

▶ LA FABBRICA DELLA BIOENERGIA



Bio-idrogeno e reflui agroindustriali

Aronne Teli

Francesca Malpei, Elena Ficara

Cremona, 4 febbraio 2014



1. Premessa

- Idrogeno
- BioH₂ e *dark fermentation*
- Substrati di interesse
- Il progetto di ricerca ECO-SI

2. Obiettivi specifici dell'attività di ricerca e metodologia

3. Materiali e metodi

4. Risultati sperimentali

5. Prospettive future



L'idrogeno è considerato una delle possibili alternative per una transizione verso **vettori energetici** "puliti", considerando tali solo quelli che riducono le emissioni lungo tutta la filiera, è possibile ridurre sia l'inquinamento locale (es. NO_x, SO_x, particolato, ...) che quello globale (es. emissioni di CO₂).

Molecola		H ₂	CH ₄
Peso molecolare	<i>g/mol</i>	2.016	16.043
Temperatura critica	°C	-240	-82.7
Pressione critica	<i>bar</i>	12.98	45.96
Calore latente di evaporazione (1 atm)	<i>kJ/kg</i>	454.3	510
Densità gas (1 atm, 15°C)	<i>kg/m³</i>	0.085	0.68
Densità liquido (1 atm, ebollizione)	<i>kg/m³</i>	70.98	422.62
Potere calorifico (LHV)	<i>MJ/kg</i>	120.0	50.0
Limite di infiammabilità in aria (1 bar, 20°C)	% _{vol}	4.0 ÷ 75.0	5.0 ÷ 15.0
Indice di Wobbe	<i>MJ/Nm³</i>	40 ÷ 48	48 ÷ 53



Impiego di H₂ vettore energetico:

- non tossico
- la sua combustione non produce CO₂
- Basso potere calorifico (3 kWh/mc contro 9.97 del CH₄)
- Complessità del trasporto e dello stoccaggio (basso LEL, bassa ignition energy)



Impiego di H₂ vettore energetico:

- non tossico
- la sua combustione non produce CO₂
- Basso potere calorifico (3 kWh/mc contro 9.97 del CH₄)
- Complessità del trasporto e dello stoccaggio (basso LEL, bassa ignition energy)

Produzione di idrogeno (metodi termici/elettrolitici/fotolitici)

Thermal Processes

- Distributed Natural Gas Reforming
- Bio-Derived Liquids Reforming
- Coal and Biomass Gasification
- Thermochemical Production

Electrolytic Processes

- Water Electrolysis

Photolytic Processes

- Photoelectrochemical Hydrogen Production



Produzione di idrogeno per via biologica (bioH₂)

- **Direct bio-photolysis** $\text{H}_2\text{O} + \text{luce} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{H}_2 + \text{O}_2$
micro-algae



Produzione di idrogeno per via biologica (bioH₂)

- **Direct bio-photolysis** $\text{H}_2\text{O} + \text{luce} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{H}_2 + \text{O}_2$
micro-algae
- **Indirect bio-photolysis** $\text{H}_2\text{O} + \text{luce} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{H}_2 + \text{O}_2$
micro-algae, cyanobacteria



Produzione di idrogeno per via biologica (bioH₂)

- **Direct bio-photolysis** $\text{H}_2\text{O} + \text{luce} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{H}_2 + \text{O}_2$
micro-algae
- **Indirect bio-photolysis** $\text{H}_2\text{O} + \text{luce} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{H}_2 + \text{O}_2$
micro-algae, cyanobacteria
- **Photo-fermentation (PF)** $\text{Acidi organici}^* + \text{H}_2\text{O} + \text{luce} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}_2$
micro-algae, purple-bacteria
* acetato, butirrato, lattato, ...



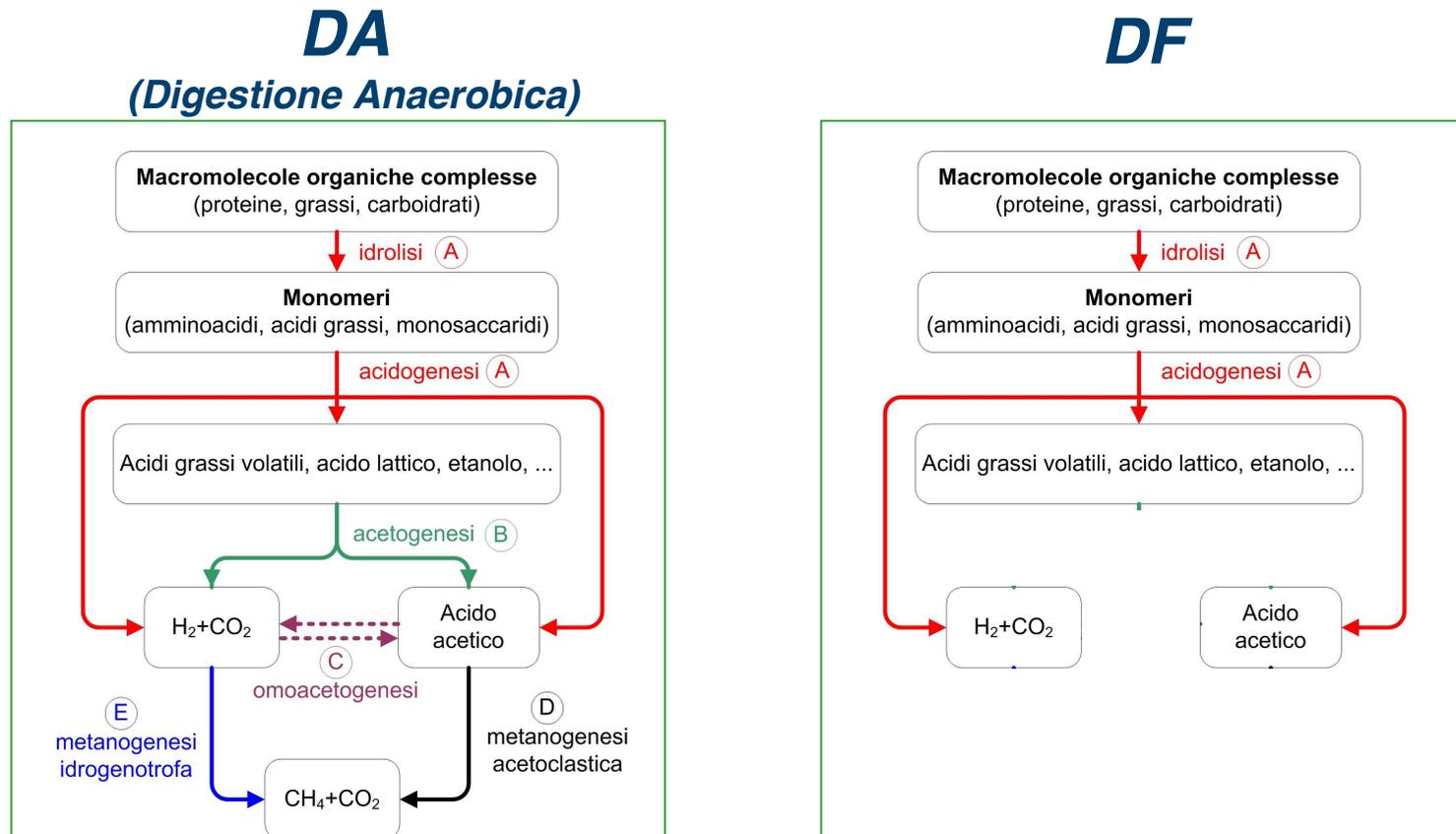
Produzione di idrogeno per via biologica (bioH₂)

- **Direct bio-photolysis** $\text{H}_2\text{O} + \text{luce} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{H}_2 + \text{O}_2$
micro-algae
- **Indirect bio-photolysis** $\text{H}_2\text{O} + \text{luce} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{H}_2 + \text{O}_2$
micro-algae, cyanobacteria
- **Photo-fermentation (PF)** $\text{Acidi organici}^* + \text{H}_2\text{O} + \text{luce} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}_2$
micro-algae, purple-bacteria
* acetato, butirrato, lattato, ...
- **Dark fermentation (DF)** $\text{carboidrati} + \text{H}_2\text{O} + \text{calore} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}_2 + \text{VFA}$
Fermentative bacteria



DARK FERMENTATION

Processo di produzione di H₂ (+CO₂+VFA) che comporta la fermentazione di substrati organici (zuccheri in particolare) per via biochimica





Inibizione consumatori di H₂

1) **Utilizzo di colture pure** o **pre-trattamento di colture miste da DA**

obiettivo: inibizione biomassa metanigena

metodi: trattamento termico, acido, trattamento basico, chimico e termico ...

principio: sfruttare la sporulazione dei microrganismi **A**



Inibizione consumatori di H₂

1) **Utilizzo di colture pure** o **pre-trattamento di colture miste da DA**

obiettivo: inibizione biomassa metanigena

metodi: trattamento termico, acido, trattamento basico, chimico e termico ...

principio: sfruttare la sporulazione dei microrganismi **A**

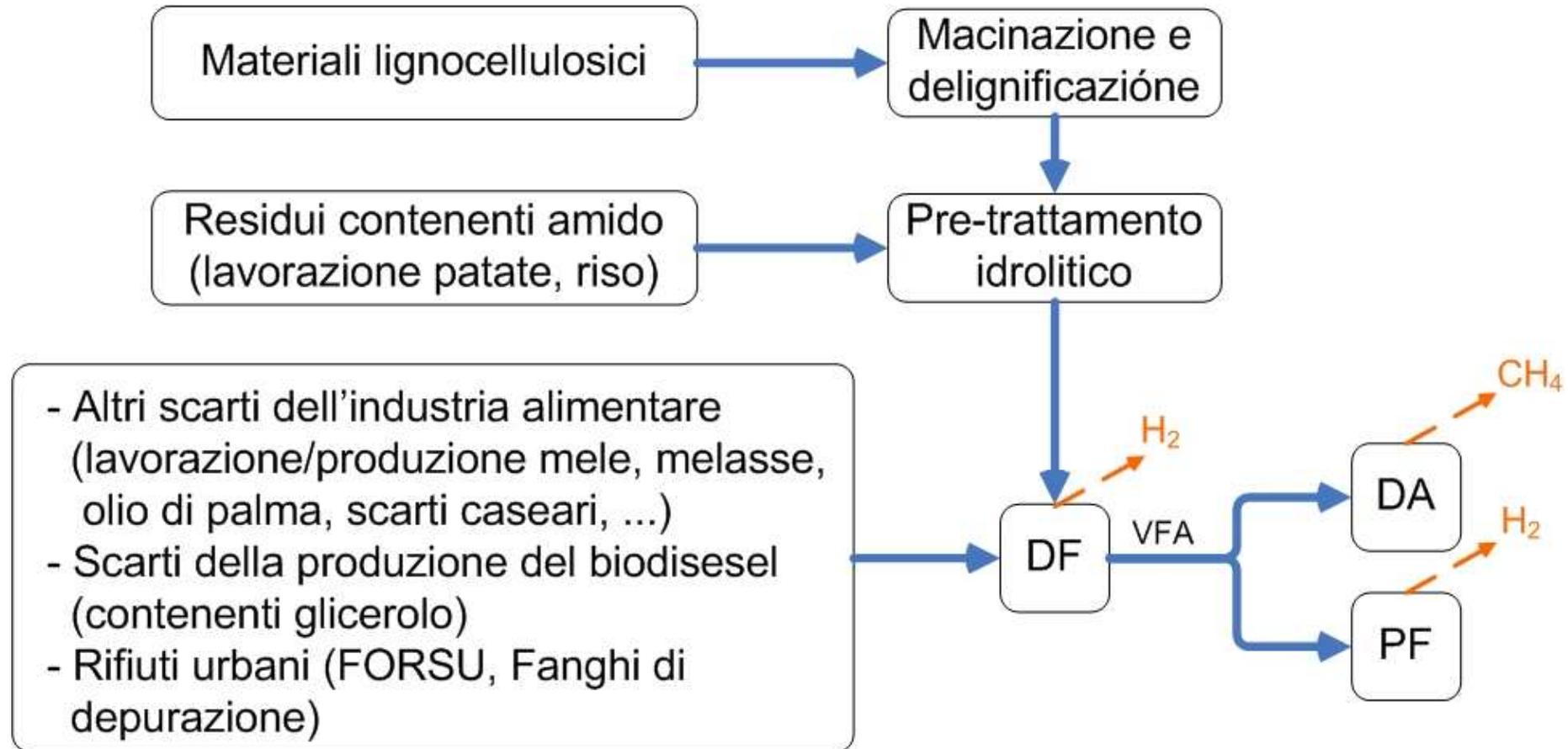
2) **Condizioni operative che favoriscono** **A**

pH = 5-6

SRT bassi (< 2 d)



Substrati di interesse → substrati ricchi di carboidrati





1c. Descrizione del progetto di ricerca

17

L'attività di ricerca si colloca in un più ampio progetto di ricerca, finanziato da **Regione Lombardia – MIUR**:

ENERGIA E COMPONENTI DI PREGIO DA SIERO DI LATTE (ECO-SI)

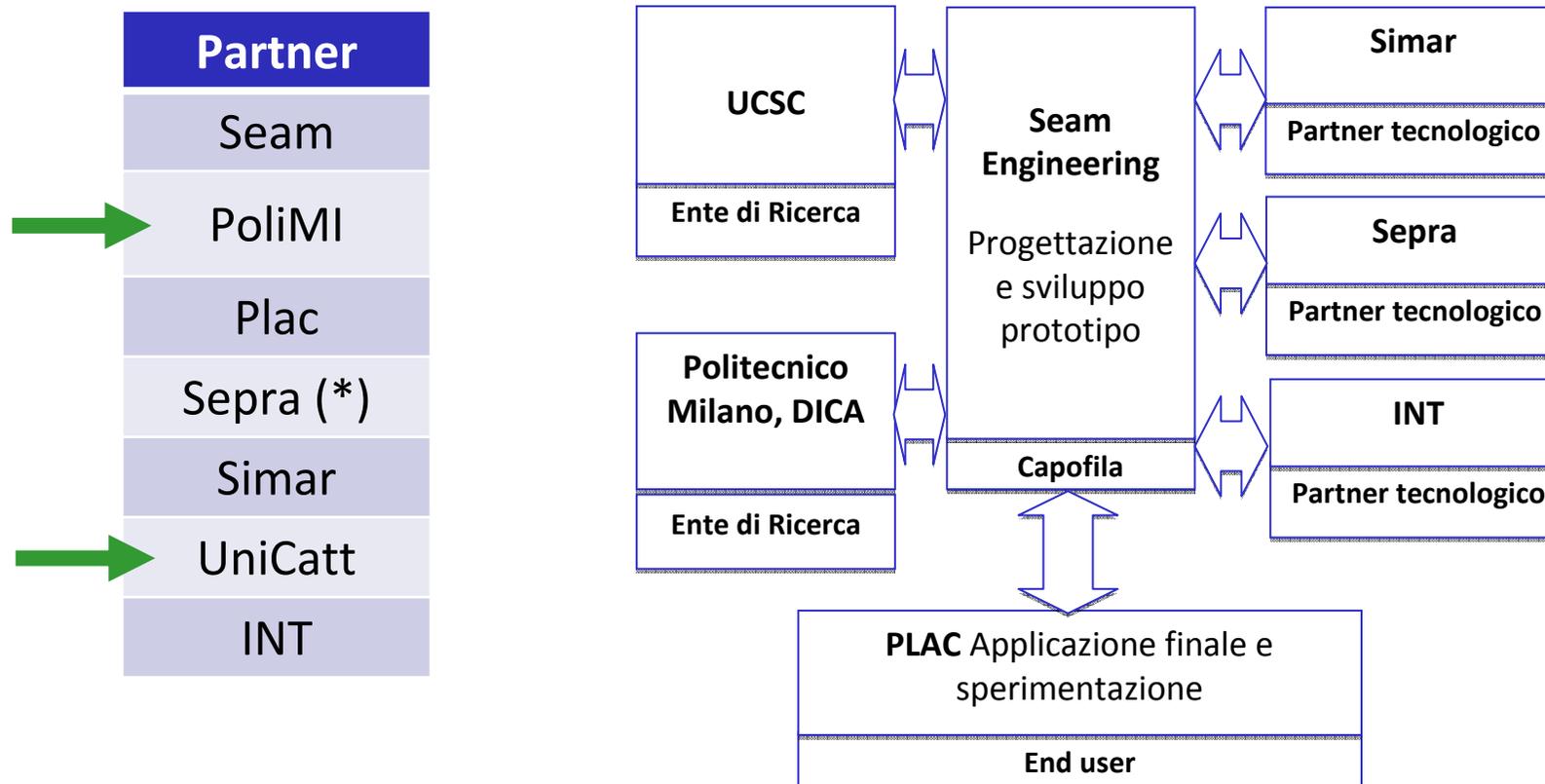


1c. Descrizione del progetto di ricerca

18

L'attività di ricerca si colloca in un più ampio progetto di ricerca, finanziato da **Regione Lombardia – MIUR**:

ENERGIA E COMPONENTI DI PREGIO DA **SIERO DI LATTE (ECO-SI)**





1c. Siero di latte

19



Residuo liquido del latte che si separa dalla cagliata durante il processo di caseificazione

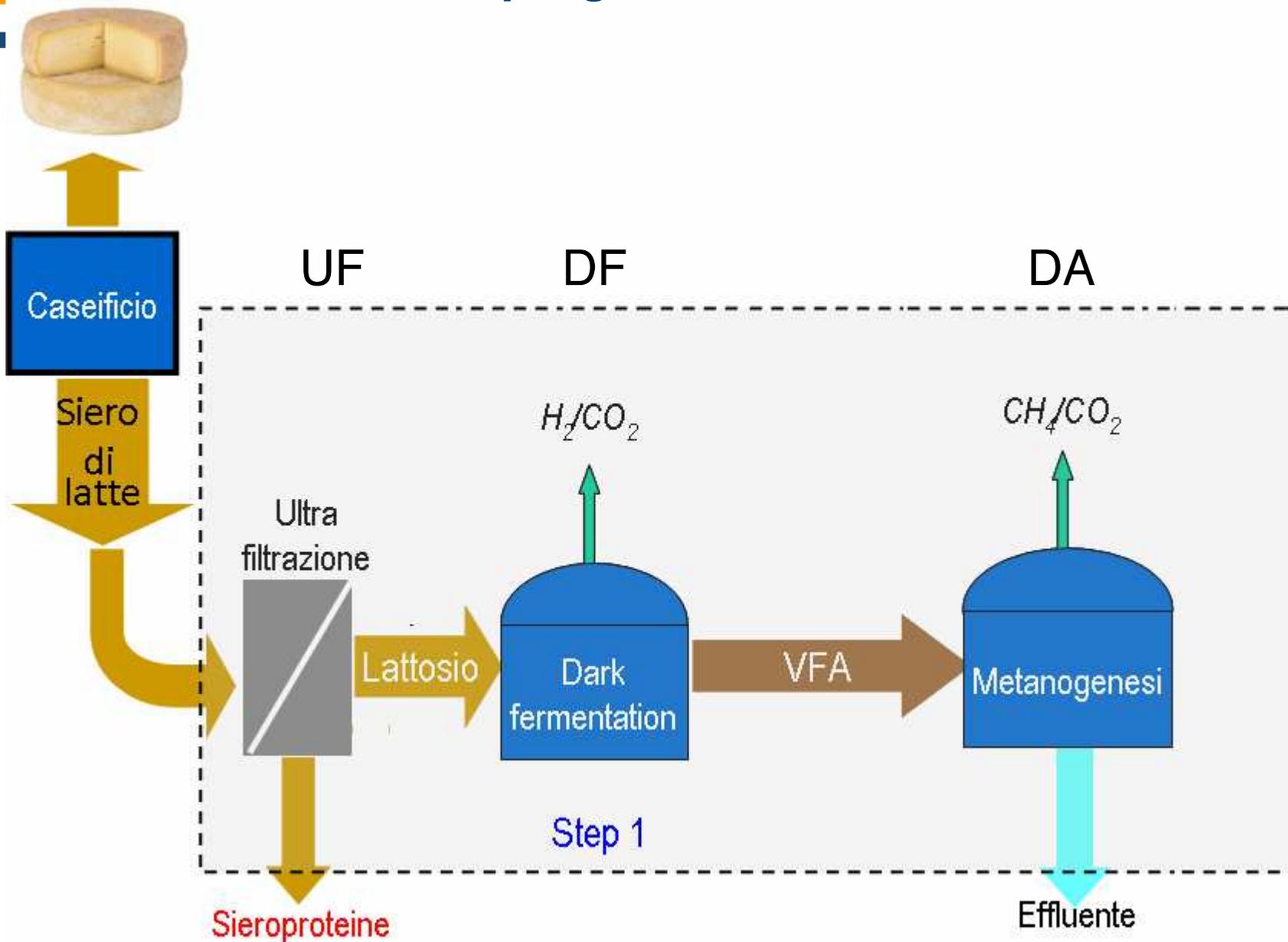
Il siero rappresenta l'85-95% in volume del latte utilizzato.

Produzione nazionale: **6.000.000 t/a. (ANPA 2008)**

Componente	Siero Dolce	Siero Acido
pH	5,9 ÷ 6,3 (≥ 6)	4,3 ÷ 4,6 (< 6)
Solidi Totali (%)	6,3 ÷ 6,5	6,0 ÷ 6,2
Proteine (%sul secco)	11,5 ÷ 13,5	5,3 ÷ 12,1
Grasso (%sul secco)	0,8 ÷ 7,9	< 1
Lattosio (%sul secco)	71,8 ÷ 77,4	67,7 ÷ 80,7
Ceneri (%sul secco)	7,8 ÷ 9,7	13,1 ÷ 14,0
Acido Lattico (%sul secco)	0,7 ÷ 0,78	$\sim 6,4$
Sali minerali (%sul secco)	$\sim 8,5$	$\leq 12,5$



1c. Descrizione del progetto di ricerca

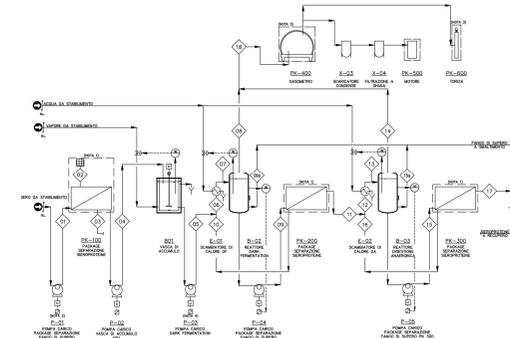




2. Obiettivi e metodologia

21

- Valorizzazione del siero di latte UF mediante i processi biologici di:
 - Dark Fermentation (DF);
 - Dark Fermentation + Digestione Anaerobica (DA)
- Ottimizzazione DF, DF+DA del siero di latte UF massimizzando produzione di H₂





2. Obiettivi e metodologia

22

A – Valutazione *Biochemical Hydrogen Potential*
(*BHP* - prove batch)





2. Obiettivi e metodologia

23

A – Valutazione *Biochemical Hydrogen Potential* (*BHP* - prove batch)



B – MBR DF (scala lab)





2. Obiettivi e metodologia

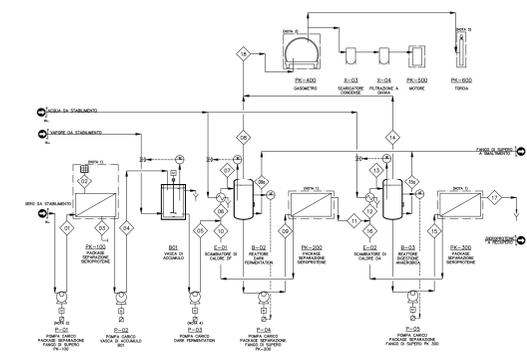
A – Valutazione *Biochemical Hydrogen Potential* (*BHP* - prove batch)

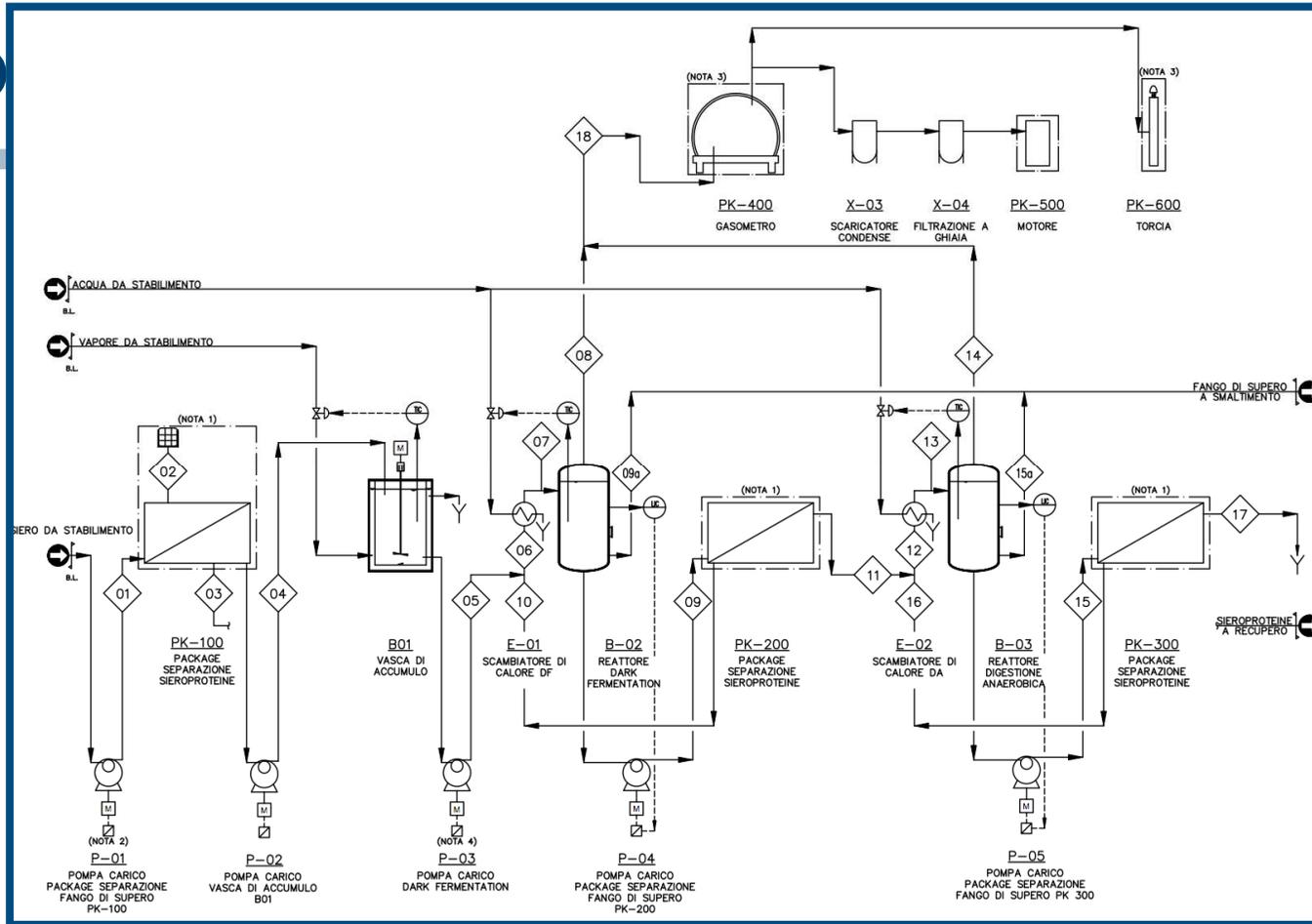


B – MBR DF (scala lab)

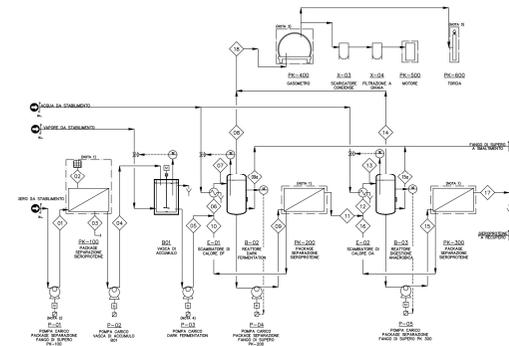


C – MBR DF+DA (scala pilota)





C – MBR DF+DA (scala pilota)





3. Materiali e metodi (fase A)

26

- Preparazione della prova



Soluzione tampone (MES)

Soluzione di macro-nutrienti (OECD, 2006)

Substrato (siero di latte; lattosio)

Inoculo ← fango da digestore di un impianto per reflui urbani

pre-trattamento termico (90°C; 30 minuti)

2-(N-morpholino)ethanesulfonic acid
monohydrate

- Parametri di prova $T = 35 \pm 0.5^\circ\text{C}$

$F/M = 0.3 \div 10 \text{ gCOD gVS}^{-1}$

$MLVS = 2.3 \text{ g VS L}^{-1}$

$\text{pH}_0 = 6.2$

- Strumentazione

Produzione volumetrica off-gas → AMPTS, Bioprocess Controll

Composizione off-gas → MICROGC 3000 A, Agilent Technologies



→ Risultati relativi alla valutazione del BHP

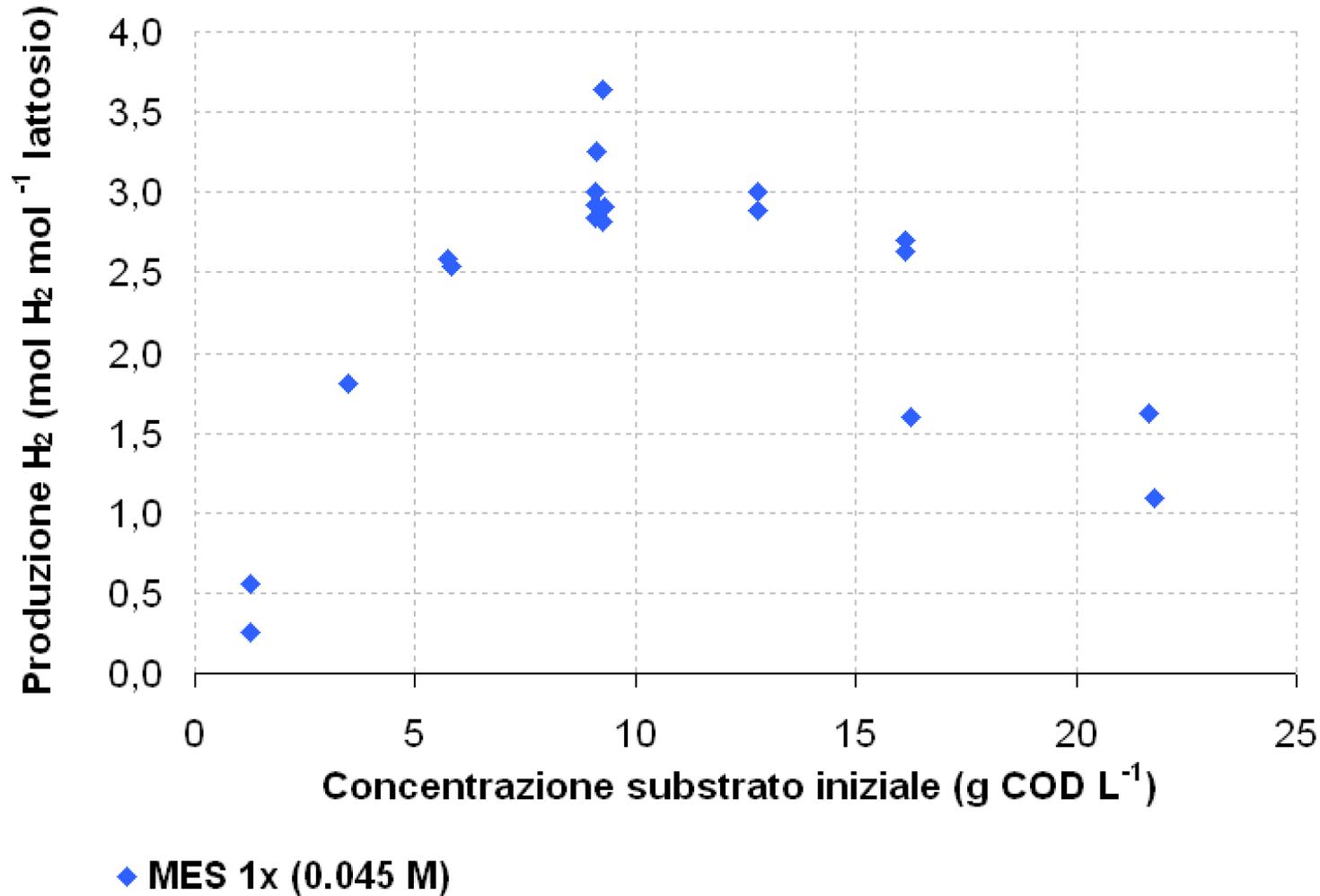
- Confronto tra diverse tipologie di substrato (siero di latte UF vs. lattosio)
- Effetto del COD di inizio prova (COD_0) e della capacità tampone MES (2-(N-morpholino)ethanesulfonic acid monohydrate)
- Effetto dell'inoculo
- Determinazione analitica dei prodotti di reazione solubili al termine della prova



4. Risultati sperimentali (fase A)

28

- COD iniziale e capacità tampone /1

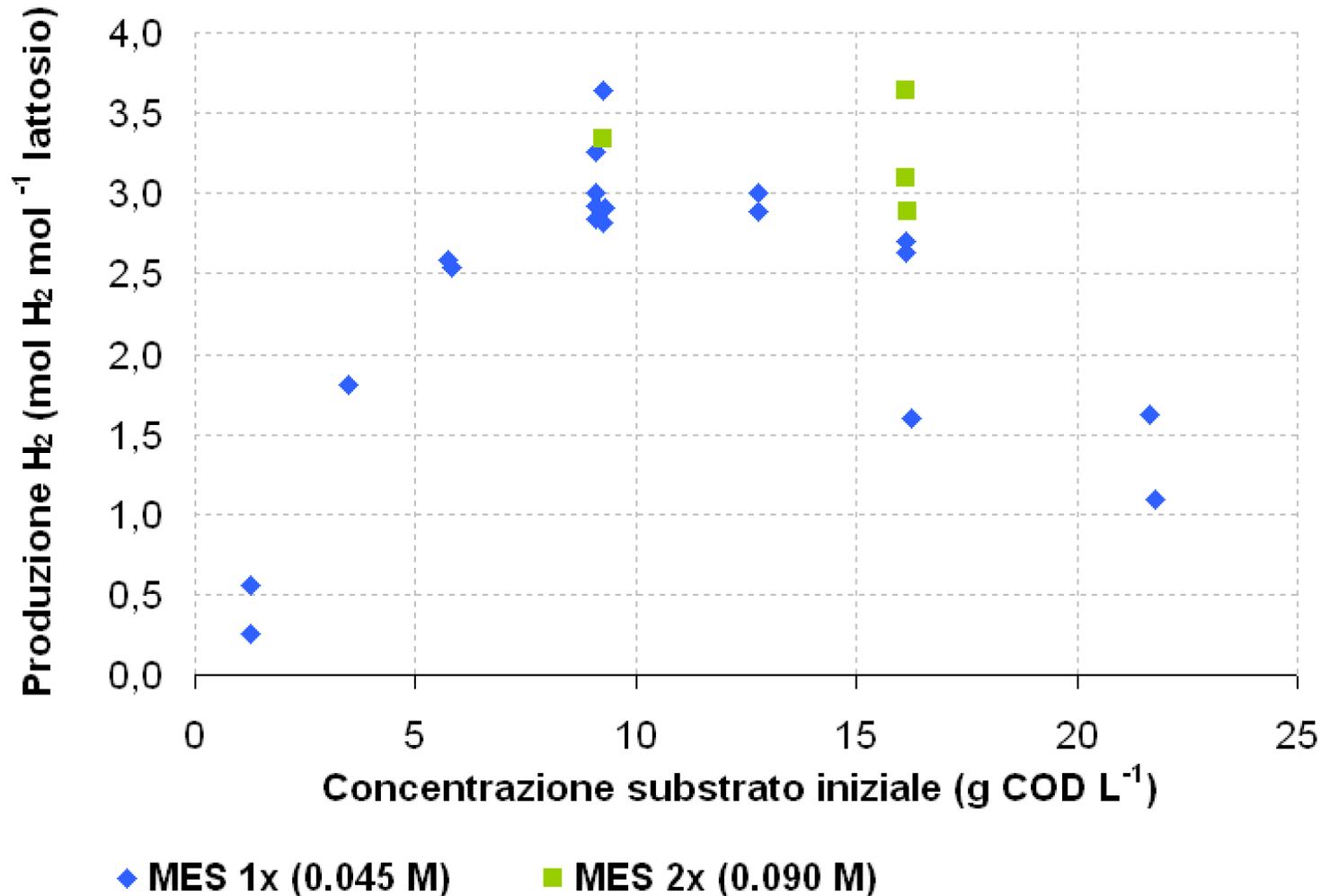




4. Risultati sperimentali (fase A)

29

- COD iniziale e capacità tampone /1

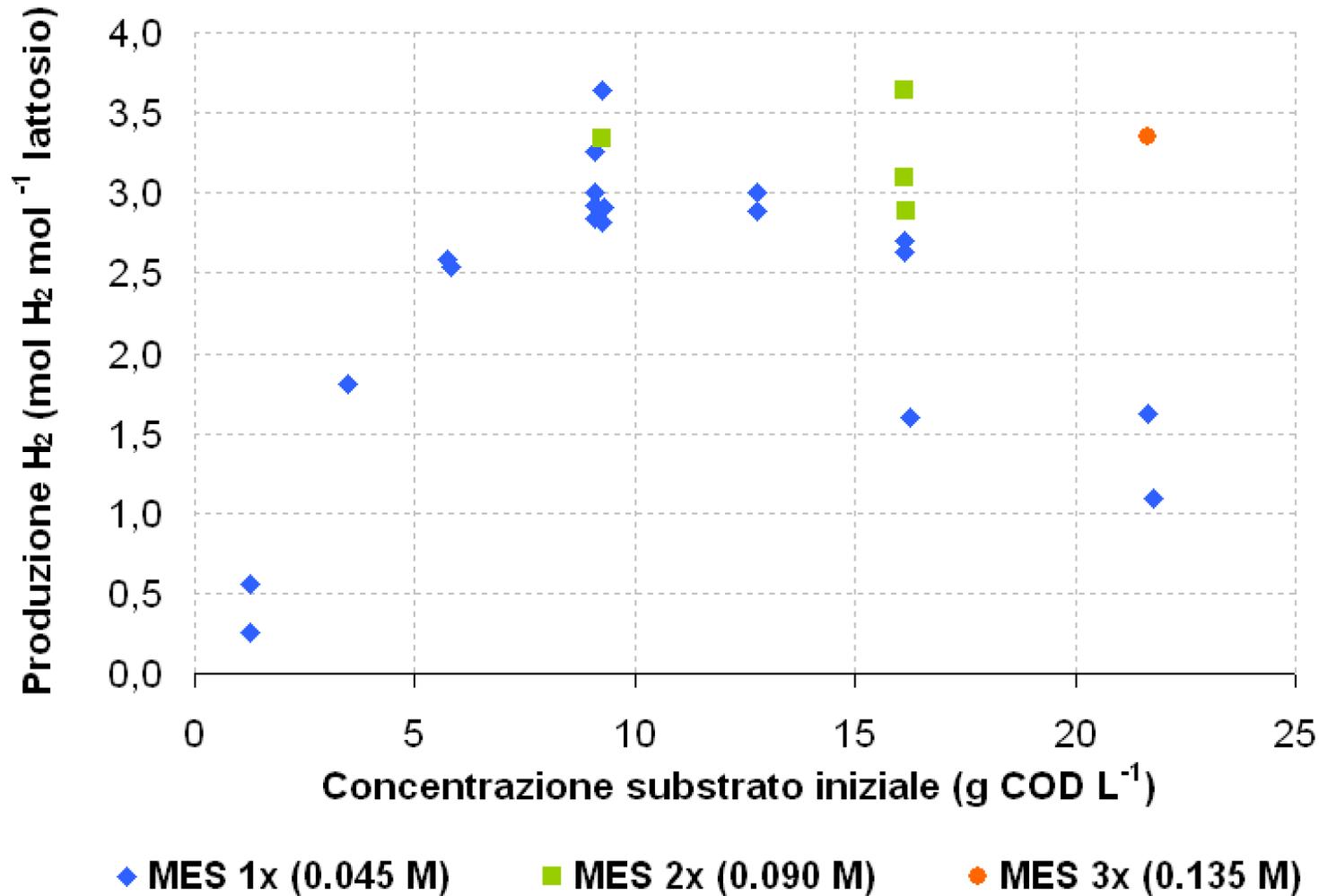




4. Risultati sperimentali (fase A)

30

- COD iniziale e capacità tampone /1

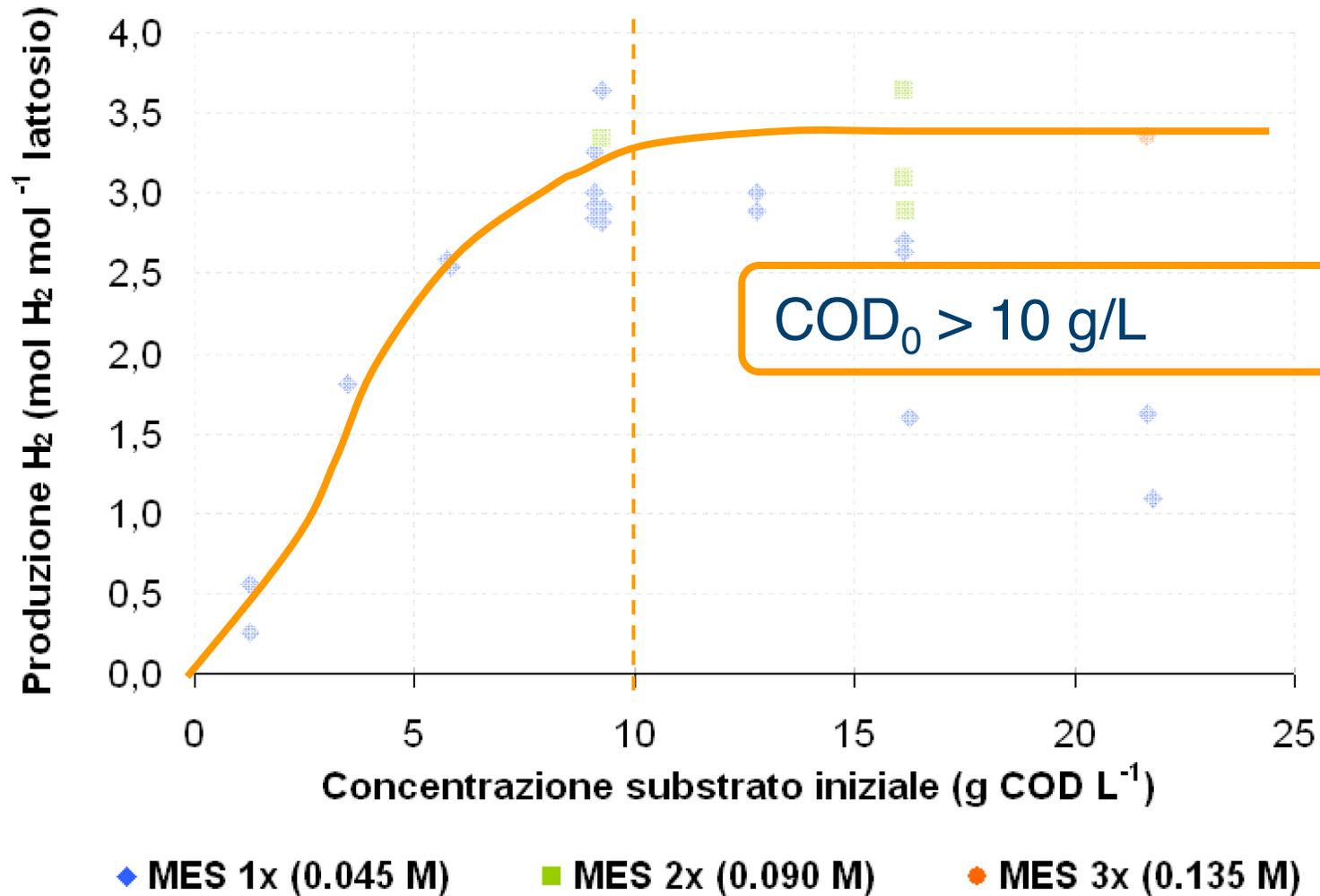




4. Risultati sperimentali (fase A)

31

- COD iniziale e capacità tampone /1

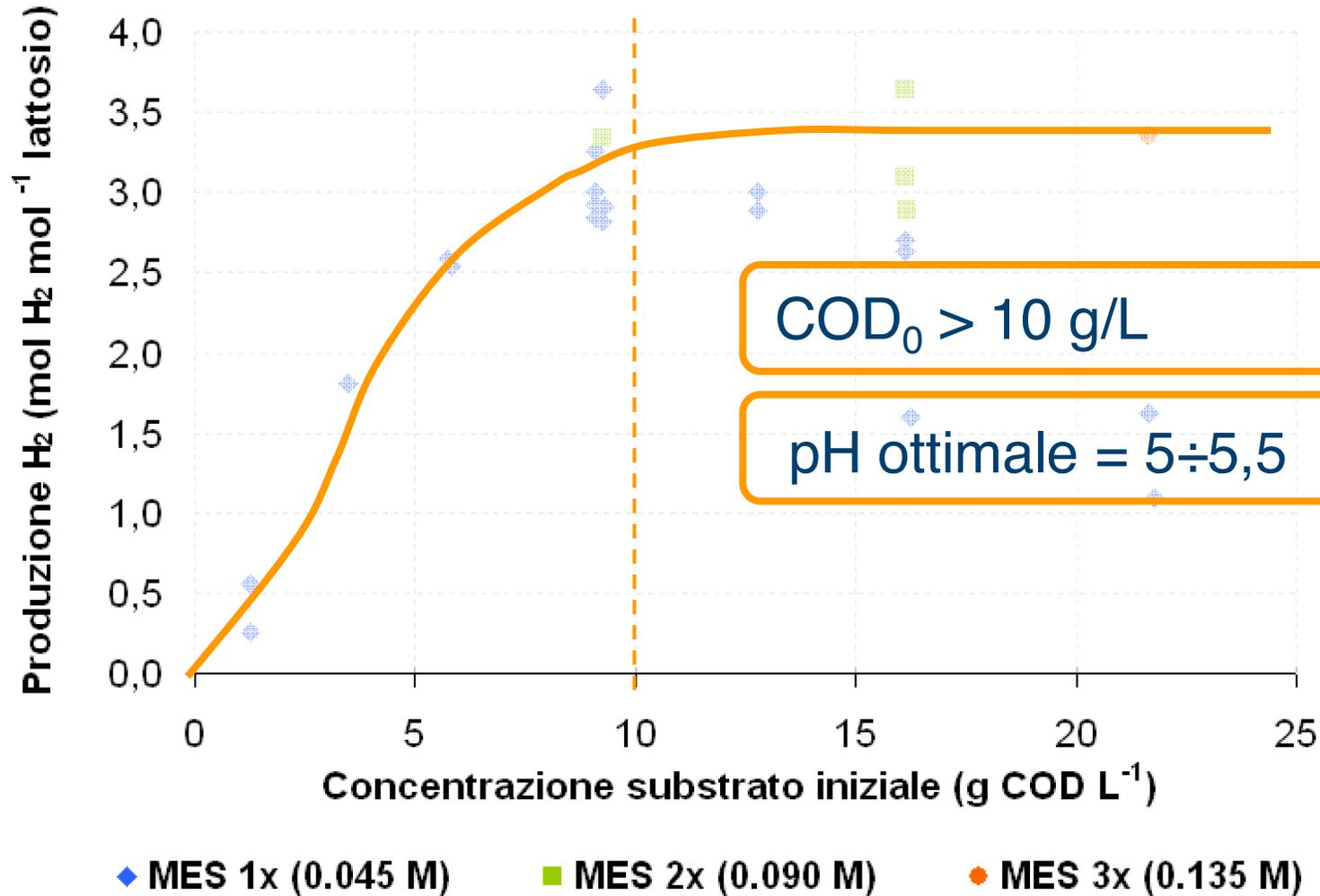




4. Risultati sperimentali (fase A)

32

- COD iniziale e capacità tampone /1





4. Risultati sperimentali (fase A)

33

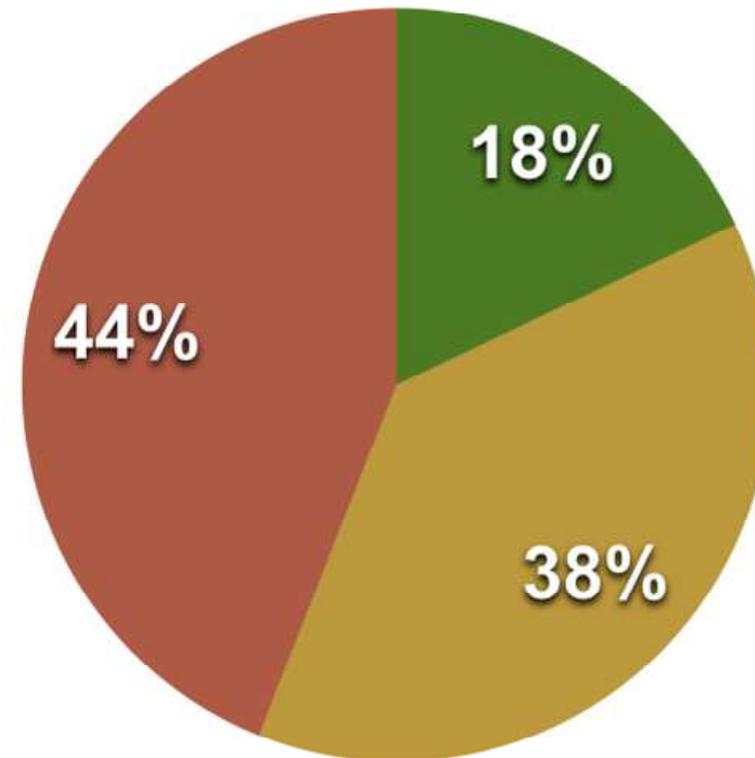
- Prodotti di reazione solubili

COD = ~ 10 gCOD/L

MES 1x

M/L = 2 mol/mol

BHP = 2,7 – 3,6 mol/mol



● Lattosio ● Acido formico ● Acido acetico ● Acido butirrico

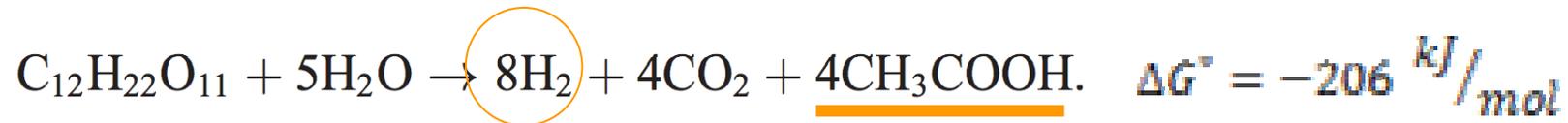


4. Risultati sperimentali (fase A)

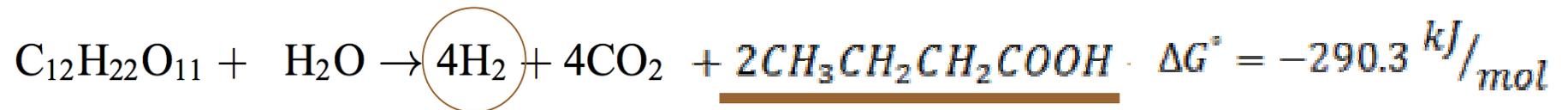
34

- Confronto con la stechiometria di reazione

1) $H_2 + CO_2 +$ acido acetico



2) $H_2 + CO_2 +$ acido butirrico



3) sperimentale

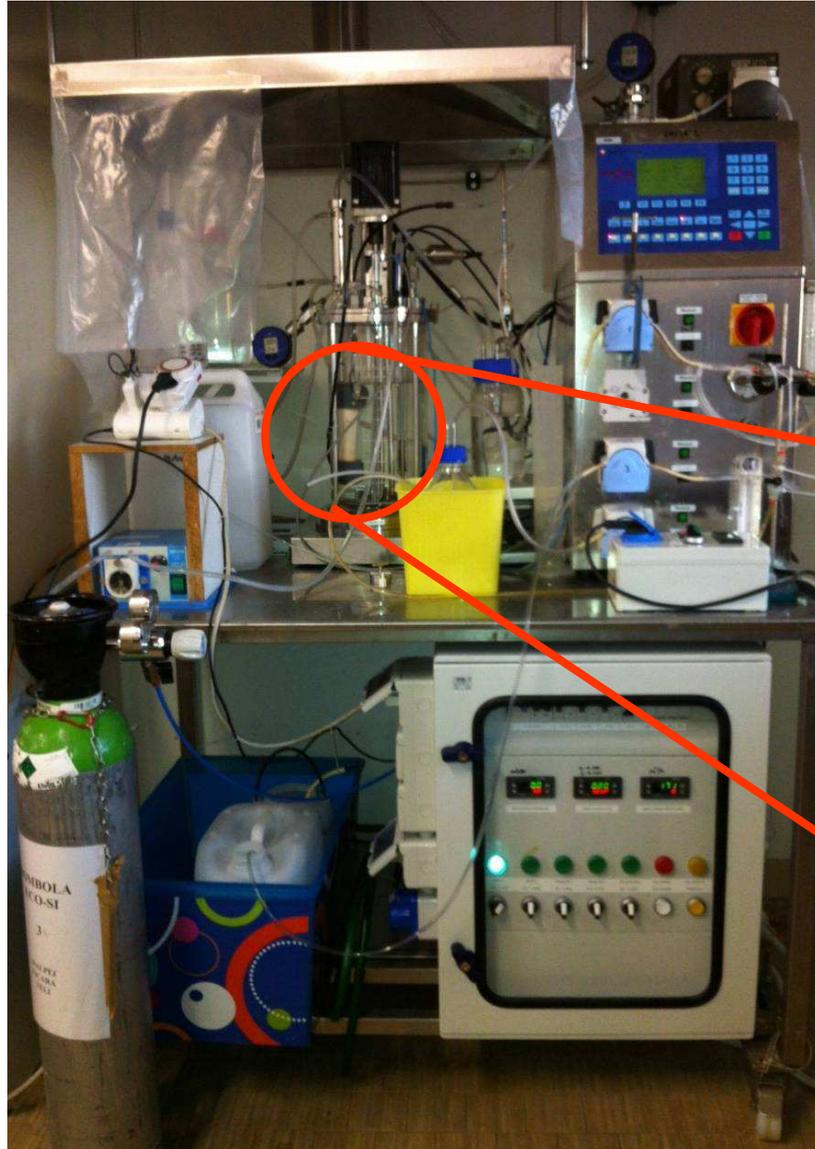
1 mol lattosio \rightarrow 2.7–3.6 mol H_2 (formic acid +
acetic acid +
butyric acid +
 CO_2)

batch test



5. Avvio fase B

35



Avvio del pilota MBR lab in data
13-01-2014

GE lab-scale hollow
fibers module
(0.01 m² - 0.04 μm)





6. Attività di ricerca in programma

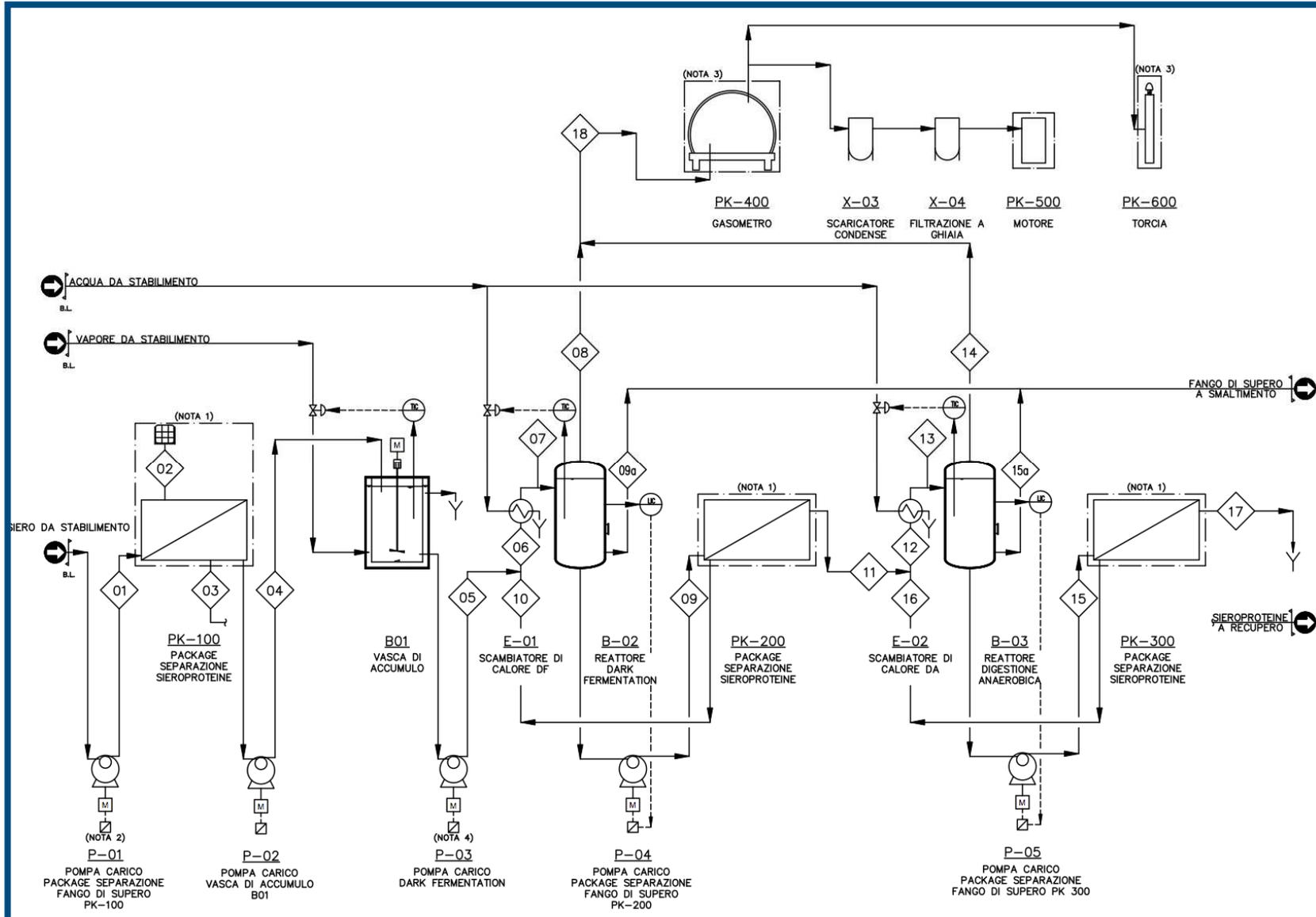
36

- **prove *batch*:**
studio delle vie metaboliche di produzione di H₂
(test con **lattosio**)
- **impianto MBR DF lab:**
ottimizzazione dei parametri operativi (test con **siero UF**)
- **impianto MBR DF+DA pilota:**
realizzazione impianto ed avvio della sperimentazione
(fase C) presso latteria PLAC (**siero UF**)



6. Attività di ricerca in programma

37





**Grazie per
l'attenzione**