8 \text{ (d}^{-1}\text{)}$

Nel caso di matrici complesse occorre inoltre considerare non solo la composizione chimica, ma anche altre caratteristiche quali il grado di complessità delle catene polimeriche costituenti il substrato e le sue dimensioni granulometriche (Hobson e Wheatley, 1993). Ne consegue che la definizione di coefficienti particolarmente significativi è piuttosto difficile.

Fermentazione acidogenica

Il processo acidogenico è descritto, dal punto di vista cinetico, attraverso il modello di Monod la cui relazione generale, come già visto, è:

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

- dove: μ velocità di crescita dei microrganismi per una data concentrazione di substrato S, [tempo⁻¹];
 μ_{max} massima velocità di crescita dei microrganismi, [tempo⁻¹];
 S , concentrazione del substrato a contatto con i microrganismi, [massa volume⁻¹];
 K_S , coefficiente di semisaturazione, corrispondente alla concentrazione di substrato S alla quale la velocità di utilizzo del substrato per unità di massa di microrganismi è pari alla metà della velocità massima, [massa volume⁻¹];
 k_d , coefficiente di decadimento dei microrganismi, [tempo⁻¹].

In relazioni di questo genere S rappresenterà di volta in volta i differenti substrati che possono essere utilizzati nel processo acidogenico: zuccheri, acidi grassi o aminoacidi. La letteratura riporta per il processo acidogenico di zuccheri, più o meno complessi, i seguenti valori dei coefficienti (Gujer e Zender, 1983; Noike et al., 1985; Pavlostatis e Giraldo, 1991; Angelidaki et al., 1998):

μ_{max} ,	3 - 9	(d ⁻¹);
K_{max} ,	24 - 120	(g COD/g COD·d);
K_S ,	300 - 1400	(mg/l);
Y ,	0.01 - 0.06	(gVSS/g COD);
K_d ,	0.02 - 0.3	(d ⁻¹).

Acetogenesi

L'acetogenesi può essere considerata come l'ossidazione anaerobica di acidi grassi a catena lunga (LCFA) oppure corta (VFA) per formare acido acetico. A seconda del substrato utilizzato si riscontrano differenti valori delle costanti cinetiche di reazione, espresse dall'equazione di Monod.

Tipici valori riscontrati in letteratura per i due tipi di substrato sono riportati in tabella 1.3.

Tabella 1.3. Valori dei parametri cinetici per acidi grassi a catena lunga e corta (Gujer e Zender, 1983; Pavlostatis e Giraldo, 1991; Romli et al., 1995; Angelidaki et al., 1998).

	Unità di misura	LCFA	VFA
μ_{max}	d ⁻¹	0.1 – 0.5	0.3 – 1.3
K_{max}	g COD/g COD·d	2 – 20	5 – 20
K_S	mg COD/l	100 – 4000	100 – 4000
Y	g VSS/ g COD	0.04 – 0.1	0.02 – 0.07
K_d	d ⁻¹	0.01	0.01 – 0.04

Metanogenesi

Il processo metanigeno ad opera di batteri acetoclastici è ben simulato da una cinetica di Monod che può essere soggetta ad inibizione da substrato (eccesso di acetato nel mezzo).

La relazione di Monod nel caso di inibizione assume la forma analitica:

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

- dove: μ velocità di crescita dei microrganismi per una data concentrazione di substrato S, [tempo⁻¹];
 μ_{\max} massima velocità di crescita dei microrganismi, [tempo⁻¹];
 S , concentrazione del substrato a contatto con i microrganismi, [massa volume⁻¹];
 K_s , coefficiente di semisaturazione, corrispondente alla concentrazione di substrato S in corrispondenza della quale la velocità di utilizzo del substrato per unità di massa di microrganismi è pari alla metà della velocità massima, [massa volume⁻¹];
 I , concentrazione della specie inibente a contatto con i microrganismi, [massa volume⁻¹];
 K_I , coefficiente di semisaturazione, corrispondente alla concentrazione di inibente I, in corrispondenza della quale la velocità di utilizzo del substrato per unità di massa di microrganismi è pari alla metà della velocità massima, [massa volume⁻¹].

Il processo metanigeno operato dai batteri idrogenotrofi è del tipo di Monod a due substrati, S_1 e S_2 , che rappresentano rispettivamente la concentrazione di idrogeno e di biossido di carbonio. L'espressione sarà quindi:

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

- dove: μ velocità di crescita dei microrganismi per una data concentrazione di substrato S, [tempo⁻¹];
 μ_{\max} massima velocità di crescita dei microrganismi, [tempo⁻¹];
 S_1 , concentrazione dell'idrogeno a contatto con i microrganismi, [massa volume⁻¹];
 S_2 , concentrazione del biossido di carbonio a contatto con i microrganismi, [massa volume⁻¹];
 K_{S1} , coefficiente di semisaturazione, corrispondente alla concentrazione di substrato S_1 , alla quale la velocità di utilizzo del substrato per unità di massa di microrganismi è pari alla metà della velocità massima, [massa volume⁻¹];
 K_{S2} , coefficiente di semisaturazione, corrispondente alla concentrazione di substrato S_2 , alla quale la velocità di utilizzo del substrato per unità di massa di microrganismi è pari alla metà della velocità massima, [massa volume⁻¹].

Oltre all'eccesso di acetato anche l'ammonio può giocare un ruolo fondamentale nell'inibizione del processo acetoclastico.

I tipici valori dei coefficienti cinetici coinvolti nel processo di metanogenesi sono riportati in tabella 1.4.

Tabella 1.4. Tipici valori dei coefficienti cinetici per la metanogenesi (Gujer e Zender, 1983; Noike et al., 1985; Harper e Pohland, 1986; Pavlostatis e Giraldo, 1991; Romli et al., 1995; Angelidaki et al., 1998).

	Unità di misura	Metanogenesi Acetoclastica	Metanogenesi Idrogenotrofa
μ_{\max}	d^{-1}	0.1 – 0.4	1 – 4
K_{\max}	g COD/g COD·d	2 – 7	25 – 35
K_S	mg COD/l	50 – 600	0.01 – 0.1
Y	g VSS/g COD	0.02 – 0.05	0.04 – 0.1
K_d	d^{-1}	0.02 – 0.04	0.01 – 0.04

1.4 Tossicità dell'ambiente di crescita

L'ottimizzazione del processo di digestione anaerobica deve essere condotta attraverso lo studio di tutti i fattori che contribuiscono positivamente o negativamente ad influenzare la resa del processo globale. Come già accennato precedentemente, la presenza di alcuni fattori può inibire o limitare sia la crescita del consorzio batterico che la resa di trasformazione del substrato nel prodotto finale. In particolare, i metanigeni sono comunemente considerati i microrganismi più sensibili di tutto il consorzio batterico deputato alla conversione anaerobica delle sostanze organiche a metano in quanto caratterizzati da una bassa velocità di crescita. I parametri che possono influenzare negativamente l'intero processo di digestione anaerobica sono rappresentati dal substrato stesso e da eventuali elementi inibenti quali metalli pesanti, sali, azoto ammoniacale (NH_4^+), residui di pesticidi e prodotti farmaceutici, detergenti e disinfettanti, solventi, inibitori da trattamenti chimici per la conservazione di cibi, ecc. In alcuni casi, però, si è osservato come i batteri anaerobici siano in grado di tollerare alcune varietà di composti tossici e persino biodegradarne alcuni. Inoltre, si possono manifestare anche casi di acclimatazione alla tossicità e di reversibilità della stessa.

1.4.1 Tossicità da substrato

Come già accennato in precedenza, il substrato stesso può costituire un fattore di inibizione in quanto la sua concentrazione può regolare e/o rallentare la velocità di reazione degli stadi successivi.

Anche alcuni intermedi metabolici che si formano durante il processo di metanizzazione possono limitare lo sviluppo degli stadi successivi, portando, quindi, ad un effetto globale negativo. Ad esempio, il propionato è un intermedio quantitativamente importante nei digestori anaerobici, in genere secondo solo all'acido acetico. Sebbene la concentrazione di propionato sia di solito abbastanza bassa, il suo turnover è piuttosto elevato (circa 1 ora): l'inibizione del meccanismo di degradazione del propionato, pertanto, può portare ad un repentino aumento della sua concentrazione che può risultare tossica (Boone e Xun, 1987). Il limite di tossicità per il propionato sembra attestarsi intorno a 3 g/l (Gourdon e Vermande, 1987). La degradazione del propionato è influenzata anche dall'idrogeno che, a sua volta, può inibire la degradazione microbica dell'etanolo e, reversibilmente, la crescita di molti batteri anaerobici (Kaspar e Wuhrmann, 1978).

Più in generale, è stato riportato in letteratura come alte concentrazioni di acidi grassi volatili (VFA) possano avere effetti tossici, principalmente a causa della risultante diminuzione del pH.

1.4.2 Tossicità derivante da elementi inibenti

Tra i composti che possono in qualche modo inibire il normale decorso del processo di metanizzazione si possono annoverare l'acido solfidrico, l'azoto ammoniacale, la salinità, il cloroformio ed altri clorurati, i disinfettanti quali formaldeide e fenoli, oltre a varie specie metalliche.

La formazione di acido solfidrico nei reattori anaerobici è il risultato della riduzione dei composti ossidati dello zolfo e della dissimilazione degli aminoacidi a base di zolfo (es. cisteina). I batteri metanigeni possono tollerare concentrazioni di acido solfidrico fino a 1000 mg/kgTS anche se l'effettiva capacità di produrre metano è seriamente compromessa anche a 200 mg/kgTS. La letteratura suggerisce che i solfato-riduttori competano con i metanigeni per il substrato e che, quindi, un'elevata concentrazione di zolfo ridotto sia un allarme di sbilanciamento del sistema. In generale le condizioni ottimali per i batteri metanigeni si hanno per concentrazioni di solfuri tra 8 e 22 mg/kgTS (Hilton & Oleszkiewicz, 1988).

Secondo quanto suggerito da van Velsen (1979) concentrazioni tra 200 e 1500 mg/l di ammoniaca non dovrebbero avere effetti avversi sulla formazione di metano mentre, superando i 1500 mg/l, il comportamento del sistema può essere differente a seconda dell'adattamento o meno della biomassa; in generale è stato osservato che concentrazioni di azoto ammoniacale tra 1500 e 3000 mg/l sono inibenti a pH inferiore a 7.4 mentre concentrazioni superiori a 3000 mg/l sono tossiche a qualsiasi valore di pH.

L'instaurarsi di un ambiente di reazione ad elevata salinità può influenzare negativamente il processo di digestione anaerobica. In letteratura è stata constatata una diminuzione della velocità di crescita dei batteri metanigeni fino al 50% nel caso di concentrazioni di NaCl da 250 a 500 mM, identificando con quest'ultimo il limite di tollerabilità (Cecchi e Pavan, 1993). L'eccessiva salinità può portare ad un progressivo squilibrio del processo con accumulo di acidi grassi volatili e blocco parziale ed, eventualmente, totale della metanogenesi.

Nel caso di metanigeni esposti a 2.5 mg/l di cloroformio si è osservata la completa ripresa della produzione di metano dopo circa due settimane; è interessante notare, inoltre, che la ripetizione dell'esposizione non ha mostrato nessun effetto di inibizione dando prova dell'adattabilità del consorzio batterico allo stimolo negativo (Speece, 1983).

In alcuni casi la variazione in concentrazione di una sostanza tossica può renderla biodegradabile: è il caso della formaldeide e del fenolo (utilizzati come disinfettanti) che al di sotto di 400 e 2000 mg/l rispettivamente vengono velocemente convertiti in metano per via anaerobica (Speece, 1983).

Per quanto riguarda la presenza di tracce di metalli (in particolare ferro, cobalto e nichel) essa è essenzialmente legata alla presenza di solfuri, i quali giocano un ruolo simile e complementare. In generale la ragione della tossicità degli ioni metallici è dovuta al fatto che essi inattivano un grande numero di enzimi interagendo con i loro gruppi solfidrilici; inoltre la correlazione tra la presenza di zolfo e la presenza di metalli

pesanti è direttamente in relazione con il prodotto di solubilità dei rispettivi solfuri: ciò indica che la quantità di zolfo in soluzione influenza in maniera più o meno sensibile l'effetto tossico degli ioni in soluzione (Cecchi e Pavan, 1993).

Studi eseguiti su digestori anaerobici di RU (Speece, 1983) indicano che vi è una sensibile riduzione di acidi grassi volatili (da 4000 a 400 mg/l) allorché la concentrazione di ferro viene aumentata all'interno del digestore stesso. Simili effetti di riduzione della resa in metano possono essere attribuiti anche ad altri metalli quali zinco (limite tossicità = 160 mg/l), rame (limite tossicità = 170 mg/l), cromo e cadmio (limite tossicità = 180 mg/l).

1.5 Schemi di processo di digestione anaerobica

La complessità del processo di digestione anaerobica ha stimolato il ricorso a molteplici configurazioni di processo/impianto. L'illustrazione delle diverse soluzioni e dei criteri di dimensionamento dei reattori è di seguito riportata, corredata dalla definizione di alcuni parametri di processo e di gestione del reattore.

1.5.1 Parametri di gestione del processo nei reattori di digestione anaerobica

I principali parametri che permettono di dimensionare, valutare e gestire il processo di digestione anaerobica possono essere suddivisi in due gruppi: i parametri di gestione del reattore ed i parametri di stabilità del processo.

1.5.1.1 Parametri di gestione del reattore

I parametri di gestione del reattore definiscono l'esercizio in termini di tempi di permanenza della massa alimentata nel reattore, di concentrazione dei microrganismi, di rese di produzione di biogas in relazione al volume del reattore ed alle caratteristiche del substrato trattato.

In questi parametri il termine substrato potrà essere, di volta in volta, sostituito da una misura della quantità di composti biodegradabili presenti nel campione.

Il substrato è generalmente definito, nell'ambito dei processi di digestione, in termini di solidi totali (TS), di solidi totali volatili (TVS), di domanda chimica di ossigeno (COD), o di domanda biologica di ossigeno a 5 giorni (BOD₅).

Si riportano di seguito gli elementi essenziali di definizione di queste grandezze:

TS: solidi totali, ossia il contenuto in sostanza secca di un campione, determinato per essiccamento in stufa a 105 °C per 24 ore. Questi rappresentano, in prima approssimazione, la somma della frazione organica e di quella inerte del substrato.

TVS: solidi totali volatili, cioè la frazione di sostanza secca che risulta volatilizzata per combustione a 550 °C fino a peso costante. Questi rappresentano, in prima approssimazione la frazione organica della sostanza secca, calcolata come differenza dei valori di TS e TFS (solidi totali fissi) che rappresentano la

frazione inerte, costituita per lo più, da composti inorganici, misurata per pesata dopo il trattamento a 550 °C.

COD: domanda chimica di ossigeno. Quantità di ossigeno consumato per l'ossidazione della sostanza organica, determinata attraverso l'utilizzo di un forte agente chimico ossidante ($K_2Cr_2O_7$) in ambiente acido.

BOD₅: quantità di ossigeno consumata in 5 giorni, in condizioni controllate, per l'ossidazione biologica della sostanza organica presente nel campione.

BOD_L: (B₀) domanda biologica di ossigeno a 20 giorni.

I parametri di gestione del reattore sono:

a) Tempo medio di residenza idraulico (HRT)

Il tempo medio di residenza idraulico (HRT) è definito come il rapporto tra il volume del reattore considerato e la portata di alimentazione al reattore:

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

dove: HRT, tempo medio di residenza idraulico, [giorni];

V, volume del reattore, [m³];

Q, portata al reattore, [m³/giorno].

Esso rappresenta il tempo di permanenza di ogni elemento di fluido all'interno di un reattore. Ciò è vero in senso stretto per i soli reattori ideali, mentre nel caso dei reattori reali assumerà il senso di tempo di permanenza medio per i vari elementi di fluido, che permarranno tempi diversi all'interno del reattore in relazione alla sua geometria e ad altri parametri caratteristici del reattore.

b) Tempo medio di residenza dei fanghi (SRT)

Il tempo medio di residenza dei fanghi all'interno del reattore è dato dal rapporto tra la massa totale di solidi volatili presenti nel reattore e la portata di solidi estratta dal reattore. Se la quantità di biomassa prodotta per crescita cellulare è pari alla quantità estratta dal reattore la concentrazione di biomassa attiva all'interno rimane costante nel tempo e si parlerà di condizioni di stato stazionario. Anche in questo caso valgono le considerazioni riportate per l'HRT in relazione al reattore ideale o reale.

Si avrà quindi:

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

dove: SRT, tempo medio di residenza dei fanghi, [giorni];

V, volume del reattore, [m³];

X, concentrazione dei solidi volatili all'interno del reattore, [kgTVS/m³];

W, portata di sostanza volatile estratta dal reattore, [kgTVS/giorno].

c) Carico organico volumetrico (OLR)

Il carico organico volumetrico di substrato applicato al reattore è definito come la quantità di substrato entrante nel reattore riferita all'unità di volume del reattore stesso ed al tempo.

Analiticamente:

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

dove: OLR, fattore di carico organico volumetrico in termini di substrato riferito al volume del reattore, [kgsubstrato/m³_{reattore}giorno];

Q, portata influente, [m³/giorno];

S, concentrazione di substrato nella portata influente, [kg/m³];

V, volume del reattore, [m³].

Questo parametro viene di norma calcolato sulla base del volume utile del reattore e può essere riferito a diverse unità di misura utilizzate per esprimere la concentrazione di biomassa (TS, TVS, COD, BOD).

d) Carico organico riferito alla biomassa o ai solidi volatili nel reattore (CF)

Questo viene definito come la quantità di substrato entrante nel reattore riferita alla quantità di sostanza volatile presente nel reattore nell'unità di tempo. Cioè:

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

dove: CF, fattore di carico organico in termini di substrato (riferito alla biomassa o a i solidi volatili nel reattore), [kgsubstrato/kgTVSgiorno];

Q, portata influente, [m³/giorno];

S, concentrazione di substrato nella portata influente, [kgTVS/m³];

V, volume del reattore, [m³];

X, concentrazione dei solidi volatili all'interno del reattore, [kgTVS/m³].

Questo parametro è di difficile uso nella comparazione delle prestazioni dei diversi processi di digestione anaerobica in quanto è complesso distinguere il contenuto della sostanza volatile nel reattore associabile alla biomassa attiva rispetto al substrato.

e) Produzione specifica di gas (SGP)

Questo parametro rappresenta la quantità di biogas che viene prodotta per quantità di sostanza volatile alimentata al reattore; viene quindi espressa in termini di m³biogas/kgsubstrato_{alimentato}. Questo parametro, molto utilizzato per definire le rese dei processi di digestione anaerobica, è in realtà strettamente correlato alla biodegradabilità del substrato trattato piuttosto che alle proprietà del processo adottato. Dal punto di vista analitico è espresso come il rapporto:

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

SGP, produzione specifica di biogas, [m³biogas/kgsubstrato_{alimentato}];
 Q_{biogas}, portata di biogas prodotto, [m³/giorno];
 Q, portata influente, [m³/giorno];
 S, concentrazione di substrato nella portata influente, [kg substrato/m³].

f) Velocità di produzione del biogas (GPR)

E' definita come la portata di biogas prodotto rispetto al volume del reattore ed al tempo:

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

dove: GPR, velocità di produzione del biogas, [m³biogas /m³_{reattore}giorno];
 Q_{biogas}, portata di biogas prodotto, [m³/giorno];
 V, volume del reattore, [m³].

g) Efficienza di rimozione del substrato

Esistono diversi modi di esprimere l'efficienza di rimozione del substrato nel corso del processo di digestione anaerobica non solo legati ai diversi parametri utilizzati per esprimere la sua concentrazione (sostanza solida totale, sostanza solida volatile, COD o BOD). I differenti metodi di valutazione adottati da ricercatori ed operatori del settore sono essenzialmente imputabili alla difficoltà di chiudere i bilanci di massa.

In generale, la più semplice relazione per la conversione del substrato in biogas, viene espressa in termini percentuali tramite la:

$$\eta\% = \frac{Q * S - Q * Se}{Q * S}$$

dove: η , percentuale di TVS rimossi, [%];
 Q, portata influente ed effluente, [m³/giorno];
 S, concentrazione di TVS nella portata influente, [kg/m³];
 Se, concentrazione di TVS nella portata effluente calcolata come differenza tra la massa entrante ed il biogas prodotto (flussi di più facile quantificazione), [kg/m³].

Si deve rilevare che alcuni ricercatori ritengono particolarmente significativo il calcolo dell'efficienza di rimozione in termini di sostanza secca totale, o della sua frazione volatile (Bhattacharya et al., 1996), mentre altri reputano sia più significativa la valutazione dell'efficienza di rimozione in termini di COD utilizzato (Brunetti et al., 1988).

Nel caso della rimozione di sostanza volatile, facendo riferimento alla percentuale di sostanza volatile che caratterizza l'influente e l'effluente del reattore, Ross et al. (1992) suggeriscono anche la seguente espressione:

$$Rimozione_{VS\%} = \frac{VS_{in} - VS_{out}}{VS_{in} - (VS_{in} \cdot VS_{out})} \times 100$$

dove: VS_{in} percentuale della frazione volatile nell'influente, %;
 VS_{out} percentuale della frazione volatile nell'effluente, %;

1.5.1.2 Parametri di stabilità del processo

Obiettivo fondamentale di qualsiasi strategia di controllo di processo è il mantenimento di condizioni operative ottimali e stabili.

Nel caso specifico della digestione anaerobica questo concetto diviene particolarmente significativo dal momento che la fase controllante l'intero processo, cioè la metanogenesi, risulta particolarmente sensibile alle variazioni ambientali del mezzo di reazione.

Di particolare importanza risultano parametri quali il pH, la concentrazione di acidi grassi volatili (VFA), l'alcalinità, il rapporto tra acidi grassi volatili ed alcalinità, la produzione e composizione percentuale del biogas, la temperatura (IRSA-CNR, 1985).

Occorre comunque rilevare che l'analisi di questi parametri deve essere complessiva: la variazione di un singolo parametro, se non accompagnata da un monitoraggio complessivo di tutti gli altri parametri, risulta difficilmente interpretabile.

pH

Il pH fornisce un'indicazione della stabilità del mezzo di reazione, in quanto una sua variazione è associata sia alla capacità tamponante del sistema da parte del mezzo di reazione che a variazioni dell'equilibrio tra le specie che partecipano alla catena trofica dei microrganismi coinvolti nel processo.

Per valori di pH compresi tra 6.5 e 7.5 il processo di digestione è generalmente considerato stabile.

Il valore del pH in un digestore è determinato essenzialmente dalla presenza di CO_2 nel mezzo liquido, e quindi dalla sua pressione parziale nel biogas e dai valori di concentrazioni degli acidi grassi volatili e dell'ammoniaca. Occorre rilevare che questo parametro è in grado di indicare condizioni di squilibrio del sistema, ma solo con un certo ritardo rispetto all'evoluzione dell'effetto tampone del mezzo.

Infatti la variazione di pH appare evidente quando ormai il bicarbonato ha terminato la sua attività tamponante. Quando, cioè, questo è stato completamente consumato secondo le reazioni di equilibrio di seguito riportate:



Dove H-R indica un acido organico.

Questa dinamica è rappresentata in figura 1.6 dove è riportato l'andamento del pH e dell'alcalinità in funzione dell'acidità, espressa in termini di milliequivalenti di acidi

organici. E' evidente la maggior pendenza, e quindi velocità di scomparsa, dell'alcalinità rispetto all'evoluzione del pH. E' quindi necessario associare al pH gli altri parametri di controllo fondamentali quali l'alcalinità del mezzo, la concentrazione di acidi grassi volatili e la composizione del biogas ed in particolare fare riferimento ai loro andamenti.

Problemi possono sorgere anche nel caso di innalzamenti eccessivi del pH nel reattore: in queste condizioni infatti l'equilibrio tra l'ammoniaca e la sua specie protonata, l'ammonio, si sposta a favore della prima (vedi paragrafo 1.4).

Alcalinità (effetto tampone)

L'alcalinità rappresenta la capacità di un sistema di neutralizzare protoni ed è generalmente espressa in termini di concentrazione di carbonato di calcio. Questa viene determinata, analiticamente, sulla fase liquida presente nel reattore, per titolazione con acido cloridrico.

Valori di alcalinità dell'ordine di 3000-5000 mg CaCO_3 per litro sono tipici per i digestori anaerobici operanti in condizioni stabili (Stafford et al., 1980).

Durante la titolazione, dapprima fino a pH 6, si satura il sistema tampone imputabile alla presenza del bicarbonato del sistema e successivamente, proseguendo la titolazione sino a pH 4, vengono titolate tutte le rimanenti basi coniugate, quali gli acidi grassi volatili ed altri anioni (fosfati, solfuri, silicati...).

La differenza tra le alcalinità determinate a pH 6 e a pH 4 fornisce quindi, in prima approssimazione, la concentrazione di acidi grassi volatili presenti nel mezzo (IRSA-CNR, 1985).

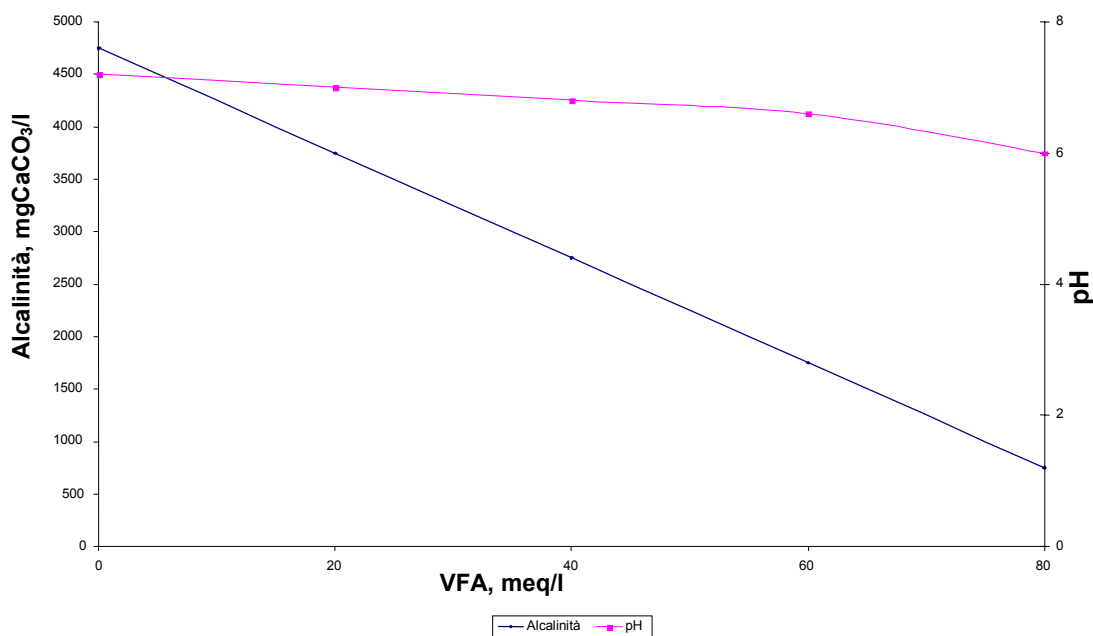
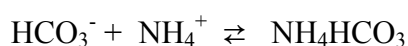
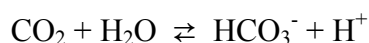


Figura 1.6. Andamento del pH e della concentrazione del bicarbonato in funzione dell'acidità del mezzo (IRSA-CNR, 1985).

Questo parametro è di fondamentale importanza nei processi anaerobici. Tenendo infatti presente che i tassi di crescita della biomassa metanigena sono estremamente ridotti può capitare che in occasione di un incremento del carico organico le aumentate capacità idrolitiche ed acidificanti del sistema determinino uno sbilanciamento della popolazione batterica a favore della componente acidogenica e quindi a sfavore della componente metanigena. Si avrà, pertanto, una fase transitoria in cui si osserverà un incremento di concentrazione degli acidi grassi volatili. In questi casi risulta fondamentale la capacità tamponante del sistema, che deve essere in grado di neutralizzare l'abbassamento di pH determinato dall'accumulo degli acidi organici. L'alcalinità di un digestore anaerobico è determinata essenzialmente dalla presenza di un sistema tampone dovuto alla coesistenza di ammoniaca, originata dalla degradazione di proteine, e di bicarbonato, derivante dalla dissoluzione del biossido di carbonio nel mezzo.

L'interazione del biossido di carbonio con la fase liquida e la conseguente formazione del sistema tampone determinato dalla contemporanea presenza di acido carbonico ed ammonio prende il nome di sistema calco-acetico.

Si ha, in generale, la formazione di NH_4HCO_3 :



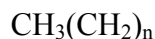
La presenza di questo sale disciolto in soluzione porta ad una elevata alcalinità del mezzo con conseguente controllo del processo anche nel caso di un accumulo di acidi grassi volatili.

Acidi grassi volatili

Gli acidi grassi volatili vengono rappresentati dalla formula generale:



Dove R è un gruppo alchilico del tipo:



In generale i batteri idrolitici ed acidificanti producono, nel corso del processo di digestione anaerobica, acidi grassi volatili in cui R contiene tra 0 e 3 atomi di carbonio (acidi grassi a catena corta).

Il livello di concentrazione degli acidi volatili, generalmente espresso in termini di acido acetico o di COD, dipende dal tipo di substrato trattato, e varia da circa 200 fino a 2000 mgAc/l. Di norma non è la concentrazione assoluta ad essere assunta come parametro di stabilità ma piuttosto la variazione di concentrazione: variazioni repentine con incremento della concentrazione indicano che il processo sta scivolando verso processi acidogenici piuttosto che metanigenici.

In generale si potrà osservare che un incremento degli acidi volatili è conseguente all'aumentato carico di substrato da trattare che determina l'accelerazione dei fenomeni

idrolitici ed acidogenici con conseguente sbilanciamento della catena trofica e variazione del sistema verso condizioni di basso pH a seguito dell'esaurimento della capacità tamponante del mezzo.

Il valore di concentrazione degli acidi grassi volatili non va disgiunto dal dato della produzione del biogas e dalla sua composizione, oltre che dai dati relativi a pH ed alcalinità.

Rapporto acidi grassi volatili/alcalinità

La concentrazione degli acidi grassi volatili e l'alcalinità sono i due parametri che mostrano una più rapida variazione quando il sistema tende ad allontanarsi da condizioni di stabilità.

Dal momento che, in caso di problemi, la concentrazione degli acidi grassi tende ad aumentare mentre l'alcalinità tende a diminuire, un utile parametro da considerare è il rapporto tra queste due grandezze.

Gli acidi grassi, al numeratore, sono espressi in termini di acido acetico, mentre l'alcalinità viene espressa in termini di concentrazione del carbonato di calcio.

Valori del rapporto intorno a 0.3 indicano una operatività stabile del digestore, mentre valori superiori possono indicare l'insorgere di problemi di stabilità.

Produzione e composizione del biogas

Il monitoraggio della quantità e della composizione (almeno in termini di metano e biossido di carbonio) del biogas è di fondamentale importanza per il controllo della stabilità del processo di digestione anaerobica (Stafford et al., 1980).

Se il reattore sta operando in condizioni di stabilità la produzione e la composizione del biogas risultano costanti.

Una diminuzione nella produzione complessiva di biogas ed un aumento nella percentuale di CO₂ possono indicare fenomeni di inibizione a danno della componente metanigena dovuti, ad esempio, all'eccessiva presenza di acidi grassi volatili ed inibizione del processo. Ne consegue che l'analisi della produzione e della composizione percentuale del biogas dovrebbe sempre essere associata al controllo di parametri quali la concentrazione degli acidi grassi volatili e l'alcalinità del mezzo.

Si potrà osservare che in presenza di eccessivi carichi di substrato la percentuale di CO₂ tende a crescere, a scapito della presenza di metano. Tutto ciò in stretta relazione con le variazioni di concentrazione degli acidi grassi volatili nel mezzo.

In particolare si potranno osservare tre diverse situazioni (IRSA-CNR, 1985):

1. una bassa concentrazione di VFA, unitamente ad una elevata produzione di biogas, in cui la CO₂ si attesti su valori bassi compresi tra il 25-33%, indica che il processo è stabile e si ha una buona capacità di trasferimento dai batteri acidificanti a quelli metanigeni;
2. concentrazioni crescenti nel tempo dei VFA, unite ad una produzione di biogas in cui la presenza relativa della CO₂ cresca nel tempo (valori superiori ai 2/3 del biogas prodotto) indicano che le popolazioni acidificanti stanno prendendo il sopravvento sui batteri metanigena e si ha quindi un progressivo accumulo di VFA nel mezzo di reazione;
3. concentrazioni crescenti di VFA unite a produzioni di biogas progressivamente decrescenti possono indicare problemi di inibizione o tossicità.

Contenuto di idrogeno nel biogas

Alcuni autori suggeriscono il monitoraggio dell'idrogeno nel gas ma, data la sua bassa concentrazione, è una procedura poco utilizzata a livello industriale mentre è maggiormente diffusa nell'ambito della ricerca scientifica.

Temperatura

Dato che i processi di degradazione anaerobica sono determinati dall'attività di popolazioni microbiche eterogenee l'effetto delle variazioni di temperatura è particolarmente importante. Ciò è imputabile al fatto che, al variare della temperatura, non si avrà un semplice rallentamento o accelerazione dei processi metabolici ma la vera e propria sostituzione di popolazioni batteriche, che risultano presenti solo in alcuni ristretti intervalli di temperatura (vedi figura 1.5). Variazioni di soli 2-3 °C possono influire sulle prestazioni generali del processo, specialmente in prossimità dei limiti dell'intervallo operativo. Ne deriva la necessità di controllare con particolare accuratezza i sistemi di controllo per il funzionamento dei dispositivi di riscaldamento. E' stato riscontrato che i processi di digestione anaerobica in regime mesofilo mostrano le migliori produzioni di biogas in intervalli di temperatura compresi tra i 30 ed i 35 °C, mentre nel caso di processi termofili l'intervallo si allarga e varia tra i 40 ed i 60 °C. In generale si può osservare che, all'interno dell'intervallo ottimale, la produzione di biogas e la rimozione di substrato incrementano al crescere della temperatura (Stafford et al., 1980).

1.5.2 Processi continui

Per processo continuo si intende un sistema alimentato in modo continuo o semi-continuo con un tempo di permanenza medio del substrato nel reattore espresso dal tempo di residenza idraulico (HRT) e quello dei microrganismi dal tempo di residenza dei solidi (SRT).

I processi possono essere, a seconda della soluzione adottata, ad una o due fasi.

Nei processi a fase unica le fasi biologiche della digestione, idrolisi/acidogenesi, acetogenesi e metanogenesi, hanno luogo nel medesimo reattore e contemporaneamente. Pertanto la fase più lenta del processo costituisce l'elemento di dimensionamento del reattore.

Nei processi a due fasi si hanno due reattori distinti, posti in serie tra loro, ciascuno dedicato ad una serie di reazioni: nel primo hanno luogo i fenomeni di idrolisi/acidogenesi ed acetogenesi mentre nel secondo si sviluppa la fase metanigenica in un secondo reattore. Ciò permette di associare il tempo di residenza nel reattore alle diverse cinetiche dei ceppi microbici connessi alle due diverse fasi del processo di digestione.

La figura 1.7 riporta una rappresentazione di processi ad una e due fasi in reattori completamente miscelati.

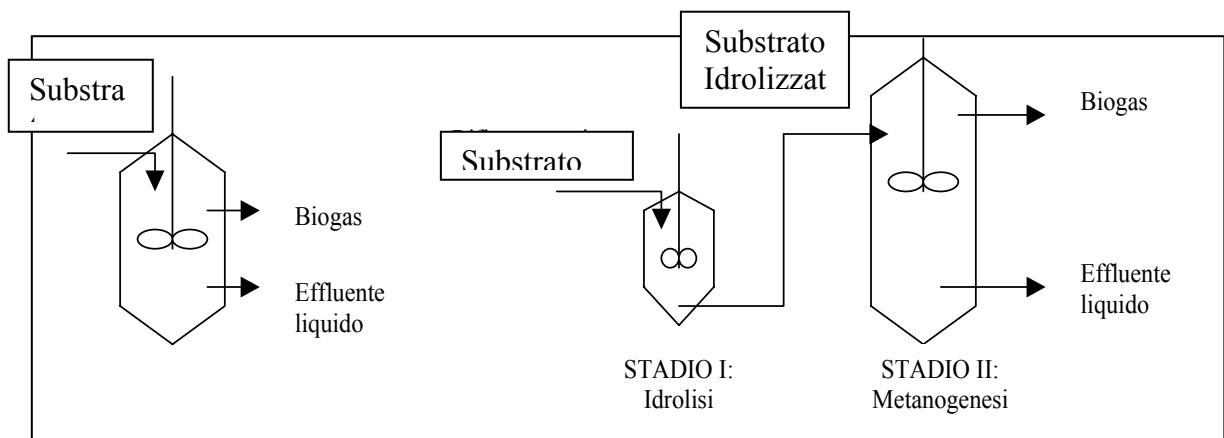


Figura 1.7. Processo ad una ed a due fasi

1.5.2.1 Processo in reattore continuo completamente miscelato senza ricircolo (CSTR)

In questo tipo di reattore la concentrazione del substrato, dei prodotti e della biomassa nell'effluente è uguale a quella nel reattore, il cui contenuto è assunto omogeneo. La figura 1.8 rappresenta schematicamente un reattore a mescolamento completo senza ricircolo.

Questo tipo di processo, che è generalmente utilizzato per la stabilizzazione dei fanghi prodotti negli impianti di depurazione o per processi wet o semi-dry di digestione di rifiuti organici (vedi Cap. 3) è caratterizzato dall'eguaglianza del tempo di ritenzione idraulica e del tempo di ritenzione dei solidi (e quindi dei microrganismi):

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

dove: HRT, tempo medio di residenza idraulico, [giorni];
 SRT, tempo medio di residenza dei fanghi, [giorni];
 Q, portata effluente, [m³/giorno];
 V, volume del reattore, [m³].

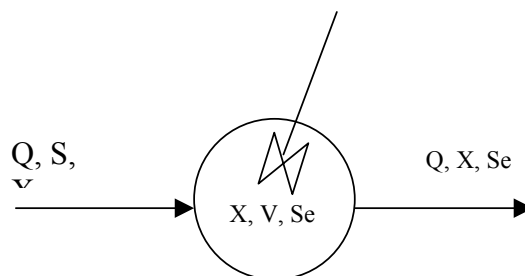


Figura 1.8. Reattore a mescolamento completo senza ricircolo

I valori di concentrazione del substrato e della biomassa nell'effluente vengono calcolati a partire dall'equazione di bilancio di massa.

In particolare, per un reattore di tipo CSTR si potrà scrivere, a partire dal bilancio di massa per la biomassa, X , la relazione

$$\frac{Q}{V} = \frac{1}{HRT} = \mu_{\max} \frac{S}{K_S + S} - k_d$$

Dove: Q , portata influente ed effluente, [volume tempo⁻¹];
 V , volume del reattore, [volume];
 HRT , tempo di ritenzione idraulica, [tempo];
 μ_{\max} massimo velocità di crescita dei microrganismi, [tempo⁻¹];
 S , concentrazione del substrato a contatto con i microrganismi, [massa volume⁻¹];
 K_S , coefficiente di semisaturazione, corrispondente alla concentrazione di substrato S alla quale la velocità di utilizzo del substrato per unità di massa di microrganismi è pari alla metà della velocità massima, [massa volume⁻¹];
 k_d , coefficiente di decadimento dei microrganismi, [tempo⁻¹].

A partire dal bilancio di massa per il substrato, S , sarà poi possibile determinare la relazione

$$(S_0 - S) - HRT \frac{kXS}{K_S + S} = 0$$

Dove: S_0 , concentrazione di substrato influente, [massa volume⁻¹];
 S , concentrazione di substrato effluente, [massa volume⁻¹];
 HRT , tempo di ritenzione idraulica, [tempo];
 k , massima velocità di utilizzo del substrato per unità di massa di microrganismi, [tempo⁻¹];
 X , concentrazione di biomassa nel reattore, [massa volume⁻¹];
 K_S , coefficiente di semisaturazione, corrispondente alla concentrazione di substrato S alla quale la velocità di utilizzo del substrato per unità di massa di microrganismi è pari alla metà della velocità massima, [massa volume⁻¹].

Dall'eguaglianza delle due relazioni, l'una a partire dal bilancio di massa per la biomassa e l'altra a partire dal bilancio di massa per il substrato, sarà possibile determinare le concentrazioni di biomassa e substrato nell'effluente del reattore. In particolare, per la biomassa nell'effluente si avrà:

$$X = \frac{\mu_{\max}(S_0 - S)}{k(1 + k_d HRT)} = \frac{Y(S_0 - S)}{(1 + k_d HRT)}$$

Dove: X, concentrazione di biomassa nel reattore; [massa volume⁻¹];
 μ_{\max} , massimo velocità di crescita dei microrganismi, [tempo⁻¹];
 S_0 , concentrazione di substrato influente, [massa volume⁻¹];
 S , concentrazione di substrato effluente, [massa volume⁻¹];
 k , massima velocità di utilizzo del substrato per unità di massa di microrganismi, [tempo⁻¹];
HRT, tempo di ritenzione idraulica, [tempo];
 Y , coefficiente di rendimento di crescita, [massa_{microrganismi} / massa_{substrato}].

La concentrazione di substrato presente nell'effluente sarà data dalla relazione

$$S = \frac{k_s(1 + HRTk_d)}{HRT(Yk - k_d) - 1}$$

Dove: S , concentrazione di substrato effluente, [massa volume⁻¹];
 k_s , coefficiente di semisaturazione, corrispondente alla concentrazione di substrato S alla quale la velocità di utilizzo del substrato per unità di massa di microrganismi è pari alla metà della velocità massima, [massa volume⁻¹];
 k , massima velocità di utilizzo del substrato per unità di massa di microrganismi, [tempo⁻¹];
 k_d , coefficiente di decadimento dei microrganismi, [tempo⁻¹];
HRT, tempo di ritenzione idraulica, [tempo];
 Y , coefficiente di rendimento di crescita, [massa_{microrganismi} / massa_{substrato}].

E' importante sottolineare che la relazione appena ricavata fa riferimento alla cinetica di Monod, strettamente applicabile al solo caso di substrato presente in forma solubile.

1.5.2.2 Processo in reattore continuo con ricircolo

Il ricircolo viene generalmente inserito per intensificare l'efficienza dei processi di stabilizzazione. Il ricircolo di parte dell'effluente dopo una operazione di separazione consente di reintrodurre nel reattore parte della biomassa attiva estratta con l'effluente, garantendo quindi maggiori concentrazioni della stessa all'interno del reattore ed un tempo di residenza dei solidi (microrganismi) diverso da quello idraulico. Questo viene generalmente ottenuto separando la frazione liquida da quella solida e ricircolando quest'ultima all'interno del reattore. La separazione solido/liquido può essere ottenuta con sistemi più o meno sofisticati a partire dalla semplice sedimentazione.

Lo spurgo dei fanghi in eccesso può essere effettuato dal flusso di ricircolo o direttamente dal reattore.

La figura 1.9 riporta un tipico esempio di reattore completamente miscelato con ricircolo.

In genere, per una rappresentazione analitica del processo, si adotta la semplificazione che la sede della reazione è il solo volume del reattore mentre nella fase di separazione non avvengono reazioni.

Analiticamente le espressioni che descrivono i parametri del sistema sono:

$$HRT \neq SRT$$

Con riferimento al tempo di residenza idraulico si dovrà distinguere tra quello del reattore HRT_R e quello del sistema, HRT_S :

$$HRT_R = \frac{V_R}{Q};$$

$$HRT_S = \frac{V_R + V_S}{Q}$$

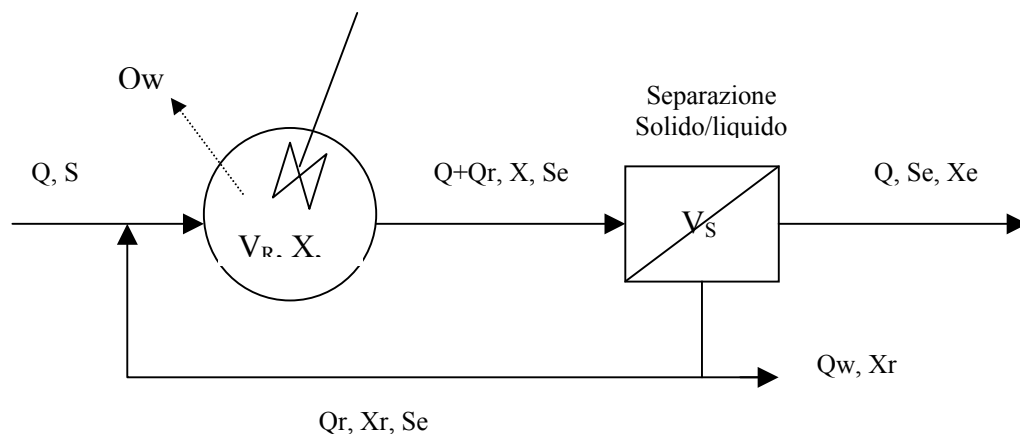


Figura 1.9. Reattore a mescolamento completo con ricircolo

Inoltre, per quanto riguarda il tempo di residenza nel reattore si potrà distinguere tra quello nominale, HRT_{RN} , riferito alla portata dell'influente e quello effettivo, HRT_{RE} , riferito anche alla portata di ricircolo.

$$HRT_{RN} = \frac{V_R}{Q};$$

$$HRT_{RE} = \frac{V_R}{Q + Q_r};$$

dove: HRT_R , tempo medio di residenza idraulico nel reattore, [giorni];
 HRT_S , tempo medio di residenza idraulico nel sistema, [giorni];
 HRT_{RN} tempo medio di residenza idraulico nominale nel reattore, [giorni];

HRT_{RE}	tempo medio di residenza idraulico effettivo nel reattore, giorni
V_R ,	volume del reattore, [m ³];
V_S ,	volume del sistema, [m ³];
Q ,	portata al reattore, [m ³ giorno ⁻¹];
Q_R ,	portata di ricircolo al reattore, [m ³ giorno ⁻¹].

Nel caso invece del tempo di residenza dei solidi nel reattore avremo due scritture possibili, dal momento che, come detto, lo spurgo può avvenire dal flusso di ricircolo

$$SRT = \frac{V * X}{W} = \frac{V * X}{Q_w * X_r + Q * S_e}$$

o direttamente dal reattore:

$$SRT = \frac{V * X}{W} = \frac{V * X}{Q_w * X + Q * S_e}$$

dove: SRT , tempo medio di residenza dei fanghi, [giorni];
 V , volume del reattore, [m³];
 X , concentrazione dei solidi volatili all'interno del reattore, [kgTVS m⁻³];
 W , portata di sostanza volatile estratta dal reattore, [kgTVS giorno⁻¹];
 Q_w , portata di spurgo, [m³ giorno⁻¹];
 X_r , concentrazione della biomassa nel ricircolo, [kgTVS m⁻³];
 Q_w , portata di spurgo dal reattore, [m³ giorno⁻¹];
 Q , portata al reattore, [m³ giorno⁻¹];
 X_e , concentrazione di biomassa nell'effluente, [kgTVS m⁻³].

La concentrazione di microrganismi X nel reattore è data dalla seguente equazione:

$$X = \frac{SRT}{HRT} \frac{Y(S_0 - S)}{(1 + k_d SRT)}$$

dove: Y , coefficiente di crescita massima, [mg_{biomassaformata} mg_{substratoconsumato}⁻¹];
 S_0 , concentrazione del substrato nell'influenza, [mg l⁻¹];
 S , concentrazione del substrato nell'effluente, [mg l⁻¹];
 k_d , coefficiente di decadimento endogeno, [tempo⁻¹].

Stilando il bilancio di massa, la concentrazione di substrato nell'effluente risulta uguale a:

$$S = \frac{K_s}{SRT} \frac{(1 + SRT k_d)}{(Yk - k_d) - 1}$$

dove: k , velocità massima di utilizzo del substrato per unità di biomassa;

E' da notare che quest'ultima equazione risulta uguale a quella ottenuta per un CSTR senza ricircolo.

1.5.2.3 Processo continuo in reattore con flusso a pistone

In questo tipo di processi una delle dimensioni del reattore è generalmente maggiore dell'altra: si potranno quindi avere reattori sviluppati lungo l'asse orizzontale o lungo quello verticale.

La figura 1.10 riporta una schematica rappresentazione del processo.

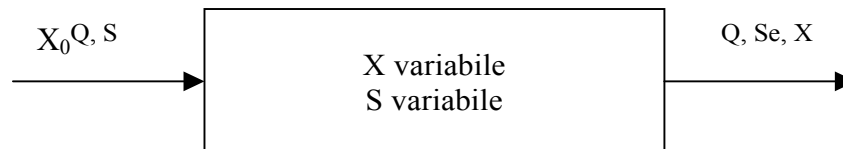


Figura 1.10. Reattore con flusso a pistone

Il processo ideale prevede una alimentazione (con flusso continuo o semi-continuo) da un lato del reattore con successivo avanzamento lungo uno degli assi del reattore verso l'uscita, senza subire mescolamenti lungo questa direzione; l'unico mescolamento possibile è quello in direzione ortogonale rispetto all'asse di avanzamento del substrato. Il tempo di residenza di ogni elemento di liquido corrisponde effettivamente al tempo di residenza idraulico e la concentrazione dei composti lungo l'asse di avanzamento sarà quindi variabile. L'effettivo esercizio di una tale configurazione è possibile solamente se si ammette la presenza di biomassa nel flusso influente, cioè che sia $X_0 \neq 0$. Diversamente sarà necessario il ricircolo della biomassa. E' questa seconda soluzione che in genere viene utilizzata nelle applicazioni reali.

1.5.2.4 Processo continuo con ricircolo in reattore con flusso a pistone

Questo schema di processo viene particolarmente utilizzato nel caso si trattino substrati caratterizzati da un elevato contenuto in sostanza solida dal momento che, in questo modo, si superano le difficoltà legate ad una corretta miscelazione.

In questo caso, in analogia con i processi CSTR, è prevista la separazione solido/liquido dell'effluente: la parte solida verrà parzialmente o totalmente ricircolata all'interno del reattore così da poter disporre di un efficace inoculo e controllare la concentrazione della biomassa attiva all'interno del reattore.

Può essere previsto il ricircolo dell'effluente senza ricorrere ad alcuna separazione (fig.1.11b).

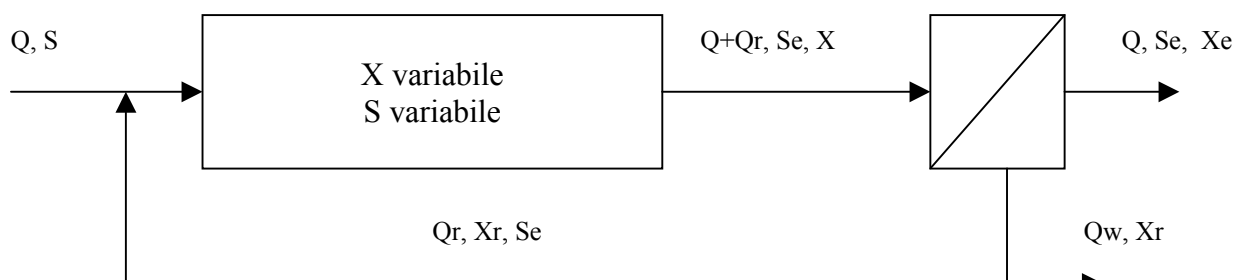


Figura 1.11a. Reattore con flusso a pistone con ricircolo dopo separazione solido/liquido dei fanghi

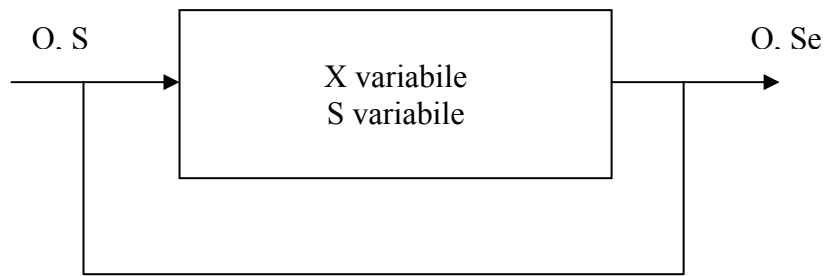


Figura 1.11b. Reattore con flusso a pistone con ricircolo dei fanghi

Un modello per descrivere il reattore con flusso a pistone risulta complesso; è possibile tuttavia effettuare due assunzioni:

1. La concentrazione dei microrganismi nell'influente al reattore è approssimativamente uguale a quella presente nell'effluente dal reattore. Questa assunzione si può applicare se $SRT/HRT > 5$.
2. La velocità di utilizzo del substrato segue l'espressione:

$$r_{su} = -\frac{kSX}{k_s + S}$$

dove: r_{su} , velocità di utilizzo del substrato, [massa volume⁻¹·tempo⁻¹];
 S , concentrazione di substrato influente, [massa volume⁻¹];
 k , massima velocità di utilizzo del substrato per unità di massa di microrganismi, [tempo⁻¹];
 X , concentrazione di biomassa nel reattore; [massa volume⁻¹];
 k_s , coefficiente di semisaturazione, corrispondente alla concentrazione di substrato S alla quale la velocità di utilizzo del substrato per unità di massa di microrganismi è pari alla metà della velocità massima, [massa volume⁻¹];

Integrando la

$$1/SRT \cong Yk - k_d$$

rispetto al tempo di ritenzione del substrato nel reattore e semplificando si ottiene la seguente espressione:

$$\frac{1}{SRT} = \frac{Yk(S_o - S)}{(S_o - S) + (1 + \alpha)K_s \ln(S_i / S)} - k_d$$

- dove: SRT, è il tempo di residenza dei solidi nel reattore, [tempo];
 S_o , concentrazione di substrato nell'influente, [massa volume⁻¹];
 S , concentrazione di substrato nell'effluente, [massa volume⁻¹];
 S_i , concentrazione di substrato nell'influente dopo diluizione con il ricircolo, [massa volume⁻¹];
 Y , coefficiente di rendimento di crescita, [massa_{microorganismi} / massa_{substrato}];
 k_d , coefficiente di decadimento dei microrganismi, [tempo⁻¹];
 K_s , coefficiente di semisaturazione, corrispondente alla concentrazione di substrato S alla quale la velocità di utilizzo del substrato per unità di massa di microrganismi è pari alla metà della velocità massima, [massa volume⁻¹];
 k , massima velocità di utilizzo del substrato per unità di massa di microrganismi, [tempo⁻¹];
 α rapporto di ricircolo.

L'espressione analitica risulta molto simile a quella applicata a reattori completamente miscelati con o senza ricircolo. La principale differenza tra le due equazioni consiste nel fatto che il termine SRT è funzione della concentrazione di substrato presente nell'influente.

1.5.2.5 Processo continuo a fasi separate

Come già riportato, le condizioni ottimali di crescita per i batteri idrolitici/acidificanti e per quelli metanigeni sono differenti quindi la separazione delle fasi in reattori distinti appare una soluzione ideale per incrementare le rese dei due processi. Lo schema complessivo di processo prevede una prima fase, quella di idrolisi ed acidificazione, che avviene in reattori di dimensioni più ridotte, dal momento che i tempi di ritenzione possono essere bassi (anche alcune ore) seguita poi da una seconda fase, in reattori di dimensioni maggiori, in cui si ha la metanogenesi. Ciò permette di associare il tempo di residenza nel reattore alle diverse cinetiche dei ceppi microbici connessi alle due diverse fasi del processo di digestione.

I due reattori possono essere del tipo completamente miscelato o con flusso a pistone o un sistema ibrido.

I criteri di esercizio e dimensionamento ed i relativi parametri sono gli stessi già visti e sarà quindi identica la trattazione con i due reattori in cascata, con l'accortezza di considerare lo scarico del primo come l'alimentazione del secondo.

1.5.3 Processo discontinuo

In questo caso il processo viene gestito in maniera cosiddetta "batch"; si avrà, cioè, l'alimentazione del reattore con il substrato ed un inoculo ed il conseguente avanzamento del processo fino ad esaurimento del substrato.

Mentre in reattori di tipo CSTR il processo viene operato in un punto stabile della curva di crescita della coltura, nel caso di reattori batch si sfrutta tutta la curva di crescita, dall'inizio alla fine.

In reattori di questo tipo il tempo di permanenza è definito come il rapporto tra la variazione di concentrazione del substrato e la velocità di reazione;

analiticamente:

$$HRT = - \frac{C - C_0}{r_c}$$

dove

HRT, tempo medio di residenza idraulico, [giorni];

C, concentrazione di substrato dopo un intervallo di tempo t, [kg m⁻³];

C₀, concentrazione iniziale di substrato, [kg m⁻³];

r_c, velocità di reazione di utilizzo del substrato C, [kg m⁻³giorno⁻¹].