

POLITECNICO DI TORINO

CORSO DI LAUREA MAGISTRALE IN INGEGNERIA PER L'AMBIENTE E IL  
TERRITORIO



TESI MAGISTRALE

Digestione anaerobica del fango di supero  
in regime termofilo

Relatori: Prof.ssa Barbara Ruffino  
Prof.ssa Mariachiara Zanetti  
Ing. Giuseppe Campo

Candidata: Gaia Gentilucci

Anno Accademico  
2019/2020



# Sommario

<b>1</b>	<b>INTRODUZIONE .....</b>	<b>5</b>
<b>2</b>	<b>LA DIGESTIONE ANAEROBICA .....</b>	<b>7</b>
2.1	DESCRIZIONE DEL PROCESSO DI DIGESTIONE ANAEROBICA.....	7
2.2	PARAMETRI INCIDENTI SULLA DIGESTIONE ANAEROBICA.....	9
2.2.1	<i>CONTENUTO DI SOLIDI TOTALI .....</i>	<i>10</i>
2.2.2	<i>TEMPERATURA.....</i>	<i>10</i>
2.2.3	<i>TEMPO DI RESIDENZA IDRAULICO (HRT).....</i>	<i>11</i>
2.2.4	<i>pH E ALCALINITÀ .....</i>	<i>12</i>
2.2.5	<i>RAPPORTO TRA CARBONIO E AZOTO.....</i>	<i>13</i>
2.2.6	<i>MISCELAZIONE .....</i>	<i>14</i>
2.3	PRODUZIONE DI BIOGAS .....	14
2.4	DIGESTATO .....	15
2.5	TIPOLOGIA DIGESTORI ANAEROBICI.....	17
2.5.1	<i>SISTEMI MONOSTADIO E MULTISTADIO.....</i>	<i>17</i>
2.5.2	<i>PROCESSO DI TIPO WET E DRY.....</i>	<i>18</i>
2.6	GLI IMPIANTI WWTP E LE PERFORMANCE DELLA DIGESTIONE ANAERBOBICA DEL FANGO .....	22
2.6.1	<i>LINEA ACQUE .....</i>	<i>23</i>
2.6.2	<i>LINEA FANGHI .....</i>	<i>24</i>
2.6.3	<i>DIGESTIONE ANAEROBICA .....</i>	<i>25</i>
2.7	RUOLO DEI PRETRATTAMENTI SULLA DIGESTIONE ANAEROBICA .....	26
<b>3</b>	<b>DIGESTIONE ANAEROBICA TERMOFILA .....</b>	<b>32</b>
3.1	STATO DELL'ARTE DELLA DIGESTIONE ANAEROBICA TERMOFILA .....	32
3.1.1	<i>CONFIGURAZIONI DELLA DIGESTIONE ANAEROBICA TERMOFILA .....</i>	<i>34</i>
3.1.2	<i>STRATEGIA PER LIMITARE L'EFFETTO INIBITORIO DELL'ACCUMULO DI VFA (Volatil Fatty Acids) DURANTE IL PROCESSO.....</i>	<i>38</i>
3.2	CONFRONTO TRA DIGESTIONE ANAEROBICA TERMOFILA E MESOFILA .....	39
3.2.1	<i>DIGESTIONE MESOFILA VS TERMOFILA: CASI STUDIO .....</i>	<i>43</i>
<b>4</b>	<b>DESCRIZIONE E DISCUSSIONE RISULTATI SPERIMENTAZIONE .....</b>	<b>52</b>
4.1	RISULTATI SPERIMENTAZIONE .....	53
4.1.1	<i>CARATTERISTICHE SUPERO DI ALIMENTO E DIGESTATO .....</i>	<i>53</i>
4.1.2	<i>PRODUZIONE DI BIOGAS.....</i>	<i>58</i>
4.1.3	<i>BILANCIO SNV (SOLIDI NON VOLATILI).....</i>	<i>60</i>
4.1.4	<i>BILANCIO SV (SOLIDI VOLATILI) – EQUAZIONE DI BUSWELL .....</i>	<i>62</i>
4.1.5	<i>PRODUZIONE DI ENERGIA TERMICA .....</i>	<i>64</i>
4.1.6	<i>DIGESTIONE TERMOFILA VS MESOFILA.....</i>	<i>69</i>
<b>5</b>	<b>VALUTAZIONE ECONOMICA .....</b>	<b>71</b>
	<b>CONCLUSIONI .....</b>	<b>74</b>
	<b>APPENDICE .....</b>	<b>75</b>
	<b>RIFERIMENTI.....</b>	<b>77</b>
	<b>RINGRAZIAMENTI .....</b>	<b>81</b>



## 1 INTRODUZIONE

Il trattamento delle acque reflue è un processo per la rimozione dei contaminanti da un'acqua reflua di origine urbana o industriale. Le acque reflue non possono essere reimmesse tal quali, poiché i recapiti finali come il terreno, il mare, i fiumi e i laghi non sono in grado di ricevere una quantità di sostanze inquinanti superiore alla propria capacità auto-depurativa. Il trattamento di depurazione dei liquami consiste in una successione di più fasi, durante le quali vengono rimosse le sostanze indesiderate che vengono concentrate sotto forma di fanghi, dando luogo a un effluente finale di qualità tale da risultare compatibile con la capacità auto-depurativa del corpo recettore prescelto per lo sversamento, senza che questo ne possa subire danni. I fanghi, in base alla sezione dell'impianto che li ha prodotti, possono essere classificati in fanghi primari e fanghi secondari o biologici. I primi rappresentano la porzione di solidi sospesi sedimentabili che sono stati separati dalle acque grezze nei sedimentatori primari. Quelli biologici o WAS (Waste Activated Sludge) sono costituiti, invece, dalle sostanze sedimentate nei decantatori secondari dopo che il liquame è stato sottoposto al ciclo biologico del processo depurativo. Il trattamento del WAS è ritenuto uno dei processi più difficili ed onerosi di un impianto WWTP (Wastewater Treatment Plants) poiché impiega il 40-50% dei costi di capitale e il 50% dei costi operativi dell'impianto (1), (2). La digestione anaerobica è uno dei metodi più comuni adottati per il trattamento e la stabilizzazione dei WAS. Tale processo consente di ridurre la quantità totale dei solidi, di stabilizzare la sostanza organica, di produrre biogas ( $\text{CO}_2$  e  $\text{CH}_4$ , utilizzati per la produzione di energia elettrica e termica), di inattivare e ridurre i patogeni e infine di migliorare la disidratabilità del fango. Uno dei fattori operativi più rilevanti è la temperatura. La digestione anaerobica può essere condotta in tre range di temperatura: in regime psicrofilo ( $<25^\circ\text{C}$ ), mesofilo ( $25^\circ\text{-}45^\circ\text{C}$ ) e termofilo ( $45^\circ\text{-}60^\circ\text{C}$ ). Ad oggi, i sistemi operativi lavorano principalmente in mesofilia; mentre il regime termofilo è ancora in via di sperimentazione.

Il lavoro di ricerca, sviluppato nel presente documento, è stato svolto ai laboratori di Chimica Ambientale e Biologico del Diati al Politecnico di Torino in collaborazione con il centro di ricerca di SMAT S.p.a (Società Metropolitana Acque Torino) e riguarda la digestione anaerobica dei fanghi di depurazione in regime termofilo. Il fango di supero, impiegato nella sperimentazione, proviene dall'impianto centralizzato di Castiglione Torinese, il più grande impianto di trattamento chimico, fisico e biologico presente in Italia. Il fango, dopo essere sottoposto ad ossidazione biologica, viene estratto dal fondo conico delle vasche di sedimentazione secondaria, pre-ispessito e poi trattato all'interno di un digestore pilota di volume pari a 300 litri. Lo scopo della sperimentazione è quello di valutare l'efficienza di tale sistema in termini di produzione di biogas e di auto-sostenibilità termica, e di verificare l'applicabilità su grande scala, tenendo conto delle attuali condizioni operative

dell'impianto. Attualmente, il fango primario e il fango di supero vengono trattati in reattori differenti. Il biogas prodotto viene fatto confluire in un'unica linea e infine sottoposto a bruciatura per la produzione di energia termica che, in base alle necessità, viene sfruttata per riscaldare i fanghi all'ingresso dei digestori. In questo modo, l'energia prodotta in surplus dalla digestione del fango primario viene impiegata per riscaldare il fango di supero dell'altro reattore; ma anche con questa modalità di gestione, il circuito non riesce ad auto-sostenersi. Il trattamento del fango di supero è motivo di grande interesse da parte dei ricercatori perché a differenza di altri (es: fango primario), è caratterizzato da un tasso di degradazione molto basso ed è quindi responsabile di una produzione minore di biogas. La bassa biodegradabilità del fango di supero è dovuta alla sua struttura: è composto da membrane molto resistenti che fungono da barriere all'attività dei batteri anaerobi.

## 2 LA DIGESTIONE ANAEROBICA

### 2.1 DESCRIZIONE DEL PROCESSO DI DIGESTIONE ANAEROBICA

La digestione anaerobica è un processo biologico di fermentazione batterica che si instaura in ambienti privi di ossigeno. Tale processo può instaurarsi in maniera naturale in diversi ambienti: paludi, sedimenti di un corso d'acqua o di un lago, tratto digestivo di ruminanti o di alcune specie di insetti. La principale differenza tra impianti anaerobici finalizzati alla produzione di biogas e sistemi anaerobici presenti in natura, è che nei primi la digestione avviene in maniera controllata. Tuttavia, nei processi di AD controllata la sostanza organica si decompone nella stessa maniera in cui si decompone in natura. I prodotti finali del processo sono il biogas e il digestato. Il biogas è una sorgente di energia rinnovabile che può essere valorizzata energeticamente, ricavando sia calore che energia elettrica. Quest'ultima può essere sfruttata in impianto o venduta all'ente nazionale; il calore viene perlopiù utilizzato per riscaldare il fango in ingresso al digestore alla temperatura richiesta. Il digestato è il residuo solido del processo e può essere sfruttato come fertilizzante.

Il processo di digestione coinvolge due biomasse: una biomassa attiva e un substrato. La biomassa attiva è rappresentata da microrganismi, mentre il substrato è la sostanza organica di cui tali microrganismi si nutrono. Una condizione fondamentale perché il processo si possa instaurare è che l'ambiente sia privo di ossigeno. Se non vi è ossigeno, l'ambiente è di tipo riducente; dunque, il potenziale di ossidoriduzione assume un valore elevato e negativo (ORP = -300mV).

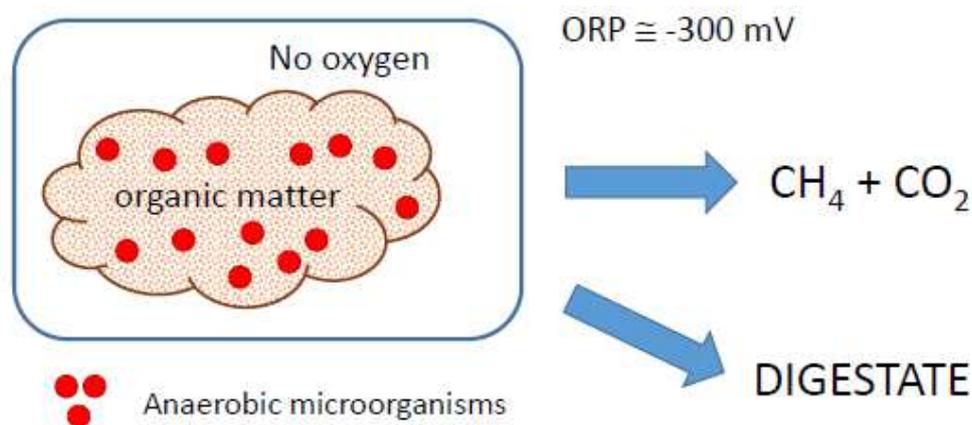


Figura 1: Schema semplificato della digestione anaerobica

La digestione anaerobica è un processo biochimico multistadio in cui le sostanze organiche complesse vengono fermentate dai microrganismi. La degradazione biologica della sostanza organica avviene in condizione di anaerobiosi, cioè in assenza di ossigeno molecolare, come O<sub>2</sub>, o di ossigeno legato ad altri elementi, come nel caso dell'azoto nitrico, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>. Essa coinvolge diversi gruppi microbici

interagenti tra loro: i batteri idrolitici, acidogenici, acetogenici e infine, quelli metanigeni. Questi ultimi occupano soltanto la posizione finale della catena anaerobica.

Il processo può essere suddiviso in quattro stadi (*Figura 2*) in funzione dei ceppi batterici agenti nella catena metabolica. Le varie specie di batteri sono strettamente legate le une con le altre, in quanto i prodotti di degradazione di una fase sono sfruttati come alimento nella fase successiva. Le fasi caratterizzanti il processo di digestione anaerobica sono le seguenti:

1. Idrolisi;
2. Acidogenesi;
3. Acetogenesi;
4. Metanogenesi.

La prima fase consiste nella solubilizzazione<sup>1</sup> di proteine, lipidi, carboidrati e altre sostanze organiche in composti più semplici. Nella fase successiva, l'acidogenesi, i prodotti di idrolisi sono poi convertiti in acidi grassi volatili VFA (volatile fatty acids) e CO<sub>2</sub>. Nella terza fase, si ha la formazione di acido acetico, acido formico, biossido di carbonio ed idrogeno molecolare. Il processo si conclude con la produzione di metano, anidride carbonica e gas presenti in tracce, che rappresentano i prodotti finali della digestione anaerobica. 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.

Nella catena sopra descritta, ci sono due fasi limitanti: l'idrolisi e la metanogenesi. La prima può risultare tale quando il substrato è presente quasi interamente in forma particolata e poco in forma solubile. In questa condizione, i batteri idrolitici devono compiere un lavoro più complesso per sviluppare i prodotti intermedi per i microrganismi delle fasi successive. La fase di metanogenesi, invece, è fortemente influenzata dalle condizioni di esercizio. Nello specifico, il processo deve avvenire in un ambiente completamente anaerobico poiché la presenza di ossigeno ostacola l'attività dei batteri metanigeni. Inoltre, questi ultimi sono molto sensibili al pH: un accumulo di acidi grassi nelle fasi intermedie produrrebbe un'acidificazione e una conseguente inibizione del processo. È necessario dunque eseguire un attento monitoraggio per evitare che l'accumulo di prodotti intermedi comprometta l'efficacia del processo.

---

<sup>1</sup> Il substrato è una sostanza costituita da particelle solide e i microrganismi che partecipano alle prime fasi del processo di digestione anaerobica non sono capaci di utilizzare tale sostanza se essa è presente in forma particolata. Dunque, deve essere portata in forma solubile e il processo di idrolisi ha questa finalità.

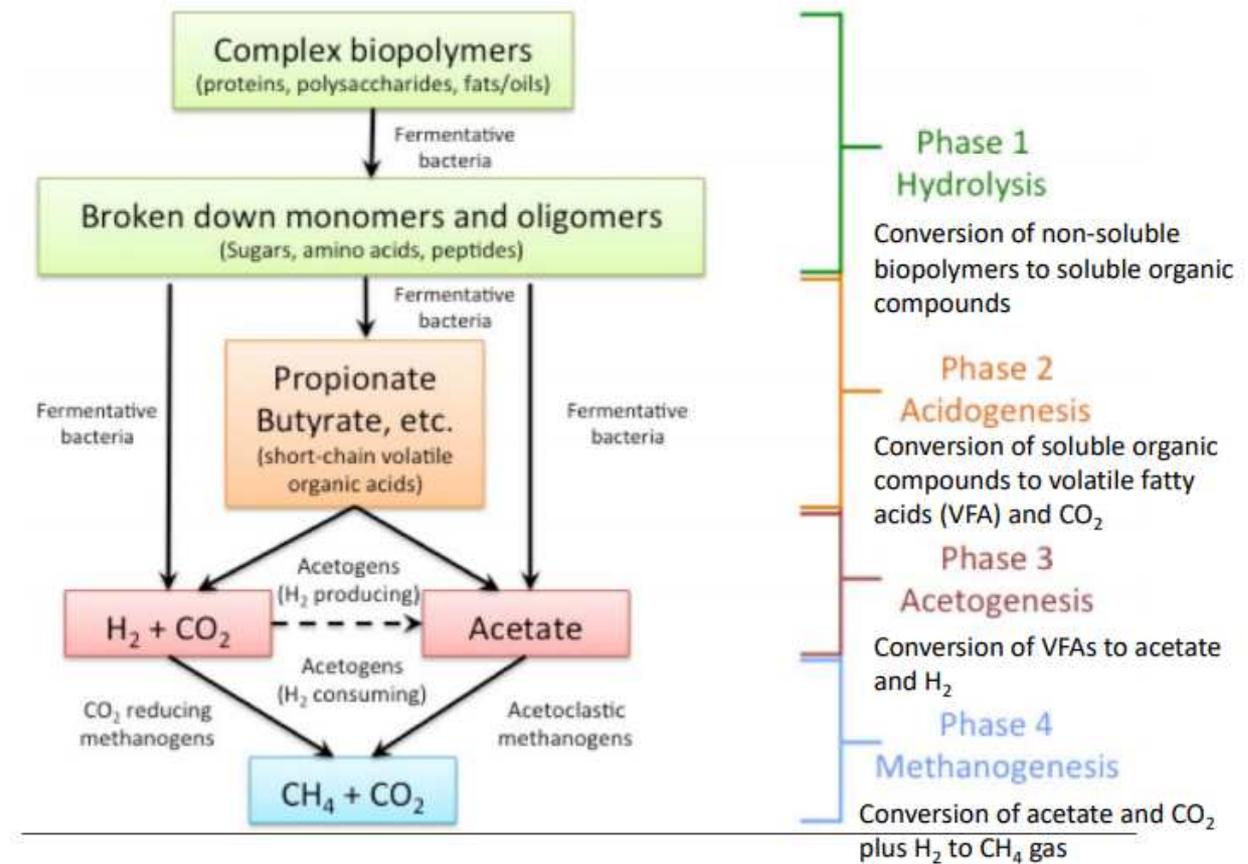


Figura 2: Stadi della digestione anaerobica

## 2.2 PARAMETRI INCIDENTI SULLA DIGESTIONE ANAEROBICA

Il processo di digestione anaerobica è influenzato dai seguenti fattori:

- Contenuto di solidi totali del sistema;
- Temperatura;
- Tempo di residenza idraulico (HRT);
- pH e alcalinità;
- Rapporto tra carbonio e azoto;
- Miscelazione;
- Organic Loading Rate (OLR).

**Total Solid content** ⇒ wet, semi-wet, dry processes

**Temperature** ⇒ psychrophilic (< 25°C), mesophilic (25-45°C), thermophilic processes (45-60°C)

**Retention time (HRT)**

**pH and Alkalinity**

**Carbon to Nitrogen Ratio** ⇒ optimum  $20 < C:N < 30$

**Mixing**

**Organic Loading Rate (OLR)**

**Volatile Solids** ⇒ BVS vs. RVS

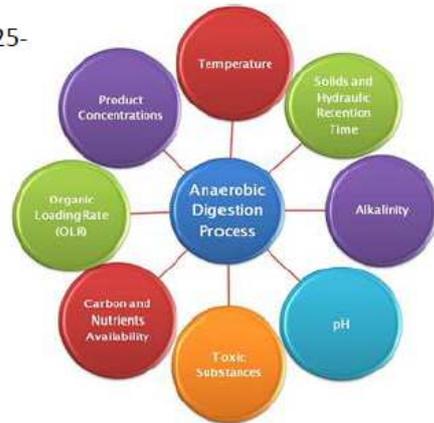


Figura 3: Fattori che influenzano il processo di digestione anaerobica

### 2.2.1 CONTENUTO DI SOLIDI TOTALI

Il substrato che alimenta il digestore è costituito da due componenti: solidi totali e acqua.

Sulla base del tenore di secco che si viene ad instaurare all'interno del reattore, si distinguono tre tipologie di processi di digestione anaerobica:

- Wet: sono processi che vengono condotti quando il tenore di secco all'interno del digestore è inferiore al 10%;
- Semi-wet o Semi-dry: quando il tenore di solidi è compreso tra il 10% e il 20%;
- Dry: quando il tenore di solidi è superiore al 20%.

### 2.2.2 TEMPERATURA

Per realizzare in modo efficace la digestione del fango secondario è necessario esaminare alcuni fattori fisici e chimici di processo. Il più importante fattore fisico è la temperatura. Tale fattore influenza l'attività metabolica delle diverse popolazioni microbiche, la velocità del trasferimento dei gas, le caratteristiche di sedimentabilità dei fanghi di natura biologica e la cinetica del processo (in particolare la fase di idrolisi e di produzione di biogas). La digestione anaerobica può essere condotta in tre range di temperatura: in regime psicrofilo (<25°C), mesofilo (25°-45° C) e termofilo (45°-60° C). In tutti i processi è importante che la temperatura si mantenga costante per garantire la stabilità del processo: è consigliato non superare variazioni dell'ordine di 0,5° C/d. Se la temperatura oscilla troppo velocemente, nessuna tipologia di microrganismo può costituire una popolazione numerosa e stabile. Una popolazione ridotta di microrganismi implica stabilizzazione del substrato e formazione

di metano limitati. La cinetica delle reazioni biochimiche è fortemente dipendente dalla temperatura: ogni incremento di 10° C comporta un raddoppio della velocità di reazione fino al raggiungimento di un valore limite. Si comprende pertanto come il processo di digestione anaerobica risulti più rapido in campo termofilo piuttosto che in quello mesofilo; tuttavia la temperatura più elevata comporta a sua volta altrettanti svantaggi.

### 2.2.3 TEMPO DI RESIDENZA IDRAULICO (HRT)

L'HRT (Hydraulic Retention Time) o tempo di residenza idraulica è il tempo di residenza del liquido all'interno di un reattore ed è definito come il rapporto tra il volume del reattore considerato e la portata di alimentazione al reattore.

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

Dove:

- HRT è il tempo di residenza idraulico [days]
- V è il volume del reattore [m<sup>3</sup>]
- Q è la portata al reattore [m<sup>3</sup>/d]

Quando i sistemi di digestione lavorano senza il ricircolo, tale parametro coincide con l'SRT (Sludge Retention Time), il tempo di residenza del fango, che è definito dal rapporto tra la massa totale di solidi volatili presenti nel reattore e la portata di solidi estratta dal reattore.

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

Dove:

- SRT è il tempo di residenza del fango [days]
- V è il volume del reattore [m<sup>3</sup>]
- X è la concentrazione dei solidi volatili all'interno del reattore [kgVS/m<sup>3</sup>]
- W è la portata di sostanza volatile estratta dal reattore [kgVS/d]

Un aspetto importante della digestione è che la concentrazione di biomassa all'interno del reattore rimanga costante. Se il tempo di ricambio del digestore è molto rapido, si rischia di impoverirlo di biomassa: ciò che si estrae è maggiore rispetto a ciò che si riesce a produrre, dal momento che il materiale estratto dal reattore (il digestato) si porta dietro parte della biomassa (si allontanano dei microrganismi che non vengono riciccolati). Per cui la biomassa deve avere il tempo di accrescersi nel tempo di residenza idraulica HRT.

Negli impianti di trattamento acque dove è previsto il ricircolo dei fanghi, si ha  $HRT \neq SRT$ .

#### 2.2.4 pH E ALCALINITÀ

Per fornire un ambiente favorevole alla formazione di microrganismi, il pH deve essere compreso tra 6 e 8. Se il pH scende al di sotto di 6, gli acidi volatili non ionizzati diventano tossici per i microrganismi. Le specie non ionizzate sono più tossiche per i microrganismi rispetto alle specie ionizzate, poiché le prime passano attraverso le membrane cellulari più facilmente. Un parametro che viene utilizzato per monitorare lo stato del digestore da un punto di vista della stabilità del pH è il  $\frac{FOS}{TAC}$ . Tale parametro è definito come il rapporto tra la concentrazione degli acidi grassi volatili (FOS: Flüchtige Organische Säure (volatile fatty acids)) e l'alcalinità (TAC: Totales Anorganisches Carbonat (total alkalinity)).

$$\frac{FOS}{TAC} = \frac{\text{Concentrazione acidi grassi volatili}}{\text{Alcalinità}}$$

Gli acidi grassi volatili si generano nella fase di acidogenesi. Un aumento di tali acidi nel sistema produrrebbe una diminuzione del pH; dunque, affinché il pH rimanga stabile, è necessario ci siano delle specie tampone all'interno del digestore, delle specie capaci di opporsi al processo di acidificazione. Il range ottimale del  $\frac{FOS}{TAC}$  è:

$$0.3 < \frac{FOS}{TAC} < 0.4$$

Se il  $\frac{FOS}{TAC}$  è superiore a 0.4, la capacità tampone non è sufficiente e la produzione di acidi grassi volatili è eccessiva. Mentre, se il rapporto è inferiore a 0.3, il sistema è alimentato in maniera ridotta: tutto ciò che viene alimentato è convertito in acidi grassi volatili e viene adoperato dai batteri metanigeni per produrre metano. Si osserva che la misurazione di tale parametro non sempre restituisce una situazione veritiera: può succedere che il sistema non funzioni anche se l'analisi fornisce un valore di  $\frac{FOS}{TAC}$  ottimale (0.3-0.4). Questa problematica è legata al FOS: tale parametro restituisce informazioni sull'acidità del sistema e interpreta tutti gli acidi del sistema come se fossero acido acetico. L'acido acetico è il precursore della formazione del metano quindi, se nella realtà ci fosse solo tale acido, il sistema lavorerebbe bene. Tuttavia, se ciò che è descritto dal FOS non fosse legato solamente all'acido acetico, ma anche ad altre specie (es: l'acido propionico), il sistema non funzionerebbe in maniera efficace; infatti tali acidi si accumulerebbero nel sistema, acidificandolo.

## 2.2.5 RAPPORTO TRA CARBONIO E AZOTO

Per ottenere una buona stabilizzazione, il processo necessita di nutrienti. I principali nutrienti richiesti per la digestione anaerobica sono l'azoto e il fosforo. Tali componenti, insieme al carbonio, rappresentano i principali elementi costitutivi delle cellule dei microrganismi responsabili della stabilizzazione del fango (in generale di tutti gli esseri viventi). La quantità di nutrienti richiesta è direttamente proporzionale al numero di microrganismi formati. La digestione anaerobica è caratterizzata da una crescita di microrganismi relativamente bassa e quindi un fabbisogno di nutrienti ridotto.

In un processo di digestione anaerobica, il rapporto ottimale tra carbonio e azoto è compreso tra:

$$20 < \frac{C}{N} < 30$$

La presenza di azoto è necessaria per costituire nuove cellule di microrganismi. Per questo motivo il rapporto  $\frac{C}{N}$  non deve essere superiore a 30; il superamento di tale valore comporterebbe una ridotta produzione di biomassa a causa della scarsità di azoto. Viceversa, se il rapporto è inferiore a 20, l'azoto è presente in quantità elevata, per cui si possono avere problemi di inibizione del processo dovuti alla presenza di ammoniaca. Infatti, il processo di idrolisi coinvolge anche i composti dell'azoto, convertendoli in composti più semplici: tra di essi vi sono proteine ed urea. Queste ultime vengono convertite in ammoniaca e ione ammonio. Per valori di pH superiori a 10 prevale l'ammoniaca  $NH_3$ ; per valori inferiori a 8, si ha prevalenza dello ione ammonio  $NH_4^+$ .

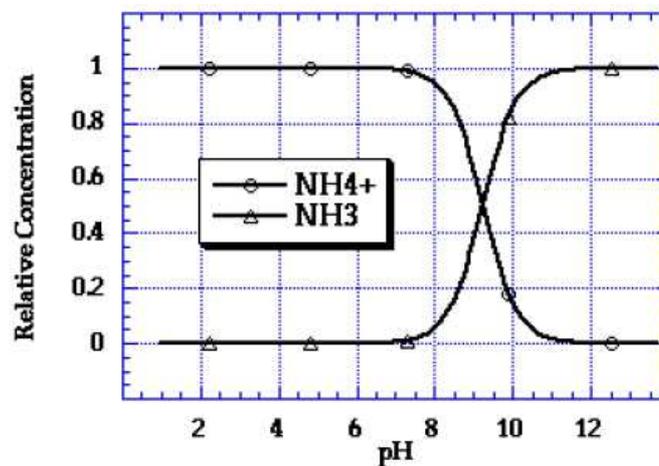


Figura 4: Concentrazione ammoniacale e ione ammonio in funzione del pH

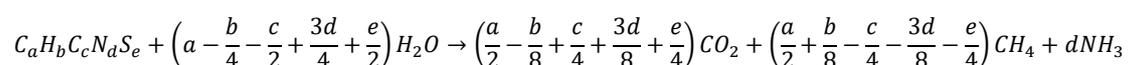
Tra le due forme,  $NH_3$  e  $NH_4^+$ , quella che inibisce il processo di digestione anaerobica è l'ammoniaca libera perché ha la capacità di essere assorbita dai microrganismi e quindi di danneggiarli. Infatti, è stato osservato che una concentrazione di ammoniaca libera (Free Ammonia: FA) superiore a 0.5-0.6 g/L determini un'inibizione del processo. In questa condizione, le fasi che costituiscono la digestione anaerobica non avvengono efficacemente. Il risultato finale è una riduzione della produzione di metano. In conclusione, l'azoto è un componente importante per il processo, purché non si trovi in quantità tali da limitarne l'efficacia.

### 2.2.6 MISCELAZIONE

La miscelazione rappresenta uno dei parametri operativi principali della digestione anaerobica e influisce sul recupero di energia totale del sistema. È un fattore che deve essere ottimizzato per favorire la produzione di biogas, specialmente quando il contenuto di solidi è elevato. La miscelazione contribuisce ad aumentare il valore del pH e a mantenere uniforme la temperatura, inoltre limita la stratificazione e la formazione di schiume. L'intensità della miscelazione deve essere controllata poiché una miscelazione troppo intensa potrebbe distruggere le interazioni simbiotiche tra i microrganismi; mentre una miscelazione troppo bassa potrebbe limitare il contatto tra substrato e microrganismi (3).

## 2.3 PRODUZIONE DI BIOGAS

Il prodotto più importante della digestione anaerobica è il biogas. La sua composizione dipende da quella del substrato influente, dai microrganismi presenti e dai fattori che influenzano la stabilizzazione del processo. Se la composizione chimica del substrato è nota, quella del biogas può essere calcolata mediante la formula di Buswell. La produzione massima teorica di biogas ( $G_{TEOR}$ ) e la sua composizione (nell'ipotesi semplificativa di una miscela binaria limitata a  $CH_4$  e  $CO_2$ ) possono essere previste in base alla composizione elementare della matrice organica sottoposta a degradazione anaerobica ( $C_aH_bO_cN_d$ ). Trascurando la crescita della biomassa, i prodotti di degradazione possono essere così quantificati:



Dal momento che una mole di un gas occupa un volume pari a 22.415 Ndm<sup>3</sup>, il volume di biogas generato per chilogrammi di solidi volatili alimentati può essere determinato come segue:

$$G_{teor} \left[ \frac{m_n^3}{kgSSV} \right] = 22.415 \cdot \frac{\left[ \left( \frac{4a + b - 2c - 3d}{8} \right) + \left( \frac{4a - b + 2c + 3d}{8} \right) \right]}{12a + b + 16c + 14d} = \frac{22.415 \cdot a}{12a + b + 16c + 14d}$$

Mentre il volume di metano è pari a:

$$G_{teor,CH_4} \left[ \frac{m_n^3}{kgSSV} \right] = 22.415 \cdot \frac{\left[ \left( \frac{4a + b - 2c - 3d}{8} \right) \right]}{12a + b + 16c + 14d}$$

Ne risulta una frazione in volume di metano pari a:

$$f_{CH_4} \left[ \frac{m_{n,CH_4}^3}{m_{n,biogas}^3} \right] = \frac{G_{teor,CH_4}}{G_{teor}} = \frac{4a + b - 2c - 3d}{8a} = \frac{1}{2} + \frac{b}{8a} - \frac{1c}{4a} - \frac{3d}{8a}$$

Esso aumenta con il rapporto H/C nei solidi volatili e diminuisce con l'aumentare dei rapporti O/C e N/C (4).

Nella realtà i valori di produzione di biogas sono inferiori a quelli teorici ottenuti con le formule di Buswell, poiché non tutto il carbonio presente nel substrato è effettivamente biodegradabile ossia realmente sfruttabile nel processo di digestione anaerobica. Dunque, la formula di Buswell sovrastima la produzione reale di biogas e metano.

Il biogas prodotto da un processo di digestione anaerobica è generalmente composto da metano CH<sub>4</sub> (65-70%), anidride carbonica CO<sub>2</sub> (25-30%), solfuro di idrogeno H<sub>2</sub>S (fino al 3%) e gas in tracce (ammoniaca NH<sub>3</sub>, monossido di carbonio CO, azoto N<sub>2</sub>, vapore acqueo), generalmente con concentrazioni più basse del limite di rilevabilità (5). La densità relativa del biogas, rispetto a quella dell'aria, risulta pari a 0,86. La misura della produzione del biogas durante il processo di digestione è forse uno degli indicatori migliori del grado di evoluzione del processo stesso. La produzione totale viene in genere stimata a partire dalla composizione di biomassa o attraverso prove di digestione; normalmente, però, la produzione specifica è riferita ai solidi volatili alimentati (SV<sup>2</sup>).

## 2.4 DIGESTATO

Il digestato, altro sottoprodotto della digestione, rappresenta una delle maggiori sorgenti di condizionamento del suolo agricolo e di lento rilascio di nutrienti e microelementi. Una potenziale

---

<sup>2</sup> I solidi volatili rappresentano i residui dei solidi totali ST o dei solidi sospesi totali SST, che vengono bruciati in un forno (muffola), ad una temperatura di 550-600°C per 3 ore. La parte che scompare (che si ossida) rappresenta la frazione dei solidi volatili SV

problematica è che possa contenere una vasta varietà di patogeni e contaminanti, pertanto il suo uso potrebbe essere vietato o ristretto ad alcuni campi (Riau, 2010). L'impiego del digestato come fertilizzante è consentito solo in alcuni paesi europei e a condizione che si rispettino alcuni valori limite. In Italia, le caratteristiche e i possibili impieghi del digestato sono disciplinate dal Decreto Ministeriale del 25/02/2016, nel quale sono definiti i limiti da soddisfare. Tali limiti sono rappresentati nelle seguenti tabelle.

Tabella 1: Limiti per il digestato agrotecnico e agroindustriale

PARAMETRO	VALORE	UNITÀ DI MISURA
Sostanza organica	$\geq 20$	% peso di sostanza secca
Fosforo totale	$\geq 0.4$	% peso di sostanza secca
Azoto totale	$\geq 1.5$	% peso di sostanza secca
Salmonella <sup>3</sup>	Assenza in 25 g di campione t.q.	c=0, n=5, m=0, M=0

Tabella 2: Limiti per il solo digestato agroindustriale

PARAMETRO	VALORE	UNITÀ DI MISURA
Piombo totale	$\leq 140$	mg/kg peso di sostanza secca
Cadmio totale	$\leq 1.5$	mg/kg peso di sostanza secca
Nichel totale	$\leq 100$	mg/kg peso di sostanza secca
Zinco totale	$\leq 600$	mg/kg peso di sostanza secca
Rame totale	$\leq 230$	mg/kg peso di sostanza secca
Mercurio totale	$\leq 1.5$	mg/kg peso di sostanza secca
Crovo VI totale	$\leq 0.5$	mg/kg peso di sostanza secca

In base ai flussi in ingresso, il digestato viene distinto nella norma in:

- agrozootecnico: prodotto con paglia, sfalci, potature, materiale agricolo derivante da colture agrarie, effluenti di allevamento, materiale agricolo e forestale non destinato al consumo alimentare;
- agroindustriale: prodotto da acque reflue, residui di attività agroalimentare, acque di vegetazione dei frantoi e sanse umide, sottoprodotti di origine animale.

<sup>3</sup> Salmonella spp: assente in 5 campioni su 5

## 2.5 TIPOLOGIA DIGESTORI ANAEROBICI

### 2.5.1 SISTEMI MONOSTADIO E MULTISTADIO

La digestione anaerobica, solitamente, è condotta in un unico reattore in cui avvengono tutte le reazioni coinvolte nella fermentazione (sistema monostadio). Tuttavia, sono stati elaborati dei sistemi multistadio, in particolare bi-stadio, per sfruttare al meglio le peculiarità delle fasi del processo. Come descritto precedentemente, la digestione anaerobica si compone di quattro fasi. Nella realtà è possibile semplificare il sistema in due macro-fasi: la metanogenesi e tutto ciò che avviene prima della metanogenesi. Queste due macro-fasi hanno delle caratteristiche completamente differenti tra loro. Per questo motivo, sono stati sviluppati dei sistemi bi-stadio costituiti da due reattori in cui far avvenire, separatamente, le due macro-fasi. Il primo stadio, comprendente idrolisi, acidogenesi e acetogenesi, può essere realizzato in regime mesofilo o termofilo. Il tempo di residenza idraulico è basso: l'HRT è minore nel caso termofilo rispetto al caso mesofilo. Ciò che esce dal primo reattore rappresenta l'alimento necessario affinché si instauri la metanogenesi nel secondo reattore. Dunque, si alimenta un reattore più grande e con un tempo di residenza più lungo. L'impiego di sistemi bi-stadio potrebbe:

- Migliorare la velocità di reazione complessiva;
- Massimizzare le rese di biogas
- Semplificare il controllo del processo, sia in condizioni mesofile che termofile.

È opportuno evidenziare che sebbene, con i sistemi bi-stadio, si sfruttino al meglio le caratteristiche delle due macro-fasi, le caratteristiche impiantistiche e la gestione del processo non sono banali, motivo per cui ad oggi i sistemi monostadio sono quelli più impiegati.

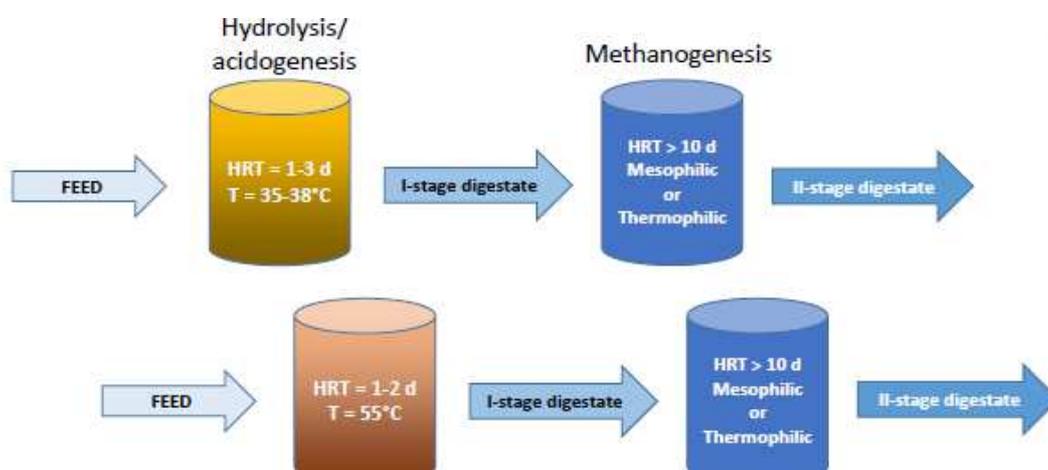
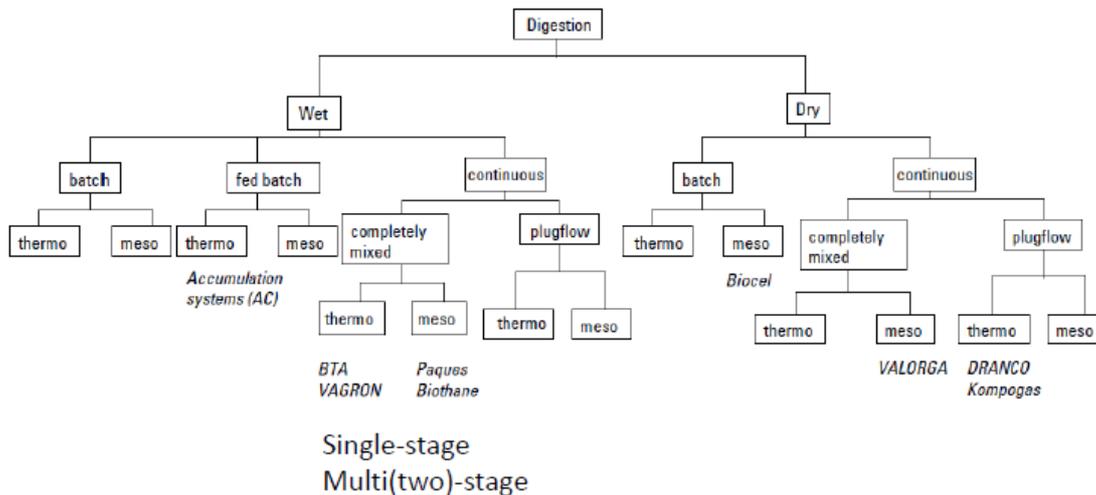


Figura 5: Schema semplificato di sistemi bi-stadio nella digestione anaerobica

## 2.5.2 PROCESSO DI TIPO WET E DRY

Come precedentemente descritto, la digestione anaerobica può essere condotta secondo processi di tipo wet e di tipo dry, sulla base del tenore di secco presente all'interno del digestore. Nella figura di seguito è rappresentato uno schema semplificato dei diversi processi di digestione.



from de Mes et al., 2003

Figura 6: Rappresentazione schematica dei processi di digestione

I processi di tipo wet, solitamente, sono condotti in reattori perfettamente miscelati (CSTR). Essi sono caratterizzati da un contenuto di solidi compreso tra il 2% e il 10%; difficilmente si lavora con valori minori del 2% perché significherebbe digerire acqua. Un reattore chimico CSTR (Continuous flow Stirred Tank Reactor) è un reattore continuo ideale costituito da un serbatoio alimentato da flusso costante di materia e dotato di un sistema di agitazione. L'idealizzazione del sistema prevede che il mescolamento risulti perfetto: le proprietà sono uniformi nello spazio e uguali alle proprietà del flusso in uscita. Nella realtà non è possibile effettuare una miscelazione perfetta, per cui si vengono a creare delle zone a differente densità: le frazioni solide tendono a sedimentare, mentre quelle più leggere a flottare. La miscelazione è finalizzata a limitare questa stratificazione. Per mantenere un reattore in condizione di miscelazione ottimali, è necessario adottare dei sistemi meccanici (es: girante) oppure sfruttare il ricircolo di una parte del biogas. Un esempio di reattore CSTR è rappresentato nella seguente figura.

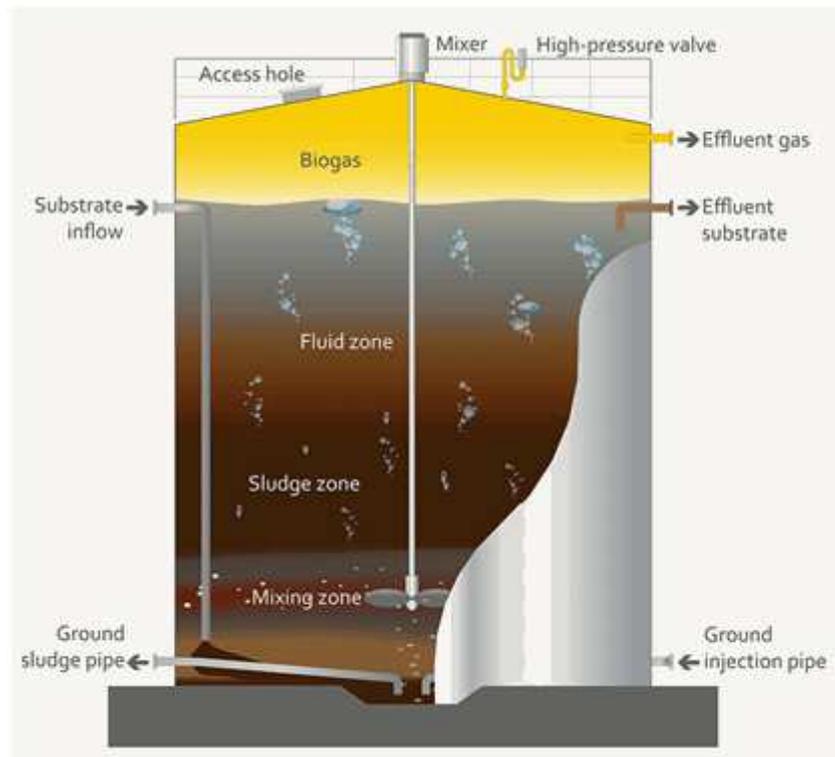


Figura 7: Reattore CSTR con fango caratterizzato da un tenore di secco del 2-10%

Al contrario, i processi di tipo dry lavorano con tenori di secco superiori al 20%. Ci sono tre tipologie di reattori che possono essere adoperati: Dranco, Kompogas e Valorga (Figura 8).

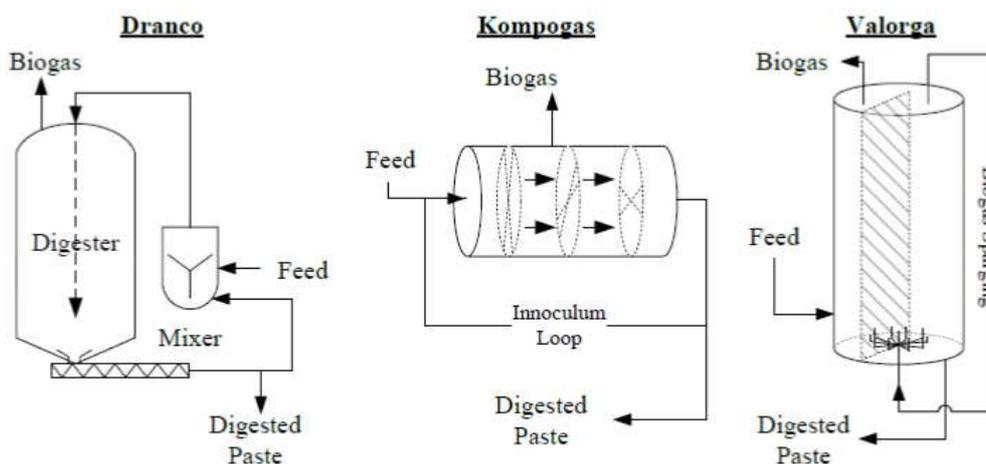


Figura 8: Tipologie di reattori utilizzati in processi di tipo dry

- (a) I digestori Dranco realizzano la digestione di fanghi con un elevato contenuto di solidi. Sono reattori a singolo stadio che lavorano in regime termofilo. Tali digestori sono caratterizzati da un SRT dell'ordine di 15 giorni e non hanno miscelazione interna. Il digestato viene estratto dal fondo del reattore, ricircolato attraverso una pompa e miscelato con l'alimento attraverso

un mixer. Si ottiene una miscela che si invia in cima al reattore attraverso delle tubazioni. Tale miscela viene lasciata cadere lungo il corpo del reattore.

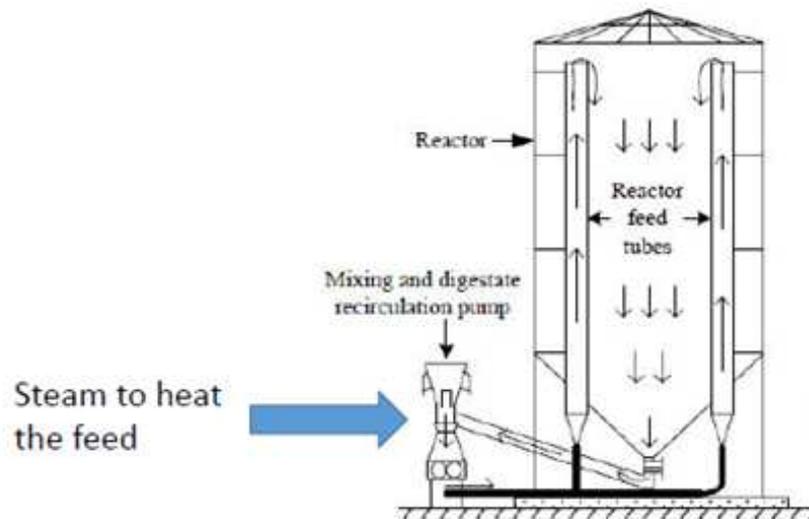


Figura 9: Digestore Dranco (a)

(b) I digestori Valorga sono processi a singolo stadio che lavorano sia in regime mesofilo che termofilo. Sono caratterizzati da un SRT più lungo rispetto ai digestori Dranco. Tali digestori hanno una forma cilindrica e sono dotati di un setto divisore. Tale setto divide il reattore in due parti. Dunque, il substrato viene inserito da una parte del “muro” e una volta giunto all’altra estremità, sarà completamente digerito e verrà estratto dal reattore. La miscelazione è garantita da periodiche insufflazioni di biogas dal fondo mediante appositi iniettori. Quindi, è necessario garantire una certa permeabilità del substrato affinché il biogas possa attraversarlo.

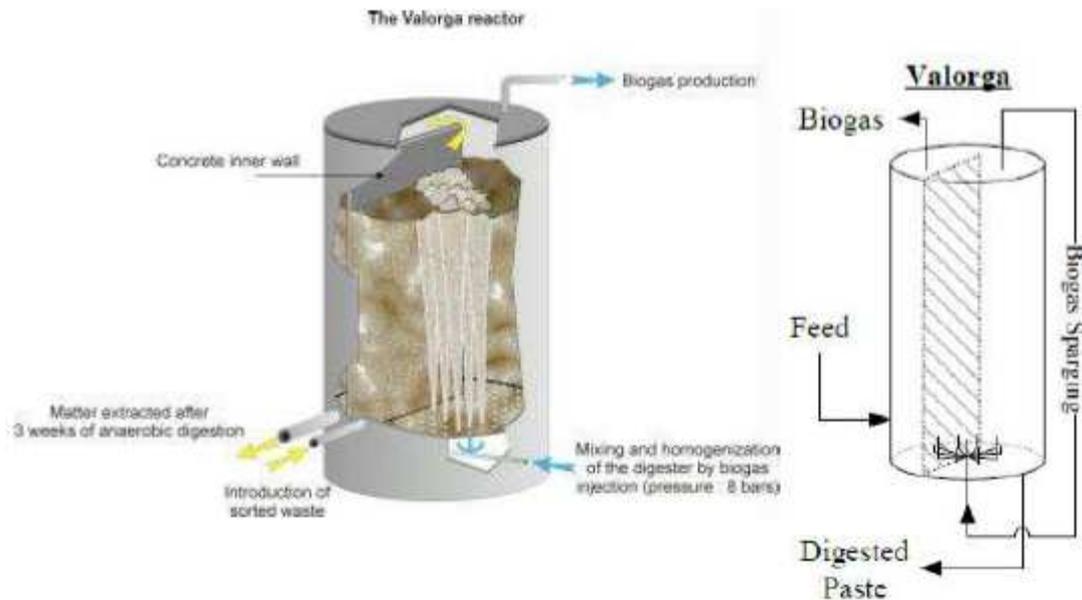


Figura 10: Digestore Valorga (b)

(c) I digestori Kompogas sono reattori cilindrici costruiti secondo dimensioni standard. La loro produttività è pari a 15.000 o 25.000 Mt/y. Se la produttività richiesta è superiore a quella disponibile, si possono utilizzare più unità in parallelo. Sono sistemi monostadio. Nei reattori Kompogas, il materiale si muove secondo un flusso a pistone orizzontale, aiutato dal movimento di dispositivi simili a “rastrelli”. Questi digestori funzionano in maniera efficace con tenori di umidità del 72-77%. Sono caratterizzati da tempi di residenza idraulica pari a 15-20 giorni.

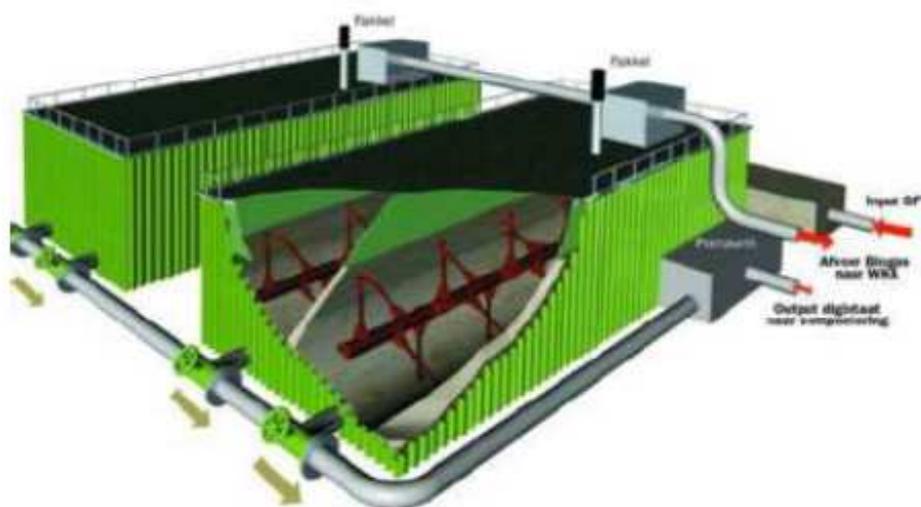


Figura 11: Digestore Kompogas (c)

Le caratteristiche dei tre reattori sono riassunte nella seguente tabella.

Tabella 3: Caratteristiche di reattori che operano in modalità dry (Dranco, Valorga e KompoGas)

TIPOLOGIE DI DIGESTORI ANAEROBICI DRY	DRANCO	VALORGA	KOMPOGAS
CARATTERISTICHE	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Elevato contenuto di solidi (OLR=15 kgVSS/m<sup>3</sup>d)</li> <li>- Reattore a singolo stadio</li> <li>- Regime termofilo</li> <li>- SRT≈15 d</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Carico di solidi elevato</li> <li>- Regime mesofilo o termofilo</li> <li>- SRT=18-23 d</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Sistema prefabbricato in due dimensioni: 15.000 o 25.000 MT/y</li> <li>- Attento controllo del contenuto di umidità: 72-77%</li> <li>- HRT=15-20 d</li> </ul>

## 2.6 GLI IMPIANTI WWTP E LE PERFORMANCE DELLA DIGESTIONE ANAEROBICA DEL FANGO

L'impianto di Castiglione Torinese è il più grande impianto di trattamento chimico, fisico e biologico di acque reflue civili e industriali presente in Italia, con una potenzialità massima di circa 3.800.000 abitanti equivalenti<sup>4</sup>. Alla complessità delle sezioni di trattamento primario, secondario e terziario si associano sistemi di recupero energetico che, mediante la cogenerazione di energia termica ed elettrica per circa 60 milioni di kWh/anno, consentono un notevole contenimento dei costi di gestione (6).

Tale impianto è composto da:

- 4 linee parallele dedicate al trattamento dell'acqua reflua;
- 1 linea dedicata al trattamento del fango.

Le linee dedicate al trattamento delle acque reflue si compongono dei seguenti processi: grigliatura, deodorizzazione, dissabbiatura e disoleatura, lavaggio sabbie, sedimentazione primaria, pre-denitrificazione, ossidazione biologica, sedimentazione secondaria, defosfatazione, filtrazione finale e sollevamento finale. Il processo di trattamento delle acque reflue produce una quantità media di

<sup>4</sup> Con abitante equivalente (AE), o carico organico specifico, viene indicata, nel campo dell'ingegneria sanitaria, la quantità di sostanze organiche biodegradabili, derivate da un'utenza civile o assimilabile a questa, convogliate in fognatura nell'arco temporale di un giorno (24 ore), cui corrisponde una richiesta biochimica di ossigeno a 5 giorni (120 ore) pari a 60 grammi di O<sub>2</sub> al giorno (D.Lgs. 152/06 art. 74-Definizioni)

fango primario e secondario di circa 300-350 m<sup>3</sup>/h, con un contenuto medio di TS dell'1%, che viene mandato alla linea fanghi (7). La linea di trattamento fanghi è composta dalle seguenti operazioni unitarie: pre-ispessimento, digestione anaerobica in regime mesofilo, post-ispessimento, filtropressatura, disidratazione con centrifughe, filtrazione fanghi, essiccamento, deodorizzazione linea fanghi, stazione con gasometri, deodorizzazione pre-ispessimento e centrale recupero energetico.



Figura 12: Schema dell'impianto centralizzato di depurazione SMAT

### 2.6.1 LINEA ACQUE

La prima fase della linea acque è la grigliatura che consente l'eliminazione dei materiali grossolani che vengono successivamente inviati alla discarica dei rifiuti urbani. Il liquame passa poi in vasche di volume sempre maggiore: le sabbie e le sostanze oleose vengono rimosse nella sezione di dissabbiatura e disoleatura, mentre la quasi totalità del materiale in sospensione nella sezione di sedimentazione primaria. Tutte le sabbie estratte dalla sezione di dissabbiatura, unitamente a quelle derivanti dalle operazioni di manutenzione delle reti fognarie e dei collettori consortili in gestione a SMAT, vengono avviate a recupero presso l'impianto di lavaggio delle sabbie. A seguito di trattamento e lavaggio, le sabbie pulite conformi al riutilizzo vengono impiegate in ambito edile (letti di posa per condotte interrato, rinfanco tubazioni e riempimento controllato degli scavi finalizzato

alla riduzione dei cedimenti). I fanghi prodotti nella sezione di sedimentazione primaria vengono estratti e pompati alla linea di trattamento fanghi. Dopo la sedimentazione primaria i liquami entrano nelle vasche di pre-denitrificazione dove attraversano una fase priva di ossigeno e successivamente passano alla fase di ossidazione. L'ossidazione biologica consente la demolizione delle sostanze organiche riproducendo ed accelerando il naturale processo di autodepurazione delle acque. Nelle vasche di ossidazione, immettendo aria dal fondo mediante diffusori, si creano le condizioni ottimali per la crescita dei batteri, il cosiddetto fango attivo. Le colonie di batteri che compongono il fango attivo, mediante il loro metabolismo in presenza di ossigeno, operano l'ossidazione della sostanza organica producendo anidride carbonica (ossidazione). Inoltre, inglobano fisicamente all'interno di fiocchi di fango attivo le particelle più piccole in sospensione ed infine consentono l'ossidazione dell'azoto ammoniacale a nitrato (nitrificazione). I fanghi attivi in sospensione nel liquame (miscela aerata) vengono quindi ricircolati in ingresso alle vasche di pre-denitrificazione con un rapporto di ricircolo variabile da 1 a 3. In contemporanea sono trasferiti all'ultima fase di sedimentazione secondaria, dove vengono raccolti sul fondo conico delle vasche circolari e anch'essi ricircolati in testa alle vasche di pre-denitrificazione. Sempre nelle vasche di sedimentazione secondaria si decanta l'acqua depurata biologicamente. Parte del fango attivo viene continuamente estratto dal ciclo ed inviato alla linea fanghi per il trattamento. L'effluente finale è quindi sottoposto a filtrazione finale su letti multistrato con sabbia e carbone per eliminare quasi totalmente le residue particelle in sospensione (6).

### 2.6.2 LINEA FANGHI

I fanghi provenienti dalla linea acque sono sottoposti, nella fase di pre-ispessimento, ad un primo addensamento che ne aumenta la concentrazione. Il risultato di tale processo è:

- Una minore richiesta di energia termica per il riscaldamento del fango nel processo di digestione;
- Un minor volume del digestore: il pre-ispessimento riduce la portata volumetrica del fango, mentre la portata massica rimane inalterata;
- Riduzione della quantità di fango da trattare successivamente con la digestione anaerobica: 110 m<sup>3</sup>/h con un contenuto medio di TS di 2.75-3% per entrambi i fanghi (il tenore di secco del fango di supero in uscita dalla linea acque è di 0.8%).

Il processo viene eseguito mediante dispositivi a gravità con l'aggiunta di polielettrolita. Il fango ispessito è raccolto in un pozzo di accumulo e di qui pompato nei digestori mentre le acque di risulta, come tutte le altre ottenute nelle fasi successive, vengono inviate in testa all'impianto per il trattamento. La fase di digestione realizza la trasformazione della sostanza organica in inorganica attraverso l'azione di batteri anaerobi che si sviluppano alla temperatura di 37 - 40 °C (regime mesofilo). Tale trasformazione consente la produzione di biogas composto da circa il 65% di CH<sub>4</sub> ed il 35 % di CO<sub>2</sub> che viene ricircolato in parte all'interno dei digestori, per permettere la miscelazione dei reattori e in parte viene stoccato in gasometri per la successiva combustione nei motogeneratori o nelle caldaie. Il calore recuperato, tramite scambiatori acqua/fango, permette di mantenere i digestori a temperatura costante. Il processo si completa dopo circa 20 giorni di permanenza del fango nei digestori, quando termina il processo di stabilizzazione. Dopo un ulteriore addensamento nella fase di post-ispessimento, il fango viene avviato alla fase di disidratazione in centrifughe o filtropresse. Il fango trattato dalla centrifugazione viene trasferito ai silos di stoccaggio mediante pompe alternative ad alta pressione ed è adatto al recupero in agricoltura come ammendante organico oppure come ammendante compostato. Parte del fango centrifugato viene pompato alla sezione di essiccamento costituita da due essiccatori a riscaldamento indiretto a olio diatermico con singolo passaggio. Il fluido termovettore, olio diatermico, è riscaldato in una caldaia a metano. Il vapore prodotto (fumane) è condensato con recupero di acqua calda a 80 °C utilizzata per riscaldare i digestori. Il tempo di processo per l'essiccamento termico del fango è pari a circa 6 ore. Il prodotto finale si presenta sotto forma di piccoli granuli, idonei al recupero per termovalorizzazione o all'utilizzo come combustibile per cementerie (6).

### 2.6.3 DIGESTIONE ANAEROBICA

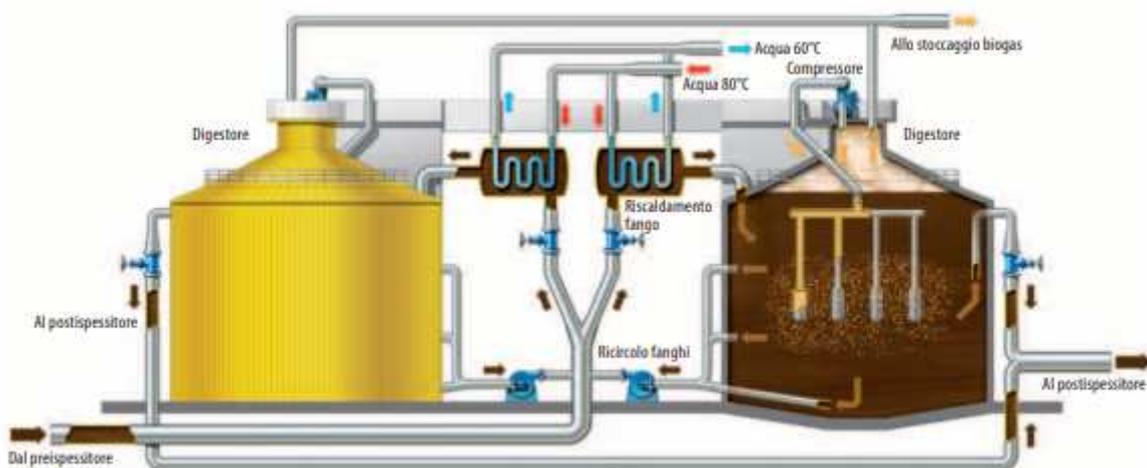


Figura 13: Rappresentazione del processo di digestione anaerobica

Il processo di digestione è condotto in condizioni mesofile ad una temperatura di 38°C. Ogni digestore è accoppiato ad uno scambiatore di calore a doppio tubo, alimentato da un circuito ad acqua calda (70°C), con lo scopo di riscaldare il fango dalla temperatura ambiente (15°C) alla temperatura di processo (38°C) e di mantenere tale temperatura costante. Ci sono quattro motori di cogenerazione che, bruciando il biogas prodotto in AD, producono calore ed elettricità e forniscono il calore al circuito ad acqua calda. I motori di cogenerazione hanno un'efficienza termica ed elettrica del 42.4% e 41.9%, rispettivamente. Nella condizione attuale, ci sono sei digestori di 12,000 m<sup>3</sup> ciascuno, che trattano sia i fanghi primari che secondari. Tre digestori su cinque (uno è periodicamente in manutenzione) sono impiegati per il trattamento del fango primario e due per quello secondario. Questa modalità di digestione, che include un pre-ispessimento con dispositivi a gravità che consentono di raggiungere un contenuto di solidi nei fanghi del 3% circa, e la successiva digestione anaerobica senza pretrattamenti, non garantisce l'autosostentamento termico, specialmente durante la stagione invernale (8).

## 2.7 RUOLO DEI PRETRATTAMENTI SULLA DIGESTIONE ANAEROBICA

La digestione anaerobica è uno dei metodi più comuni adottati per il trattamento e la stabilizzazione del WAS. L'efficacia limitata del processo è intrinsecamente legata alla struttura complessa del fango. La bassa biodegradabilità è dovuta alla fase di idrolisi (rappresenta lo stadio limitante del processo): i microrganismi, che compongono il substrato, sono costituiti da una parete cellulare e, più esternamente da una sostanza polimerica extracellulare (EPS: Extracellular Polymeric Substance). In sintesi, pareti cellulari ed extracellulari fungono da barriere così da impedire la penetrazione degli enzimi idrolitici; il risultato è l'inibizione del normale decorso della digestione anaerobica.

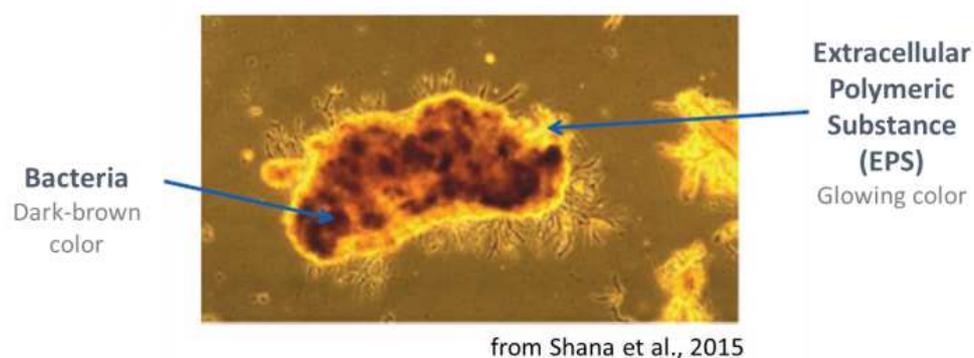


Figura 14: Rappresentazione struttura del fango

Al fine di accelerare il primo stadio del processo, migliorando così la degradabilità del fango (con un tempo di ritenzione più basso e un tasso di produzione di metano più alto) sono stati testati diversi tipi di pretrattamenti, con lo scopo di:

- Ridurre le dimensioni delle macromolecole ed evitare la presenza di macro-fiocchi all'interno del fango;
- Rompere le pareti cellulari dei batteri con il rilascio di materia organica intercellulare;
- Migliorare la biodegradabilità del fango.

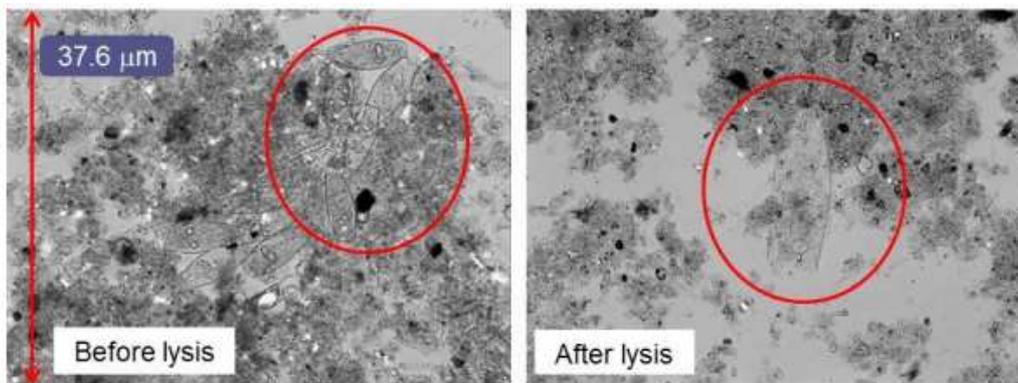


Figura 15: Rappresentazione del fango prima e dopo la lisi

Il parametro utilizzato per quantificare l'efficacia dei pretrattamenti su un substrato è il Disintegration Rate (DR):

$$DR = \frac{COD \text{ che viene liberato}}{COD \text{ potenzialmente liberabile}} = \frac{COD_{dis,after} - COD_{dis,before}}{COD_{tot} - COD_{dis,before}}$$

Il parametro DR è definito come il rapporto tra il COD che viene effettivamente liberato e quello potenzialmente liberabile. Il substrato sul quale viene applicato il pretrattamento è composto da una frazione solubile (passante da una luce di 0.45μm) e da una frazione particolata.

Il numeratore rappresenta il COD che il pretrattamento ha liberato, infatti è dato dalla differenza tra il COD nella frazione liquida dopo il pretrattamento e il COD nella frazione liquida prima del pretrattamento.

Il denominatore invece, è definito come la differenza tra il COD totale del substrato e il COD della frazione solubile del substrato prima del trattamento. Tale differenza equivale al COD della frazione particolata che è un parametro importante: i pretrattamenti infatti, agiscono su tale COD, liberandolo, mentre non hanno effetto sulla frazione solubile.

Il parametro DR varia da 0 a 1. Generalmente la prova effettuata per conseguire tale risultato richiede 1-2 giorni.

Per determinare l'efficacia dei pretrattamenti è possibile sfruttare una seconda prova, mirata all'individuazione della produzione specifica di metano. Per eseguire tale prova, è necessario adoperare una porzione di digestato estratto da un reattore di digestione anaerobica e metterlo a contatto con il substrato che si vuole testare. Il contatto va eseguito in condizioni mesofile o termofile, finchè il sistema creato non esaurisce la produzione di biogas. La prova consiste nella misurazione giornaliera del volume di biogas prodotto. Generalmente è una prova che richiede circa un mese di lavoro.

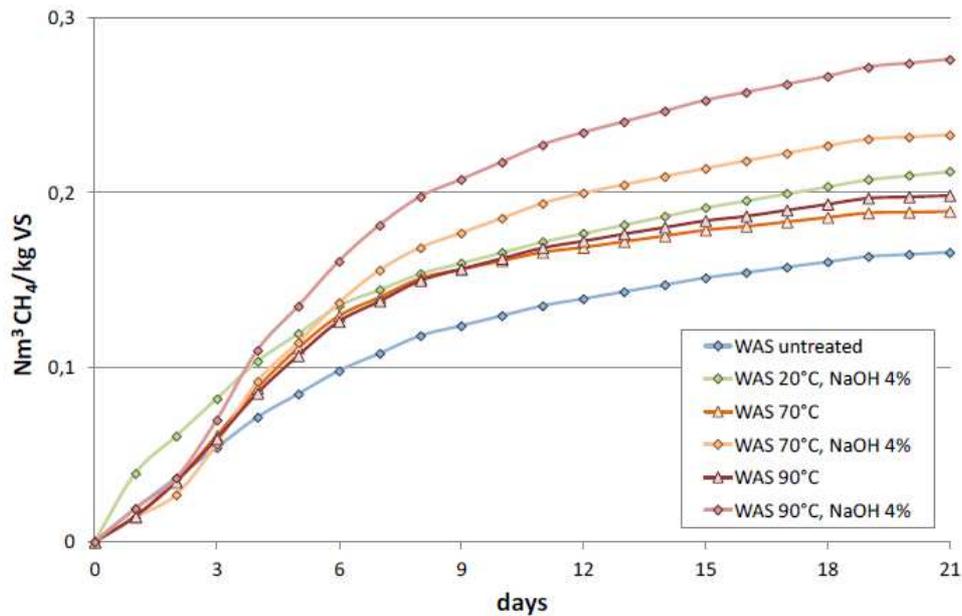


Figura 16: Variazione della produzione specifica di biogas in funzione del tipo di pretrattamento applicato

La figura sopra riportata riproduce la variazione della produzione specifica di biogas in funzione del tipo di pretrattamento applicato al substrato. Dal grafico si desume che la produzione specifica di biogas è minima nel caso di substrato non pretrattato. Inoltre, si osserva che i pretrattamenti di tipo termico influenzano positivamente il processo di digestione: la produzione specifica di biogas cresce all'aumentare della temperatura adottata. L'efficacia del processo è ancor più elevata con l'applicazione di pretrattamenti ibridi, ossia l'accoppiamento di più trattamenti. Nel grafico, la resa massima è raggiunta con un sistema ibrido che consiste in un trattamento termico a 90°C, accoppiato ad uno chimico (che prevede l'aggiunta di NaOH al 4%).

Nel 2015, è stata condotta una sperimentazione sul progresso della digestione anaerobica del fango mediante l'utilizzo di pretrattamenti di tipo meccanico e termico a bassa temperatura, con successiva valutazione energetica, economica e prestazionale (7). Secondo i risultati di tale sperimentazione, i pretrattamenti di tipo termico consentono di migliorare i rendimenti di processo di digestione del WAS. La produzione specifica di metano aumenta del 21% e 31% con campioni trattati rispettivamente a 70°C e 90°C per 3h. I pretrattamenti termici riducono inoltre la viscosità del fango.

La valutazione preliminare energetica ed economica dimostra che un contenuto di TS del 5% nel WAS risulti abbastanza perché il pretrattamento a 90°C e la successiva AD siano pienamente sostenibili. Inoltre, i ricavi totali derivanti dalla vendita dell'elettricità prodotta dal biogas aumentano del 10% rispetto alla situazione attuale.

I pretrattamenti sono classificati in base al sistema di lisi. Possono essere di tipo termico, meccanico, biologico, chimico o la combinazione di più tipologie. I primi due offrono maggiori risultati in termini di solubilizzazione del COD<sup>5</sup> e di prestazione della digestione (7); i pretrattamenti termici, in particolare, hanno mostrato risultati più promettenti in termini di riduzione dei fanghi, produzione di metano e bilancio energetico complessivo (1).

1. **Biologici**: sono pretrattamenti denominati TDAP (Temperature Phased Anerobic Digestion). Il trattamento anaerobico principale è preceduto da un reattore aerobico o anaerobico con un HRT ridotto (2-3 d), condotto in condizioni termofile (55°C) o iper-termofile (65-70°C). In definitiva, i pretrattamenti biologici possono essere intesi come dei trattamenti termici condotti a temperature elevate. Un pretrattamento di tipo biologico consente di migliorare l'attività idrolitica, aumentare la distruzione dei patogeni ed incrementare la degradabilità della sostanza organica (nel caso in cui il processo sia condotto in condizioni aerobiche).

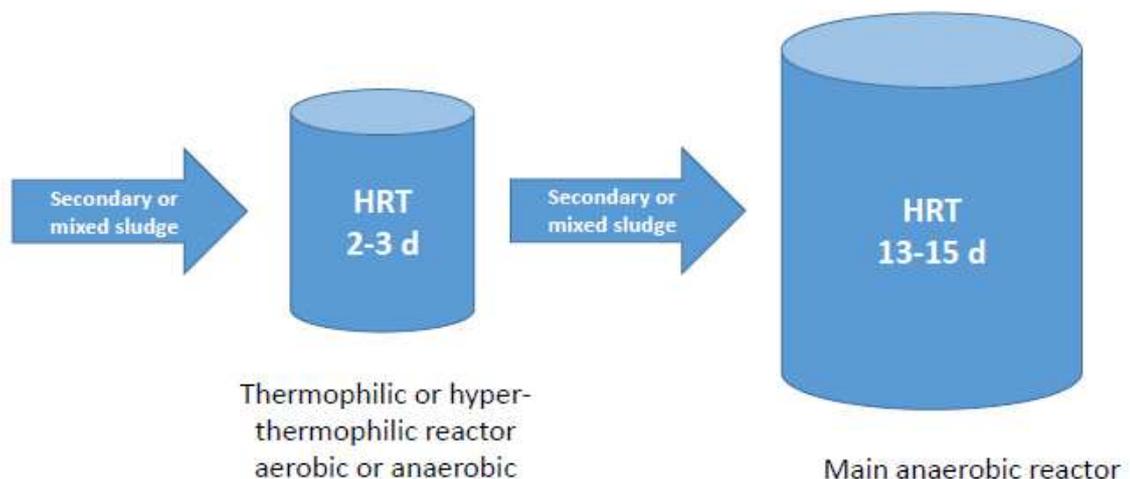


Figura 17: Pretrattamento di tipo biologico

<sup>5</sup> Il COD rappresenta la quantità di ossigeno necessaria per la completa ossidazione per via chimica dei composti organici e inorganici presenti in un campione d'acqua. L'sCOD è il COD solubile, cioè la quantità di COD in fase liquida (dopo filtrazione a 0.45 µm) ed è un parametro di facile determinazione analitica, strettamente correlato alla degradabilità del fango.

2. Termici: si distinguono in trattamenti a basse temperature (minore di 100°C) e trattamenti ad alte temperature (maggiore di 100°C). Lo svantaggio più significativo dei pretrattamenti ad alta temperatura è l'elevato fabbisogno energetico. Il surplus di energia, recuperato con l'aumento della produzione di biogas, viene sfruttato per riscaldare il fango fino alla temperatura prevista dal processo. Ciò riduce ampiamente la redditività complessiva del sistema. L'applicazione di pretrattamenti termici a bassa temperatura (<100°C) potrebbe rappresentare un'alternativa per superare tale inconveniente. Tuttavia, per bassi valori di temperatura, la durata del trattamento gioca un ruolo dominante (Appels, 2008). I trattamenti a temperature eccessivamente elevate (superiori ai 170-190°C) comportano una riduzione della biodegradabilità dei fanghi, nonostante si possano raggiungere elevate efficienze di solubilizzazione. Tale inconveniente è attribuito solitamente alle reazioni di Maillard, che coinvolgono carboidrati e aminoacidi, nella formazione di melanoidi. Questi ultimi sono difficili o impossibili da degradare; inoltre possono modificare il colore dell'effluente: tanto più intenso è il trattamento, tanto più il colore viene alterato.

In aggiunta, tali pretrattamenti possono causare l'incremento della frazione inerte solubile e il rilascio dello ione ammonio o dell'ammoniaca, generati per idrolisi di composti azotati. I pretrattamenti di lisi, oltre ad avere effetto sulla solubilizzazione del COD e sul tasso di produzione del metano, sono in grado di influenzare la struttura del fango riducendone la viscosità, con il conseguente miglioramento della gestione e della pompabilità dei fanghi negli impianti di trattamento (Novarino, 2010), (Ratkovich, 2013). Inoltre, il pretrattamento termico può garantire una buona sanificazione del fango: le elevate temperature inibiscono l'attività dei microrganismi patogeni presenti.

3. Meccanici: hanno la funzione di rompere fisicamente le membrane cellulari dei microrganismi con lo scopo di migliorare la solubilizzazione dei fanghi. In generale, con l'applicazione di una quantità di energia ridotta si osserva la sola disintegrazione dei fiocchi; mentre, per danneggiare le cellule microbiche è richiesta una quantità di energia maggiore (10), (11). Sono disponibili diversi sistemi di disintegrazione meccanica, come la centrifuga addensante, i mulini a sfere, gli omogeneizzatori ad alta pressione, i sistemi a collisione e a getto ad alta pressione, il sistema di disintegrazione rotore-statore. Sebbene non siano disponibili molti risultati riguardanti i pretrattamenti meccanici, è stato dimostrato che l'efficienza della maggior parte delle tecnologie utilizzate è piuttosto bassa, se non accoppiate con altri metodi (Cho, 2014), (Grübel, 2009). I trattamenti ad ultrasuoni sono classificati come pretrattamenti di tipo meccanico. Essi sfruttano due diversi effetti: la cavitazione (a basse frequenze, 20-40 kHz) o le reazioni chimiche ( $\text{HO}^*$ ,  $\text{HO}_2^*$ ,  $\text{H}^*$ ). Il primo consiste nella

creazione di zone a forte depressione a causa dell'azione di ultrasuoni. Tale depressione determina la rottura delle pareti cellulari dei microrganismi. L'energia specifica necessaria varia dai 1000 ai 1600 kJ /kg TS e dipende dalla concentrazione di solidi totali nei fanghi. Maggiore è la concentrazione dei fanghi, più bassa è l'energia specifica richiesta (maggiore è l'efficienza): in tal caso le bolle di cavitazione hanno maggiore probabilità di entrare in contatto con le particelle di fango. Tuttavia, se la concentrazione di solidi è troppo elevata, l'aumento della viscosità impedisce la formazione di bolle di cavitazione. Se le depressioni generate dagli ultrasuoni sono eccessive, in determinati punti del sistema, si generano temperature e pressioni tali da determinare la dissociazione delle molecole d'acqua con la formazione di radicali ossidrilici. Quest'ultimi hanno la forma di HO\*, HO<sub>2</sub>\* o H\*. Questi radicali hanno una capacità ossidante elevata e pari a quella dell'ozono; dunque, vanno a determinare un pretrattamento di natura chimica, sebbene non venga aggiunto un agente chimico.

4. *Chimici*: possono essere eseguiti con agenti ossidanti come l'ozono e il perossido di idrogeno (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) o con agenti alcalini (o agenti basificanti) come l'idrossido di sodio, l'idrossido di potassio, l'idrossido di magnesio e l'idrossido di calcio. La relazione che descrive l'efficacia degli idrossidi sopra elencati è la seguente:



*Dose 2 – 10% TS*

Dunque, l'idrossido di sodio è più efficace rispetto a quello di potassio. Quest'ultimo, invece, ha una maggiore efficacia rispetto agli idrossidi di magnesio e di calcio.

Se utilizzati per un pretrattamento, gli agenti di tipo ossidante sono meno raccomandabili poiché possono ossidare la sostanza organica. Il processo di digestione anaerobica si instaura in un ambiente riducente; quindi il pretrattamento con agenti ossidanti compierebbe un'azione sulla sostanza organica che è contraria a quella eseguita dalla digestione. Gli agenti alcalini, invece, hanno lo svantaggio di modificare le caratteristiche del substrato come ad esempio incrementando il pH. In conclusione, alla luce degli svantaggi sopra elencati, i pretrattamenti di tipo chimico vengono spesso accoppiati a quelli di tipo termico per aumentarne l'efficacia.

5. *Ibridi*: sono sistemi che prevedono l'accoppiamento di più tipologie di pretrattamenti per aumentare l'efficacia complessiva.

## 3 DIGESTIONE ANAEROBICA TERMOFILA

### 3.1 STATO DELL'ARTE DELLA DIGESTIONE ANAEROBICA TERMOFILA

La maggior parte degli impianti di trattamento acque reflue nel mondo utilizza il processo di digestione anaerobica con l'obiettivo di stabilizzare il fango e di sfruttare il metano prodotto come risorsa di energia rinnovabile. L'utilizzo del metano in sistemi di cogenerazione consente di soddisfare la domanda di calore dei digestori e di generare energia elettrica. A differenza di altre risorse rinnovabili come l'energia solare ed eolica, l'elettricità prodotta dal biogas può essere fornita su richiesta, compensando così le fluttuazioni della rete elettrica (12).

La digestione anaerobica rappresenta, in particolare, la tecnica migliore per realizzare la stabilizzazione e la riduzione del WAS. Come descritto precedentemente, il principale fattore incidente sul processo è la temperatura. Il processo condotto in regime termofilo consente di incrementare la produzione di biogas, ridurre il tempo di ritenzione idraulica e fornire un'efficiente igienizzazione del fango; tuttavia, l'eccessiva richiesta di calore per il sostentamento del processo e la sua instabilità ne impediscono ancora ampio sfruttamento e commercializzazione. In parte, ciò è attribuito alle difformità presenti tra i due gruppi di microrganismi (acidogeni e metanigeni) in termini di fisiologia, bisogni nutrizionali, cinetiche di crescita e sensibilità alle condizioni ambientali (15).

Un funzionamento stabile del processo rappresenta una garanzia per ottimizzare la produzione di biogas. Sono stati studiati diversi approcci per garantire tale stabilità: il controllo del rapporto C/N, l'approvvigionamento di un'adeguata sostanza tampone per evitare la variazione del pH, l'impiego di un sistema di digestione a due stadi per separare la metanogenesi dai tre stadi precedenti di idrolisi-acidificazione-acetogenesi o l'aggiunta di elementi in traccia TE (Trace Element) per accelerare la crescita dei metanigeni (16). Numerosi metalli in traccia, come cobalto (Co), nichel (Ni) e ferro (Fe), sono stati testati in diversi sistemi per accelerare l'attività microbica. Il risultato di tali test ha avuto riscontro positivo nella generazione di biogas, grazie al ruolo vitale di tali metalli nel metabolismo di una vasta gamma di microrganismi (17).

La temperatura e le caratteristiche del substrato influente rappresentano i parametri più importanti del processo: determinano il rendimento e la stabilità della digestione anaerobica. Inoltre, tali parametri influenzano la struttura della comunità microbica, le cinetiche e il bilancio termodinamico delle reazioni biochimiche, e la stechiometria dei prodotti di processo. La formazione e il consumo di tali prodotti si può verificare ad aliquote e velocità differenti; per questo motivo è possibile osservare l'accumulo transitorio di sostanze potenzialmente inibitorie, soprattutto in presenza di substrati molto complessi. L'accumulo di tali sostanze può rallentare o interrompere il processo di digestione, impedendo l'equilibrio omeostatico dei microbi, e/o imponendo delle condizioni inibitorie alle

reazioni biochimiche. Tale accumulo è quindi segnalato tra le principali cause di disturbo del processo di digestione anaerobica. In particolare, nella digestione anaerobica termofila si può verificare un accumulo eccessivo di acidi grassi volatili (VFA: Volatil Fatty Acid). Tali sostanze inibiscono l'attività dei metanigeni e riducono potenzialmente la produzione di biogas (18). Dunque, l'aumento della temperatura determina conseguentemente l'incremento della probabilità di inibizione del processo (19).

I prodotti intermedi, che possiedono il potenziale di generare inibizione e instabilità, possono essere generati da una vasta gamma di substrati; quelli più comuni, utilizzati nelle operazioni commerciali di digestione, contengono proteine e lipidi. L'urea e i rifiuti ricchi di proteine possono creare alti livelli di ammoniaca nei digestori. L'ammoniaca totale ( $NH_3 + NH_4^+$ ) e particolarmente la forma non dissociata ( $NH_3$ ), rappresenta una delle sostanze inibitorie per i metanigeni (20). Questa situazione si verifica specialmente nei digestori di tipo termofilo, dove l'inibizione e l'instabilità sono attribuiti all'elevata concentrazione di  $NH_3$ , a causa dell'interdipendenza del pH con la temperatura (21).

Le altre caratteristiche della digestione termofila riconosciute invece, come vantaggi importanti, sono due. La prima è relativa alla capacità di incrementare il grado di degradazione, a cui è correlato l'aumento del tasso di produzione di biometano mediante tempi di ritenzione ridotti; la seconda riguarda la possibilità di produrre digestato essenzialmente privo di patogeni. Secondo la normativa italiana (DM 25/02/2016), il digestato può essere escluso dalla disciplina dei rifiuti e considerato quindi un sottoprodotto, solo se rispetta certe condizioni:

- è prodotto in impianti aziendali e interaziendali di digestione anaerobica autorizzati ed alimentati con effluenti di allevamento ed una serie di materie tra cui scarti vegetali ed alcuni scarti dell'agroindustria (art 22);
- vi è certezza di impiego agronomico;
- lo si può usare direttamente, senza ulteriori trattamenti diversi dalle normali pratiche industriali quali la disidratazione, sedimentazione, chiarificazione, centrifugazione ed essiccazione, filtrazione, separazione solido-liquido, strippaggio, nitrificazione, denitrificazione e fitodepurazione;
- soddisfa le caratteristiche di qualità indicate all'Allegato IX, nonché le norme igienico sanitarie e di tutela ambientale comunque applicabili.

È vietato inoltre, l'uso agronomico del digestato prodotto da colture che provengano da siti inquinati o da materiale contaminato. Tale materiale, considerato un rifiuto, a seguito di specifica operazione di essiccazione, dovrà essere avviato, preferibilmente, ad incenerimento (art 23).

### 3.1.1 CONFIGURAZIONI DELLA DIGESTIONE ANAEROBICA TERMOFILO

Esistono diverse configurazioni di digestione anaerobica in regime termofilo, che possono essere sfruttate in combinazione o meno con un sistema mesofilo.

La prima configurazione è la digestione termofila ad uno stadio. Con tale configurazione è possibile ottenere, a seconda della tipologia di substrato che deve essere digerita, tassi di conversione 2 o 3 volte più grandi di quelli conseguiti con la digestione mesofila. La conversione avanzata, che permette una produzione volumetrica di biogas maggiore per tempi di ritenzione idraulica ridotti, è il risultato dell'incremento del tasso di idrolisi ad alte temperature. Uno dei principali svantaggi, invece, è la bassa qualità dell'effluente dovuta ad una stabilità ridotta del processo.

Una seconda configurazione è la "Temperature Phased Anaerobic Digestion" (TPAD). È un sistema a due stadi che consiste in un primo stadio termofilo (50-70°C), che opera a bassi HRT (2-5 d) e ad alti OLR (maggiore di 15 gCOD L<sup>-1</sup>d<sup>-1</sup>), seguito da uno stadio mesofilo (35°C), caratterizzato da alti HRT (10-20 d) e bassi OLR (2-5 gCOD L<sup>-1</sup>d<sup>-1</sup>). Con questa modalità, i vantaggi della digestione termofila (tasso di idrolisi e di conversione più elevati) e di quella mesofila (maggiore stabilità di processo, qualità migliore dell'effluente) sono combinati, con lo scopo di massimizzare la conversione del COD a metano. Inoltre, con la TPAD si raggiunge un miglior controllo del processo poiché prevede la separazione dei primi tre stadi della digestione (idrolisi, acetogenesi e acidogenesi) dall'ultimo di metanogenesi, che viene svolto in un reattore differente. Lo svantaggio di tale configurazione è la disidratabilità ridotta del digestato. L'applicazione del processo TPAD nel trattamento del fango primario e del WAS è ancora limitata su grande scala, nonostante i risultati ottenuti siano superiori rispetto a quelli della digestione termofila o mesofila a singolo stadio.

Una terza configurazione consiste in una digestione termofila multistadio, costituita da 2 o 3 stadi collocati in serie, ognuno dei quali caratterizzato da propri parametri e sistemi di controllo. Questo processo (STAD: "Staged Thermophilic Anaerobic Digestion") garantisce un'efficienza di trattamento e una stabilità più elevate. Lo STAD ha conseguito dei risultati più soddisfacenti in termini di distruzione di solidi e produzione di biogas rispetto ai sistemi mesofili a due stadi o ai TPAD (3).

Nel 2017 è stato eseguito uno studio con lo scopo di individuare la configurazione e i parametri operativi più appropriati per la digestione termofila del WAS: a tale scopo è stato adoperato l'ADM1 (Anaerobic Digestion Model n°1), il modello più completo presente in letteratura, implementato dall'Associazione Internazionale dell'Acqua (International Water Association). Tale modello è basato su una comprensione approfondita dei meccanismi dei processi biochimici di digestione anaerobica. La composizione del substrato insieme ai parametri operativi (HRT, OLR, temperatura di processo e configurazione del reattore) influiscono sui risultati del modello in larga misura. Il

modello è validato sfruttando i risultati ottenuti da test semi-continui di digestione anaerobica termofila sul WAS grezzo e pretrattato termicamente (T=134°C, p=3.12 bar), operando secondo diverse condizioni in termini di HRT e OLR. Una volta calibrato il modello, lo si adopera per valutare le performance di differenti configurazioni di digestione. Con questo obiettivo, è stato definito un parametro che esprime l'efficienza complessiva del processo in termini di conversione del COD in metano: la produzione specifica di metano ( $Y_{CH_4}$ ).

$$Y_{CH_4} = \frac{Q_{gas} S_{CH_4}}{Q \cdot COD_{tot}}$$

Dove:

- $Q_{gas}$  è il flusso di gas
- $S_{CH_4}$  è la concentrazione di metano nel gas
- $Q$  è il flusso influente di substrato

Il modello è stato sfruttato per rappresentare graficamente la correlazione tra  $Y_{CH_4}$  e HRT a differenti concentrazioni di VS, per valutare i benefici dei pretrattamenti termici nel digestore (Figura 18).

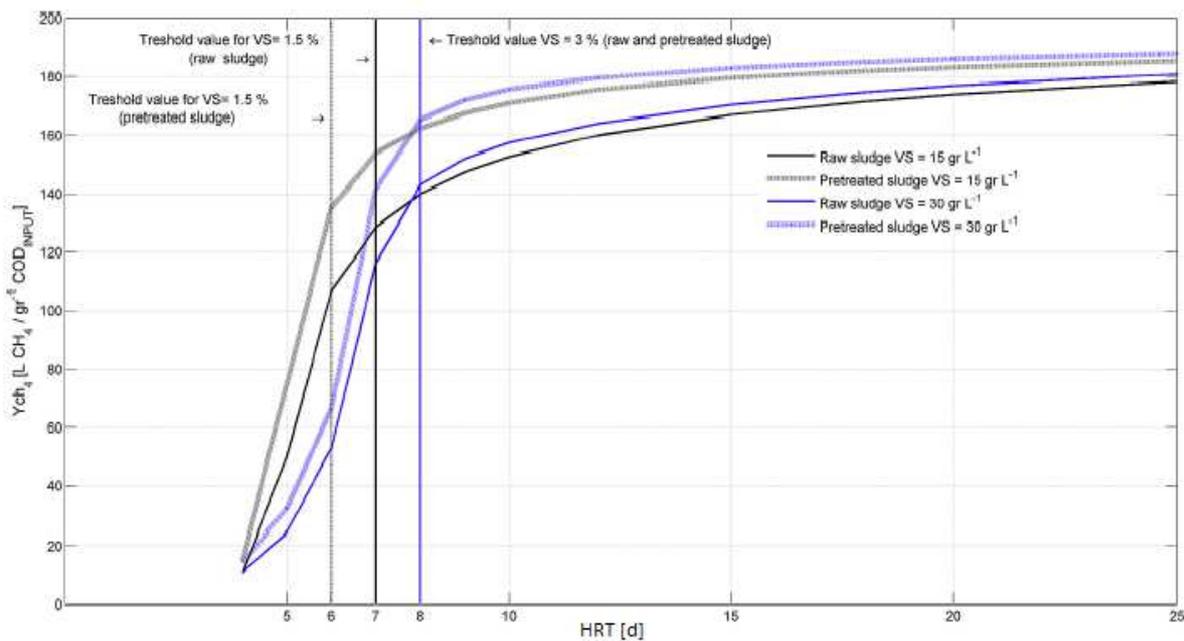


Figura 18: Produzione specifica di metano per fango grezzo e pretrattato a differenti concentrazioni organiche del fango

Dai risultati mostrati in figura, è possibile valutare l'efficacia del pretrattamento termico in termini di produzione specifica di metano: quest'ultima aumenta del 20% nel caso di fango pretrattato (alla stessa concentrazione di VS) e in corrispondenza di HRT minori di 10 giorni. Il miglioramento si

riduce all'aumentare dell'HRT, poiché il pretrattamento migliora le cinetiche di processo ma non il grado di biodegradabilità.

Per valutare l'efficacia del digestore e la relazione tra il rendimento specifico di metano e il volume del digestore è stato preso in considerazione un altro parametro: la produttività specifica del digestore ( $G_{CH_4}$ ) che rappresenta il flusso in uscita di metano per unità di volume del digestore.

$$G_{CH_4} = \frac{Q_{gas} \cdot S_{CH_4}}{V_{reactor}}$$

Dove  $V_{reactor}$  è il volume liquido del reattore.

Nella seguente figura è rappresentata la correlazione tra  $G_{CH_4}$  e HRT a differenti concentrazioni di VS.

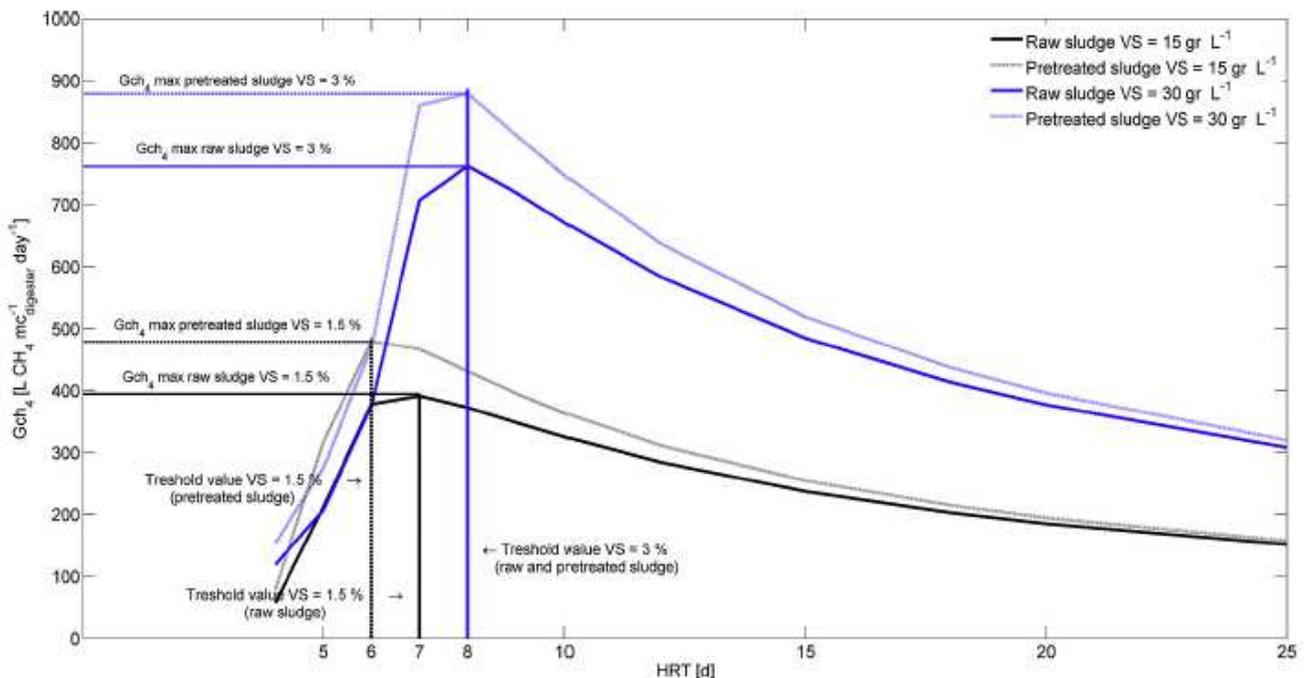


Figura 19: Produttività specifica del digestore per fango grezzo e pretrattato a differenti concentrazioni organiche del fango

Dalla figura è possibile dedurre che l'aumento di  $G_{CH_4}$  sia quasi proporzionale all'aumento della concentrazione organica dei fanghi; infatti, se la concentrazione di VS raddoppia, anche la produttività specifica del digestore aumenta quasi del doppio, suggerendo che lo sfruttamento del volume del digestore sia molto più efficace all'aumentare del carico organico. Inoltre, si osserva che l'efficacia del pretrattamento, in termini di prestazioni del processo, diminuisce quando l'HRT supera il valore di 10-12 giorni.

Da un punto di vista economico, bisognerebbe individuare la configurazione di digestione anaerobica ideale per ottimizzare il ritorno sull'investimento dell'impianto; per raggiungere tale obiettivo, la produzione di metano dovrebbe essere massimizzata e il volume del digestore dovrebbe essere ridotto

al minimo. L'individuazione di un compromesso tra la resa di metano e i parametri operativi dell'impianto, rappresenta una questione cruciale. Dunque, uno strumento importante da poter sfruttare è la curva di correlazione tra la resa specifica di metano e la produttività specifica del digestore. Tale correlazione è rappresentata nella seguente figura.

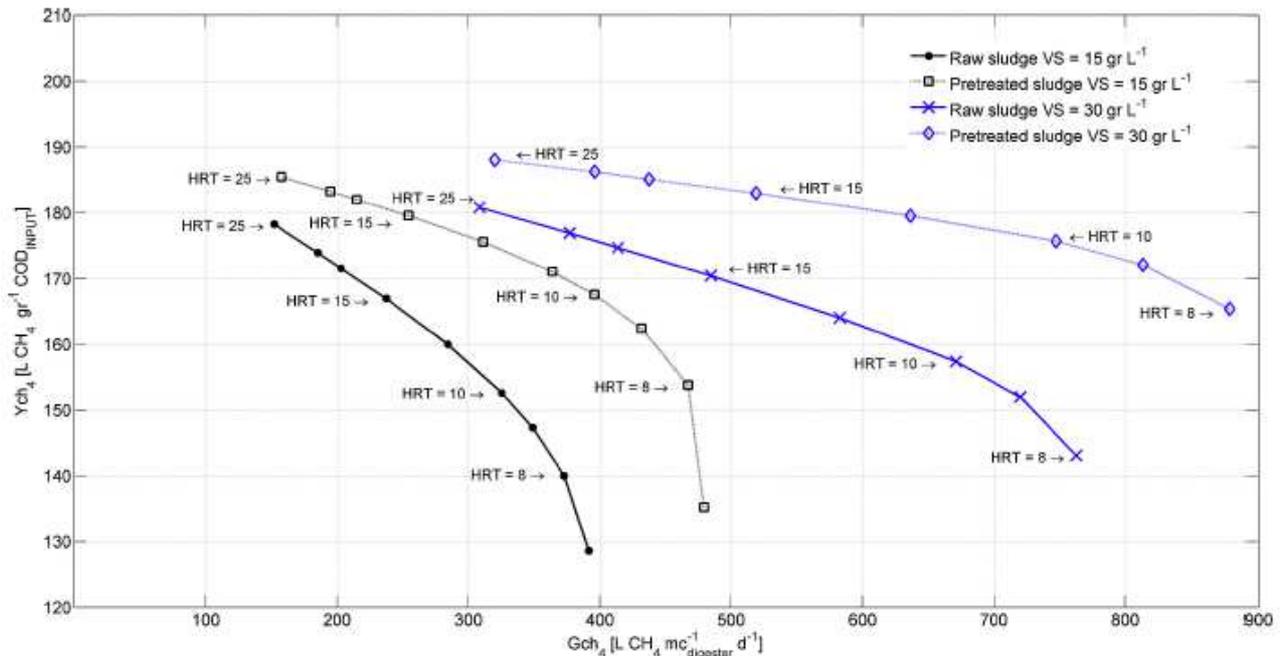


Figura 20: Produzione specifica di metano vs portata specifica di metano a differenti HRT

Dal grafico si osserva che più la curva di correlazione è alta, più la configurazione del digestore è efficace; le efficienze del digestore alimentato con concentrazioni organiche di fanghi di 30 gVS L<sup>-1</sup> sono superiori di quelle di un digestore alimentato con 15 gVS L<sup>-1</sup>, indipendentemente dall'HRT considerato. Questo risultato suggerisce che per il WAS, è sicuramente utile aumentare la concentrazione organica almeno fino ai valori sopra riportati, al fine di ottimizzare le prestazioni del digestore, indipendentemente dall'HRT.

Questo risultato è dovuto alla stabilità del processo sperimentata per le concentrazioni organiche considerate ed è correlato alle caratteristiche del substrato studiato. Ciò non si applica necessariamente a substrati diversi dal WAS, specialmente in condizioni termofile (che rendono più instabile il processo di AD). Ad esempio, nel caso di rifiuti agroalimentari e alimentari, l'aumento della concentrazione organica di alimentazione può favorire lo squilibrio tra i microrganismi che formano acido e metano, causando l'accumulo di VFA, l'acidificazione e l'instabilità del digestore anche nel caso di reattori che operano a bassi valori di carico organico.

L'individuazione dell'HRT più corretto è un'altra questione fondamentale per la progettazione e la gestione degli impianti; un suo aumento (con conseguente incremento del volume del digestore)

porta, da un lato, a maggiori produzioni di metano e, dall'altro, ad un aumento dei costi di investimento e ad una possibile riduzione dello sfruttamento economico del reattore.

Pertanto, è importante stimare gli effetti di un aumento unitario delle dimensioni del digestore sulle prestazioni del processo e, a tal fine, calcolare la variazione marginale di parametri  $Y_{CH_4}$  e  $G_{CH_4}$ ; la variazione marginale è definita come la variazione del valore del parametro che si verifica quando l'HRT viene incrementato di un'unità. I risultati sono rappresentati nella seguente figura.

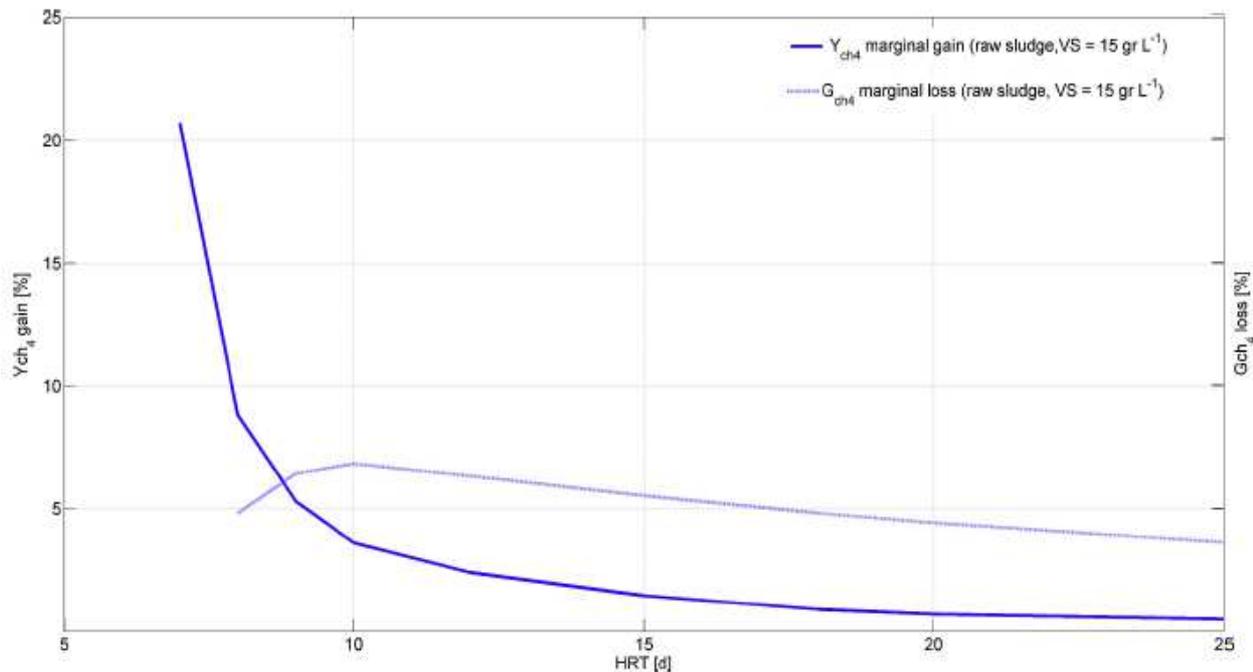


Figura 21: Variazione di  $Y_{CH_4}$  e  $G_{CH_4}$  in funzione di HRT per fanghi grezzi a bassa concentrazione organica. Maggiore è la divergenza tra le due curve relative a  $Y_{CH_4}$  e  $G_{CH_4}$ , minore è l'efficacia della configurazione AD. Nel complesso, i risultati della modellizzazione hanno suggerito che, nelle condizioni sopra descritte, al fine di ottenere un adeguato compromesso tra la resa di metano e la produttività specifica del digestore, il tempo di ritenzione idraulica dovrebbe essere compreso tra 10 e 15 giorni (pari a 12 giorni per la configurazione ottimale): infatti, HRT più lunghi porterebbero a una riduzione dello sfruttamento degli impianti (27).

### 3.1.2 STRATEGIA PER LIMITARE L'EFFETTO INIBITORIO DELL'ACCUMULO DI VFA (Volatil Fatty Acids) DURANTE IL PROCESSO

L'eccesso di acidi grassi volatili, che spesso si verifica nei sistemi di digestione anaerobica termofila, provoca l'inibizione dell'attività metanigena e la riduzione potenziale della produzione di biogas. Uno studio del 2015 (28) ha dimostrato che l'aggiunta di cloruro ferrico ( $FeCl_3$ ) potrebbe migliorare la produzione di biogas con l'arricchimento di "Coprothermobacter" per la fermentazione delle proteine e di "Methanosarcina" per la metanogenesi. È stato constatato che l'introduzione di  $Fe(NO_3)_3$

e  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  sia avversa al processo di metanogenesi, mentre  $\text{FeCl}_3$  potrebbe creare un ambiente anaerobico favorevole; quindi quest'ultimo è stato scelto come additivo. A causa dello squilibrio tra le fasi di idrolisi-acidogenesi e di metanogenesi che spesso si verifica nello stadio iniziale di digestione termofila, sono stati adottati dei differenti tempi di dosaggio (0 h, 36 h, 72 h, 108 h, 144 h) con un dosaggio fisso di  $\text{FeCl}_3$  di 20mg/l.

L'integrazione diretta di  $\text{FeCl}_3$ , nel sistema termofilo, ha avuto un notevole risultato sull'efficienza della digestione di WAS e il tempo di dosaggio ottimale, per un'inibizione efficace dei VFA in eccesso (eccetto che per l'acido acetico), è di 72 ore con una produzione potenziale di biogas di  $293.13 \pm 11.38 \text{ mL/gVS}$ ; quindi, è necessario un dosaggio ottimale perché ci sia equilibrio tra le fasi. Un dosaggio superiore è ostile alla crescita metanigena.

L'aggiunta di cloruro ferrico ha effetto anche sulla materia organica solubile. Il COD solubile aumenta durante le fasi di idrolisi-acidogenesi, poiché la materia organica presente nel WAS viene convertita in materia solubile; quest'ultima poi si riduce quando viene gradualmente mineralizzata a  $\text{CH}_4$  e  $\text{CO}_2$ . Il consumo di sostanze organiche biodegradabili nel processo di metanogenesi contribuisce al declino del sCOD con il conseguente rilascio di biogas; l'integrazione di  $\text{FeCl}_3$  nel sistema accelera e ottimizza tale meccanismo.

### 3.2 CONFRONTO TRA DIGESTIONE ANAEROBICA TERMOFILA E MESOFILA

La digestione anaerobica è il processo più comune adoperato per il trattamento dei fanghi primari e secondari, prodotti da impianti di trattamento acque reflue.

La digestione anaerobica termofila, rispetto a quella mesofila convenzionale, ha dei rendimenti di produzione di biogas più elevati in tempi brevi: la temperatura più elevata produce un raddoppio della velocità di reazione fino al raggiungimento di un valore limite. Per tempi lunghi, i due processi convergono verso uno stesso valore di produzione specifica, come è possibile osservare dal grafico seguente.

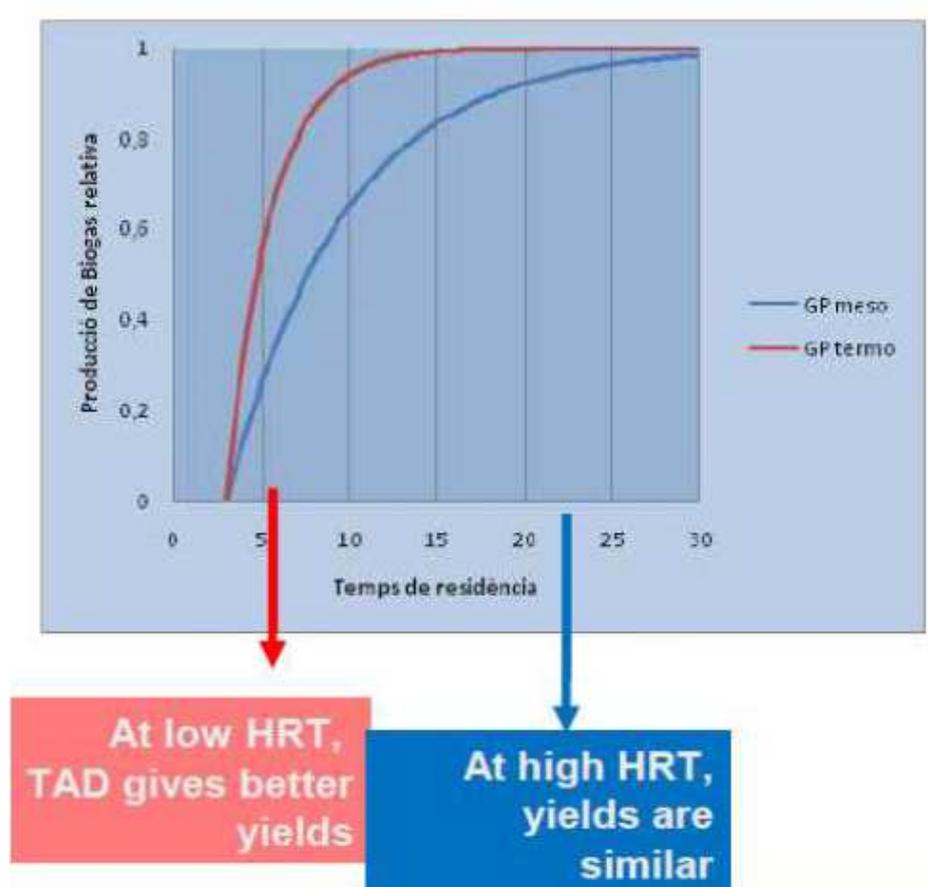


Figura 22: Confronto digestione termofila e mesofila in relazione alla produzione specifica di biogas al variare del tempo HRT

Il grafico sopra riportato mette a confronto due sistemi che operano in condizioni differenti: uno in mesofilia e l'altro in termofilia. Ciò che si osserva è che per tempi brevi (HRT $\approx$ 7-15 d) vi è un forte discostamento tra le due curve e la digestione termofila fornisce rendimenti migliori in termini di produzione specifica di biogas. Per tempi di residenza più lunghi (HRT $>$ 25d), le due curve convergono verso uno stesso valore, quindi i rendimenti dei due sistemi si eguagliano.

L'inattivazione o distruzione dei patogeni è il risultato dell'effetto combinato di temperatura e tempo di ritenzione del digestore. I sistemi convenzionali di digestione mesofila non sono in grado di produrre un fango privo di patogeni, mentre nelle condizioni termofile è possibile ottenerne l'inattivazione. Nel grafico seguente si osserva che l'aumento della temperatura determina una progressiva riduzione dei patogeni nel tempo (caso mesofilo e fango non trattato); nella condizione termofila, invece, il declino si verifica in maniera immediata.

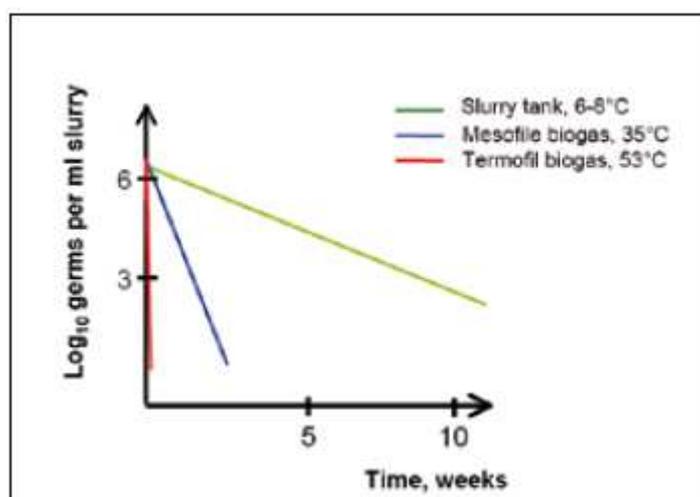


Figura 23: Confronto tra i tassi di riduzione dei patogeni nel digestato (mesofilo e termofilo) e nel fango non digerito (29)

Gli effetti di sanificazione della digestione anaerobica sono illustrati nella seguente tabella: si osserva la differenza della riduzione dei patogeni nel fango non trattato e in quello sottoposto ad AD in regime mesofilo e termofilo.

Tabella 4: Confronto tra il tempo di decimazione (T-90)<sup>6</sup> dei batteri patogeni nei sistemi di AD e nei sistemi di liquami non trattati (29)

Bacteria	AD system		Untreated slurry system	
	53°C hours	35°C days	18-21°C weeks	6-15°C weeks
<i>Salmonella typhimurium</i>	0.7	2.4	2.0	5.9
<i>Salmonella dublin</i>	0.6	2.1	–	–
<i>Escherichiacoli</i>	0.4	1.8	2.0	8.8
<i>Staphylococcus aureus</i>	0.5	0.9	0.9	7.1
<i>Mycobacterium paratuberculosis</i>	0.7	6.0	–	–
Coliform bacteria	–	3.1	2.1	9.3
Group D Streptococci	–	7.1	5.7	21.4
<i>Streptococcus faecalis</i>	1.0	2.0	–	–

Durante la digestione termofila si possono ottenere velocità metaboliche più alte e conseguentemente una crescita specifica e dei tassi di conversione maggiori rispetto al processo mesofilo (30). I tassi di conversione possono essere due o tre volte maggiori rispetto alla condizione mesofila, in funzione del tipo di substrato che deve essere digerito (31). La conversione avanzata è il risultato dell'incremento del tasso di idrolisi per effetto della temperatura più elevata, che produce un aumento

<sup>6</sup> Distruzione del 90% dei patogeni

della produzione volumetrica di biogas a bassi tempi di ritenzione idraulica (32). Tuttavia, la digestione mesofila è ampiamente utilizzata nella maggior parte dei casi, a fronte di una ridotta domanda di energia per il riscaldamento del fango e di una migliore stabilizzazione del processo. La digestione termofila, infatti, presenta diversi svantaggi: l'accumulo di COD e propionato nel surnatante (33), (23), e una minore qualità dell'effluente (più COD solubile) dovuta al basso grado di stabilità del processo. Ma il problema principale della digestione termofila, rispetto a quella mesofila, è la richiesta più elevata di calore per il mantenimento del processo, che potrebbe impattare negativamente nel bilancio energetico finale (34). Inoltre, in condizione termofila, i substrati ricchi di azoto possono causare l'inibizione della metanogenesi, poiché ad alte temperature si raggiungono concentrazioni elevate di ammoniaca libera (NH<sub>3</sub>) (21).

Nelle seguenti tabelle sono riassunti alcuni vantaggi e svantaggi relativi al processo di digestione anaerobica condotta in due regimi termici differenti (35).

Tabella 5: Vantaggi della digestione anaerobica mesofila e termofila

SISTEMA MESOFILO	SISTEMA TERMOFILO
<ul style="list-style-type: none"> <li>- Durante il processo il materiale organico è stabilizzato; il fango fermentato può essere utilizzato come fertilizzante</li> <li>- Riduzione della quantità di fango prodotto</li> <li>- Miglioramento della capacità di riduzione dell'acqua dai fanghi</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Incremento della produzione di biogas grazie alla maggiore velocità di reazione: il biogas è composto da una quantità maggiore di metano, mentre il contenuto di solfuro di idrogeno è ridotto</li> <li>- Riduzione della durata del processo</li> <li>- Volume del reattore minore</li> <li>- Maggiore inattivazione dei patogeni</li> <li>- Maggiore disidratazione del fango</li> <li>- Formazione ridotta di schiume nel reattore</li> </ul>

Tabella 6: Svantaggi della digestione anaerobica mesofila e termofila

SVANTAGGI DIGESTIONE ANAEROBICA	
SISTEMA MESOFILO (in relazione al fango instabile)	SISTEMA TERMOFILO (in relazione al fango mesofilo)
<ul style="list-style-type: none"> <li>- Costi di investimento più elevati a causa dell'incremento del volume del reattore e della durata del processo</li> <li>- Influenza dei metalli pesanti sull'interruzione del processo di fermentazione</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Domanda di energia più elevata per il riscaldamento del digestore</li> <li>- Sensibilità a fluttuazioni improvvise di temperatura;</li> <li>- Sensibilità ai metalli pesanti tossici</li> </ul>

### 3.2.1 DIGESTIONE MESOFILA VS TERMOFILO: CASI STUDIO

Il regime di temperatura di un digestore (mesofilo o termofilo) può essere considerato uno dei fattori più importanti ai fini della produzione potenziale di biogas, perciò sono stati svolti numerosi studi e ricerche con lo scopo di investigare e identificare la configurazione di processo ottimale. Di seguito ne sono riportati alcuni.

Nel 2013 è stata condotta una campagna sperimentale, sia su scala pilota che su grande scala, riguardante la digestione del WAS e di rifiuti organici in condizioni mesofile e termofile (36).

La digestione anaerobica del WAS può risultare una tecnica poco efficace sia da un punto di vista processuale che economico: i valori di produzione specifica di biogas (SGP: Specific Gas Production) sono generalmente inferiori a  $0.2 \text{ m}^3 \text{ kgVS}_{\text{fed}}^{-1}$  poiché l'efficacia di rimozione dei solidi volatili è del 20-30%. Perciò, i digestori anerobici sono tipicamente poco caricati e scarsamente efficienti: il loro bilancio energetico spesso risulta negativo durante la stagione invernale. Una pratica comune, per migliorare le performance di processo, è di unire i rifiuti organici al WAS.

Per quanto riguarda il passaggio da un regime mesofilo ad uno termofilo, ci sono diverse strategie: la prima è uno switch diretto della temperatura da  $35^\circ\text{C}$  a  $55^\circ\text{C}$ ; mentre, la seconda è un incremento graduale affinché i microrganismi possano acclimatarsi alla nuova temperatura. In questo lavoro sperimentale è stata implementata la prima strategia, testata in un processo di digestione anaerobica su scala pilota. Tale unità è alimentata con una miscela di WAS e frazione organica di rifiuti alimentari raccolti nell'impianto di trattamento acque reflue di Treviso. Durante il cambio di temperatura, l'alimentazione è interrotta per evitare un sovraccarico del substrato organico.

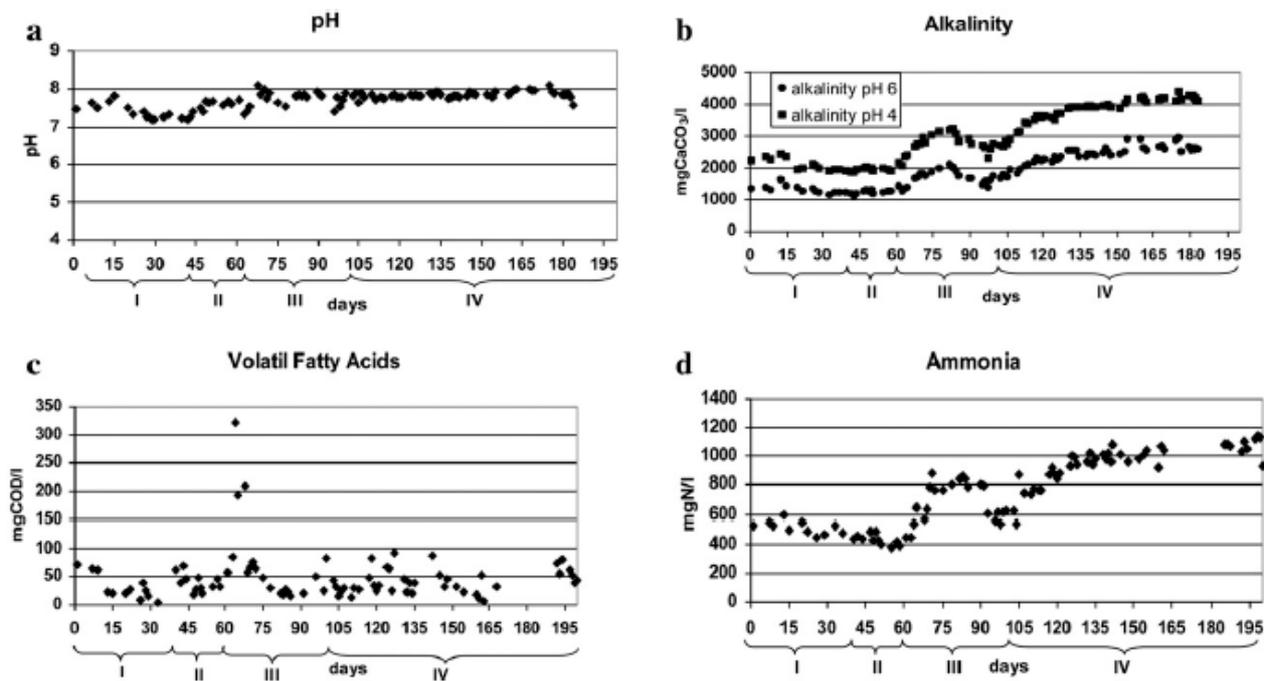


Figura 24: Parametri di stabilità nell'esperimento su scala pilota: a) pH, b) alcalinità, c) acidi grassi volatili, d) ammoniaca

Secondo i profili riportati in figura, la conversione del sistema dal regime mesofilo a quello termofilo non ha prodotto alcun problema sulla stabilità del processo; l'unica prova di instabilità è legata agli acidi grassi volatili nei primi giorni dello switch. In generale, i livelli di VFA e pH sono gli stessi in entrambe le condizioni termiche, mentre le concentrazioni di alcalinità e di ammoniaca aumentano costantemente durante la sperimentazione: questo comportamento è strettamente correlato alla tipologia di substrato utilizzato; infatti, l'elevata degradazione della frazione organica dei rifiuti solidi porta ad un rapido rilascio di ammoniaca nella fase liquida per effetto della demolizione delle proteine.

Secondo i dati riportati nella figura e tabella seguenti, si osserva un netto aumento delle rese a seguito dell'incremento di temperatura fino all'intervallo termofilo: i valori di tasso di produzione di biogas (GPR) sono cambiati da 0,53 a 0,78 m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>·d, mentre la produzione specifica di biogas (SGP) da 0,34 a 0,49 m<sup>3</sup>/kgVS (con un aumento del 47% e 44%, rispettivamente), nonostante venga applicato lo stesso OLR.

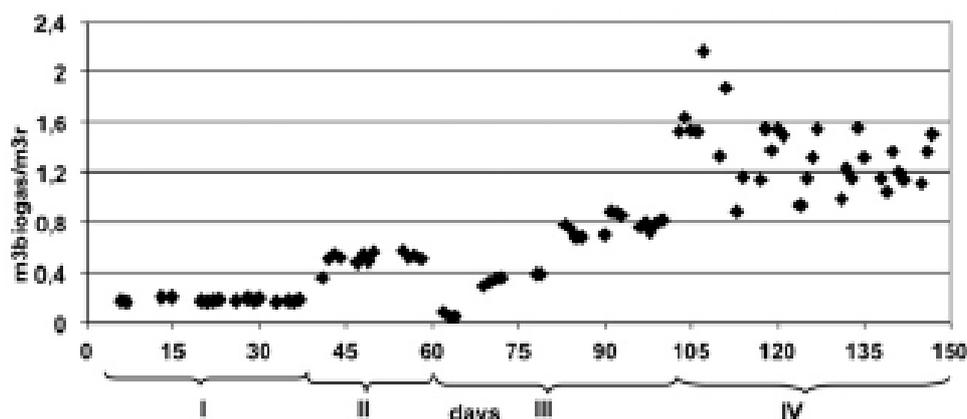


Figura 25: Produzione del biogas a scala pilota

Tabella 7: Principali risultati ottenuti nella sperimentazione su scala pilota

Parameter (referred to reactor content)	Period I	Period II	Period III	Period IV
	Start-up (sludge)	Mix, 50% OFMSW <sup>a</sup>	Mix, 50% OFMSW <sup>a</sup>	Mix, 100% OFMSW <sup>a</sup>
T, °C	37	37	55	55
OLR, kgTVS/m <sup>3</sup> d	1.22	1.60	1.66	2.21
HRT, d	22.1	23.5	22.3	21.6
NH <sub>3</sub> gN/l	0.48	0.39	0.59	0.99
Alkalinity pH 6, mg CaCO <sub>3</sub> /l	1223	1233	1544	2439
Alkalinity pH 4, mg CaCO <sub>3</sub> /l	1973	1940	2570	3903
pH	7.3	7.6	7.7	7.8
VFA tot, mgCOD/l	19.0	36.4	52.6	43.0
TKN out gN/l	1.4	1.4	1.1	1.3
Ptot out g/l	0.8	0.6	0.8	0.7
SGP, m <sup>3</sup> /kgTVS <sub>fed</sub> d	0.15	0.34	0.49	0.57
GPR, m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> d	0.18	0.53	0.78	1.24
CH <sub>4</sub> , %	61.0	60.4	61.6	62.2

Sulla base dei risultati positivi ottenuti su scala pilota, lo stesso approccio è stato applicato su grande scala. La conversione della temperatura viene realizzata in 15 giorni e il carico finale relativo alla frazione organica è del 50% del carico di progettazione. Il processo manifesta lo stesso comportamento osservato nella sperimentazione su scala pilota: i parametri di stabilità hanno lo stesso andamento dopo il cambio di temperatura (per 6 HRT). Tuttavia, gli acidi grassi volatili si presentano in concentrazioni maggiori rispetto a quelle ottenute su scala pilota, ma i valori sono bassi (<300mgCOD/l) da non influire sulla stabilità del processo. Anche i valori di rendimento, in termini di GPR e SGP, replicano i risultati osservati a scala pilota: mentre in condizioni mesofile i rendimenti osservati su scala pilota e su grande scala sono gli stessi, in regime termofilo i risultati su grande scala sono anche migliori (Tabella 8).

Tabella 8: Risultati ottenuti nell'applicazione su grande scala

	Full-scale, mesophilic	Full-scale, thermophilic
OLR, kgTVS/m <sup>3</sup> d	1.62	1.28
SGP, m <sup>3</sup> /kgTVS <sub>fed</sub>	0.35	0.55
GPR, m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> d	0.56	0.70
CH <sub>4</sub> , %	60.0	60.0
TVS % removed	39.5	47.2
pH	7.2	7.6
TA (pH 6), mgCaCO <sub>3</sub> /l	1073	1444
TA (pH 4), mgCaCO <sub>3</sub> /l	1775	2533
VFA, mgCOD/l	270.1	267.8
N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , mgN/l	0.42	0.69

Inoltre, considerando i risultati sul bilancio di energia e di massa, è stato dimostrato che è possibile raggiungere una condizione autotermica trattando 6.5 tonnellate di OFMSW (Organic Fraction Municipal Solid Waste) al giorno in un impianto di trattamento di acque reflue di 50.000 abitanti equivalenti. Infine, tale approccio ha consentito di produrre un digestato le cui caratteristiche sono adeguate alla produzione di un compost di qualità; deve però essere sottoposto ad una semplice fase di post-stabilizzazione aerobica, considerando un basso HRT a causa dell'elevata stabilità biologica già raggiunta nella fase anaerobica. I contenuti di metalli pesanti rientrano nel limite più rigoroso utilizzato in Europa per gli ammendanti di alta qualità.

Nel 2014 è stata eseguita un'altra ricerca riguardante la caratterizzazione delle cinetiche di un processo anaerobico dei fondi di caffè (coffee grounds) e del fango di supero, in condizioni mesofile e termofile (37). Le caratteristiche cinetiche della digestione anaerobica mesofila e termofila non sono le stesse a causa delle difformità presenti tra le comunità batteriche e i percorsi metabolici. In tale sperimentazione, gli stadi della digestione sono studiati separatamente, con lo scopo di determinare l'effetto della temperatura su ognuno di essi.

I dati sperimentali di ogni fase sono simulati mediante l'equazione modificata di Gompertz:

$$P = P_0 \cdot \exp \left\{ -\exp \left[ \frac{R_{max} \cdot e}{P_0} \cdot (t_0 - t) + 1 \right] \right\}$$

Dove P è il rapporto di conversione del substrato (gCOD/gCOD aggiunto), P<sub>0</sub> è il potenziale di conversione dei prodotti intermedi di ogni fase (gCOD/gCOD aggiunto), R<sub>max</sub> è la velocità di conversione massima (gCOD/gCOD aggiunto · d), t<sub>0</sub> è il tempo di ritardo (lag time-days) ed e=2.718281828. Le costanti P<sub>0</sub> e t<sub>0</sub> sono stimate attraverso un programma di interpolazione non lineare utilizzando "Original 8.5".

Tabella 9: Parametri cinetici di ogni fase della digestione anaerobica ottenuti con il modello di Gompertz

		Thermophilic				Mesophilic			
		Hydrolysis	Acidogenesis	Acetogenesis	Methanogenesis	Hydrolysis	Acidogenesis	Acetogenesis	Methanogenesis
Raw coffee	$P_0$	$0.813 \pm 0.019$	$0.715 \pm 0.009$	$0.645 \pm 0.008$	$0.645 \pm 0.007$	$0.838 \pm 0.006$	$0.763 \pm 0.004$	$0.763 \pm 0.004$	$0.763 \pm 0.004$
	$R_{max}$	$0.091 \pm 0.011$	$0.072 \pm 0.004$	$0.067 \pm 0.003$	$0.068 \pm 0.003$	$0.048 \pm 0.001$	$0.046 \pm 0.001$	$0.046 \pm 0.001$	$0.046 \pm 0.001$
	$R^2$	0.978	0.992	0.994	0.996	0.999	0.999	0.999	0.999
Ground coffee	$P_0$	$0.760 \pm 0.165$	$0.650 \pm 0.004$	$0.578 \pm 0.004$	$0.579 \pm 0.003$	$0.804 \pm 0.005$	$0.740 \pm 0.003$	$0.740 \pm 0.003$	$0.740 \pm 0.003$
	$R_{max}$	$0.125 \pm 0.015$	$0.099 \pm 0.004$	$0.096 \pm 0.004$	$0.097 \pm 0.002$	$0.069 \pm 0.002$	$0.062 \pm 0.001$	$0.062 \pm 0.001$	$0.062 \pm 0.001$
	$R^2$	0.98	0.997	0.997	0.999	0.999	0.999	0.999	0.999
Sludge	$P_0$	$0.490 \pm 0.012$	$0.458 \pm 0.017$	$0.482 \pm 0.020$	$0.482 \pm 0.020$	$0.361 \pm 0.012$	$0.358 \pm 0.010$	$0.358 \pm 0.010$	$0.358 \pm 0.010$
	$R_{max}$	$0.066 \pm 0.009$	$0.047 \pm 0.009$	$0.031 \pm 0.004$	$0.031 \pm 0.004$	$0.021 \pm 0.003$	$0.020 \pm 0.002$	$0.020 \pm 0.002$	$0.020 \pm 0.002$
	$R^2$	0.962	0.925	0.95	0.951	0.955	0.972	0.972	0.972

L'idrolisi rappresenta la prima fase della digestione anaerobica, in cui la materia organica complessa è idrolizzata in monomeri, quali amminoacidi, zuccheri e acidi grassi. La digestione termofila del WAS non solo accelera la velocità di reazione ma aumenta anche il potenziale di idrolisi  $P_0$  dal 37% al 49.2% (Tabella 9).

Nella fase di acidogenesi, la materia idrolizzata (il COD solubile) è convertita in acidi grassi volatili (VFA) dai batteri acidificanti. Nella condizione termofila, la massima velocità di acidogenesi del WAS aumenta da 0.020 a 0.047 e il potenziale di acidificazione dal 35.8% al 45.8%.

Nello stadio di acetogenesi, tutti gli acidi grassi volatili presenti nella forma  $C_3-C_6$  devono essere convertiti in acetato. Se la velocità di produzione supera quella di degradazione, si registrerà un accumulo di VFA. Nella condizione mesofila si verifica sempre che  $R_{max(ace)} = R_{max(aci)}$ , cioè che la velocità di reazione dell'acidogenesi uguaglia quella di acetogenesi: tutti gli acidi grassi volatili sono convertiti in acetato dai batteri acidificanti. In regime termofilo invece,  $R_{max(ace)} < R_{max(aci)}$ , quindi si osserva un accumulo di VFA poiché la velocità di produzione supera quella di degradazione. Il regime termofilo favorisce il potenziale di acetogenesi: gli acidi grassi volatili accumulati si degradano efficacemente nella seconda metà della digestione anaerobica (Figura 26).

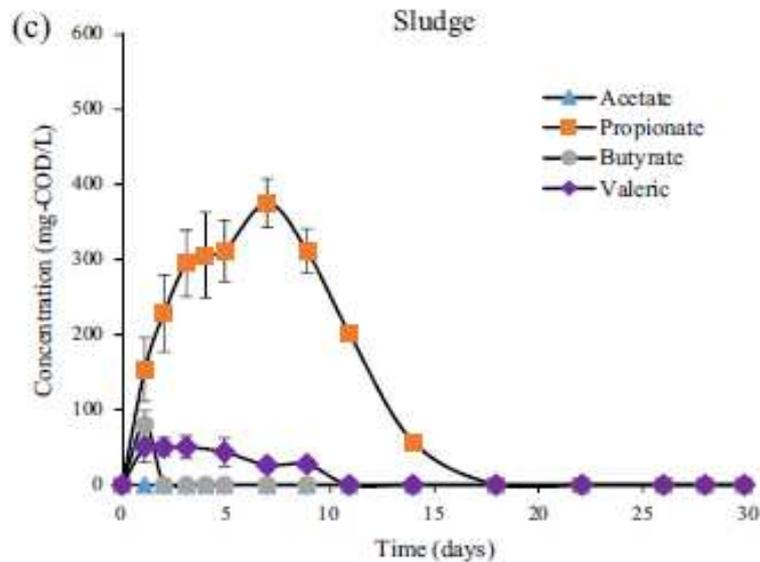


Figura 26: Variazione dei VFA nella digestione anaerobica termofila del fango

Nello stadio di metanogenesi, si verifica la completa conversione dell'acetato in metano in entrambe le condizioni termiche. Perciò, la produzione potenziale di metano dipende dalla frazione di rifiuti organici che può essere convertita in acetato. Per entrambi i substrati, raw coffee e coffee grounds, la produzione potenziale di metano diminuisce di oltre il 15% in condizione termofila (a causa dell'accumulo di VFA), mentre aumenta dal 35.8% al 48.2% quando il substrato è il WAS.

Il confronto tra  $R_{max}$  e  $P_0$ , per ogni stadio, rivela che uno dei benefici della digestione termofila sia l'aumento della velocità di reazione e del potenziale di idrolisi; la produzione di metano invece, dipende dalle proprietà fisicochimiche del substrato.

La digestione anaerobica è considerata un processo multi-step, in cui la velocità di reazione globale dipende dalla reazione più lenta. Teoricamente, l'idrolisi è considerata la fase limitante del processo, ma in realtà il problema principale nella digestione termofila è l'accumulo di VFA.

In questo studio, è stato utilizzato il modello Gompertz modificato per simulare le fasi della digestione anaerobica e per determinare i parametri cinetici. La fase limitante è stata individuata confrontando i valori di  $R_{max}$  ottenuti per ogni fase.

La condizione termofila ha migliorato significativamente la fase di idrolisi e la resa di metano. L'ordine della velocità di reazione del WAS in condizioni termofile è il seguente:  $R_{max(idrolisi)} > R_{max(Acidogenesi)} > R_{max(Acetogenesi)} = R_{max(Metanogenesi)}$ . Si osserva dunque, che l'acetogenesi rappresenta la fase limitante in condizioni termofile. In regime mesofilo, l'ordine di reazione è lo stesso in tutte le fasi quindi è necessario confrontare il potenziale  $P_0$  per identificare la fase limitante del processo. In tal caso, è risultato che l'idrolisi rappresenta la fase limitante perché ha il valore di  $P_0$  più basso.

Dunque, secondo lo studio è ritenuto un errore identificare l'idrolisi come la fase limitante in tutti i casi di digestione anaerobica.

Nel 2016, è stato eseguito uno studio con lo scopo di valutare i potenziali benefici (1) dell'ottimizzazione della digestione mesofila e (2) del suo passaggio al regime termofilo in tre impianti di trattamento di acque reflue situati in Olanda (Tilburg-Noord, Land van Cuijk e Bath), (3) compresa una prova su grande scala a Bath (3). La configurazione dell'impianto a Land Van Cuijk differisce da quella degli altri due, in quanto non possiede alcuna vasca di sedimentazione primaria (quindi no fanghi primari) ma solamente un piccolo digestore anaerobico. Le caratteristiche dei tre impianti sono raffigurate nella tabella seguente.

Tabella 10: Parametri generali di progettazione e di processo degli impianti di digestione anaerobica nei tre impianti di trattamento di acque reflue situati in Olanda

	Tilburg-Noord	Land van Cuijk	Bath
Capacity (population equivalents)	375,000	175,000	536,000
Sludge production (kg ODM capita <sup>-1</sup> year <sup>-1</sup> )(primary + secondary)	16.1 (9.6 + 6.5)	12.4 (0 + 12.4)	10.9 (5.4 + 5.5)
Digester volume (m <sup>3</sup> )	2 × 4400	2900	2 × 5430
Digester loading rate (kg ODM m <sup>-3</sup> d <sup>-1</sup> )	1.86	2.05	1.48
Digester SRT (d)	20	25	20

I vantaggi dell'ottimizzazione dei parametri operativi e dell'efficienza di cogenerazione (sistemi CHP: Cogeneration o Combined Heat and Power) sono valutati in termini di: autosufficienza energetica dell'intero impianto di trattamento e spese operative (OPEX Cost: Operating Expenditure Cost) del trattamento dei fanghi mediante digestione anaerobica. I risultati sono rappresentati nelle figure seguenti.

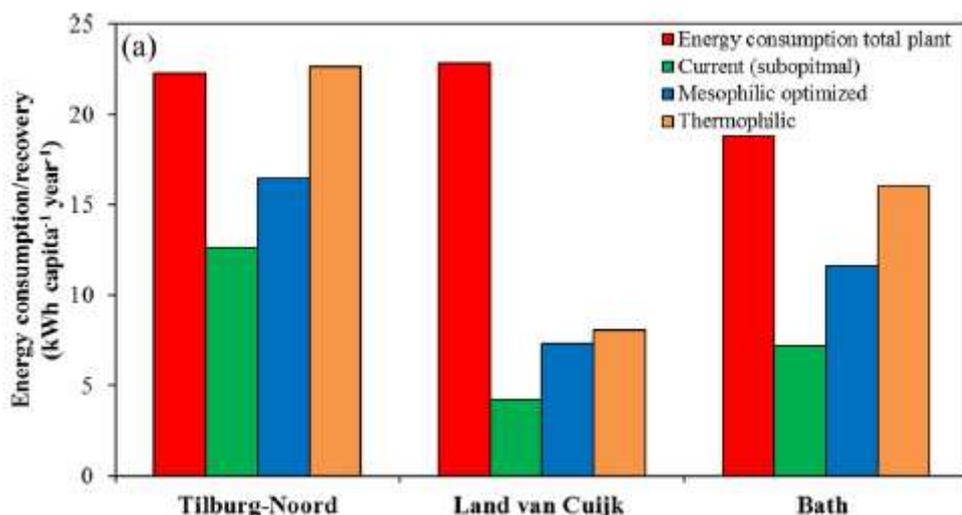


Figura 27: Risultati del consumo e della produzione di energia complessivi per diversi scenari di digestione in tre impianti di trattamento di acque reflue

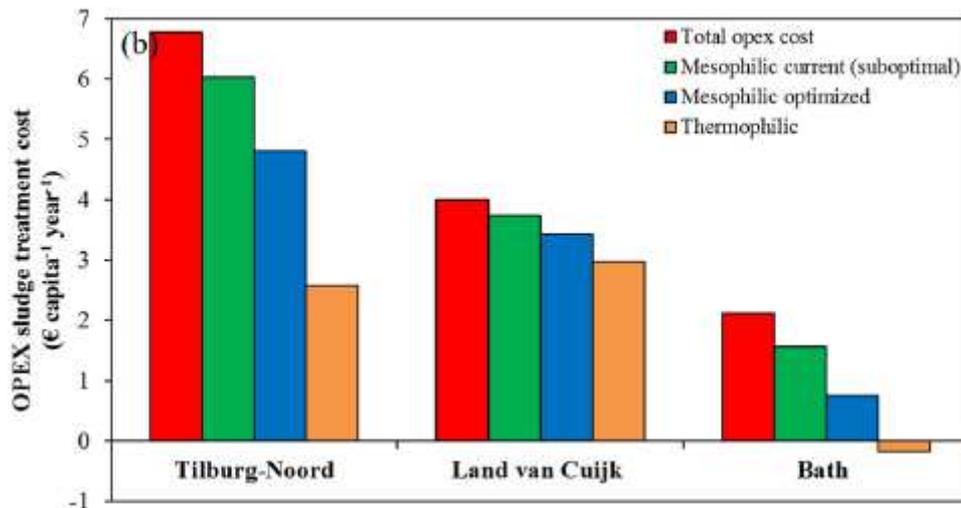


Figura 28: Risultati dei costi di trattamento dei fanghi (OPEX) per diversi scenari di digestione in tre impianti di trattamento di acque reflue

Nella situazione attuale la digestione mesofila non ottimizzata copre il 57% (Tilburg-Noord), 18% (Land van Cuijk) e 38% (Bath) del fabbisogno energetico totale dell'impianto. L'ottimizzazione del processo mesofilo porta a valori di copertura energetica del 74% per Tilburg-Noord, del 32% per Land van Cuijk e del 62% per Bath. Il potenziale aumento dell'efficienza di cogenerazione nell'impianto di Land van Cuijk non produce un incremento analogo nel recupero di energia per l'assenza dell'unità di sedimentazione primaria e quindi di fanghi primari (più biodegradabili rispetto ai biologici).

Per quanto riguarda i costi di trattamento, il motivo della differenza tra Land van Cuijk e Bath è legato alle dimensioni dell'impianto: in generale i costi di trattamento delle acque reflue aumentano al diminuire delle dimensioni dell'impianto. Il trattamento più oneroso è imputabile all'impianto di Tilburg-Noord e può essere dovuto alla maggiore produzione di fanghi e al minor contenuto di sostanza secca nei fanghi anaerobici disidratati. Dunque, l'ottimizzazione del processo mesofilo ha prodotto un aumento della conversione del COD in metano e una riduzione della produzione di fanghi e dei costi di smaltimento dei fanghi digeriti.

Un'efficace transizione dalla digestione mesofila a quella termofila dipende fortemente dall'equilibrio tra l'aumento della produzione di biogas e i requisiti di riscaldamento aggiuntivi. In questo studio è risultato che tale transizione ha determinato l'aumento della produzione di biogas, connesso alla maggiore efficienza di conversione del COD. Ciò ha comportato un incremento della copertura energetica del consumo totale di energia dell'impianto a valori di 102%, 35% e 85% per Tilburg-Noord, Land van Cuijk e Bath, rispettivamente. Come nel caso di processo di digestione mesofila ottimizzato, l'aumento è più pronunciato in Tilburg-Noord e Bath, poiché nel processo di digestione vengono digeriti sia fanghi primari che secondari (in Land van Cuijk solo i secondari). Il passaggio

dalla digestione mesofila a quella termofila porta anche ad una riduzione dei costi di trattamento dei fanghi (sia di disidratazione che di smaltimento), principalmente a causa di una ridotta produzione di fanghi.

Pertanto, la digestione termofila può essere considerata economicamente fattibile, anche quando viene digerito solo il WAS, come nel caso di Land van Cuijk. Tuttavia, per ottenere l'autosufficienza energetica e/o la copertura completa dei costi operativi di trattamento dei fanghi anaerobici, è necessaria la produzione di fanghi primari.

In conclusione, per convalidare i benefici previsti dalla digestione termofila rispetto a quella mesofila (di fanghi sia primari che secondari), è stato condotto un esperimento su grande scala nell'impianto di Bath. Questo impianto è composto da due digestori, entrambi con un volume di 5430 m<sup>3</sup> di cui uno mantenuto in condizioni mesofile, mentre l'altro è stato trasformato in un digestore termofilo. La resa di metano nella condizione termofila è aumentata dell'8,9% rispetto a quella mesofila. Oltre all'aumento nella produzione di metano, è stato osservato anche un aumento del rilascio di nutrienti.

Tabella 11: Confronto tra delle prestazioni della digestione termofila in via sperimentale e grande scala presso l'impianto di trattamento di Bath

	Projected performance	Full-scale trial
Methane production (m <sup>3</sup> m <sup>-3</sup> d <sup>-1</sup> )	0.77	0.82
TAN concentration (mg NL <sup>-1</sup> )	1353	984
Orthophosphate concentration (mg PL <sup>-1</sup> )	267	188
Additional heating required	Yes	No

Nella tabella sopra riportata si osserva la convergenza dei risultati della digestione termofila, in termini di produzione di metano, ottenuti in via sperimentale e su grande scala. Tuttavia, sia le concentrazioni di TAN<sup>7</sup> che di ortofosfato nel digestato sono leggermente inferiori a quanto previsto; difformità legate probabilmente alla differenza nella composizione dei fanghi.

<sup>7</sup> Total Ammonia Nitrogen

## 4 DESCRIZIONE E DISCUSSIONE RISULTATI SPERIMENTAZIONE

La digestione anaerobica è impiegata in tutto il mondo in quanto rappresenta il processo più efficace per la stabilizzazione sia del fango primario che di quello secondario. Tuttavia, è risaputo che l'obiettivo di tale processo non è solo di ridurre il volume dei fanghi e di renderli stabili, ma soprattutto di produrre una quantità di biogas sufficiente per autosostenere termicamente il processo di digestione e di fornire energia all'impianto di trattamento e/o ad altri utenti. In questo contesto, la ridotta biodegradabilità del fango secondario rappresenta uno svantaggio perché limita la produzione di metano, la riduzione dei solidi volatili e il recupero di energia.

L'impianto di trattamento acque reflue SMAT di Torino ha una capacità di trattamento di 3,800,000 abitanti equivalenti e genera 4320 kg TS/h di fango, di cui il 64% è fango primario. La portata massica di fango secondario è pari a 1555 kg TS/h con un contenuto medio di solidi del 0.8% (tenore di solidi all'uscita del sedimentatore secondario). La fase di digestione anaerobica è realizzata in sei reattori di volume pari a 12,000 m<sup>3</sup>, in cui avviene la trasformazione della sostanza organica presente nei fanghi preispessiti, attraverso l'azione di batteri anaerobi che operano e si sviluppano alla temperatura di 38°C (condizione mesofila). Nella situazione attuale, tre digestori su cinque (uno è periodicamente in manutenzione) sono alimentati con fango primario, mentre i due restanti con fango secondario. La modalità di gestione della linea fanghi, con un pre-ispessimento preliminare a gravità che consente di ottenere un contenuto di solidi del 3% circa sia nel fango primario che secondario e una successiva digestione anaerobica senza pretrattamenti o trattamenti intermedi, non garantisce il completo autosostentamento termico dei digestori, specialmente durante le stagioni invernali (8). Per questo motivo, è necessario trovare la configurazione ideale per favorire la lisi cellulare del fango e quindi implementare il processo in termini di produzione di biogas.

Il lavoro di sperimentazione consiste nell'esecuzione di una prova pilota per valutare l'effetto dell'applicazione di temperature nel range termofilo (55°C) alla digestione anaerobica. È stato svolto nei laboratori di Chimica Ambientale e Biologico del Diati, il Dipartimento di Ingegneria dell'Ambiente, del Territorio e delle Infrastrutture del Politecnico di Torino in collaborazione con il centro di ricerca di SMAT (Società Metropolitana Acque Torino). La prova è eseguita su scala pilota in un reattore CSTR di volume pari a 300 litri. Il fango di alimentazione proviene dall'impianto SMAT ed è il fango di supero estratto dai sedimentatori secondari dopo che è stato sottoposto al ciclo biologico del processo depurativo. Lo scopo della sperimentazione è quello di valutare l'efficienza di tale sistema in termini di produzione di biogas e di auto-sostenibilità, e di verificare l'applicabilità su grande scala, tenendo conto delle attuali condizioni operative dell'impianto

## 4.1 RISULTATI SPERIMENTAZIONE

### 4.1.1 CARATTERISTICHE SUPERO DI ALIMENTO E DIGESTATO

La prova è stata eseguita su un reattore pilota CSTR (Continuous-flow-Stirred -Tank Reactor) di 300 litri, operante in semicontinuo e in condizioni termofile. Il volume utile del reattore è di 240 litri (l'80% del volume totale), mentre la parte restante (volume di testa) è occupata dal biogas prodotto. Il tempo di ritenzione idraulica HRT è di 20 giorni.



Figura 29: Digestore pilota CSTR da 300 litri

La sperimentazione è iniziata il 28/02/2019: il digestore è stato caricato con 12 litri di fango di supero e 228 litri di inoculo termofilo prelevati dall'impianto di trattamento di acque reflue SMAT di Torino. Per raggiungere le condizioni stazionarie, la durata del processo deve essere di almeno tre volte l'HRT, ma in questo caso la sperimentazione è durata molto di più (07/06/2019).

L'HRT è fissato a 20 giorni, e avendo un volume utile pari a 240 litri, il volume di fango alimentato e scaricato giornalmente è di 12 litri. Quando si alimenta il digestore, per mantenere inalterato il suo volume utile, si preleva una quantità analoga di digestato. Il reattore viene alimentato per cinque giorni a settimana con lo stesso fango. I campioni del fango di alimentazione e del digestato vengono esaminati mediante analisi fisiche e chimiche che consentono di determinare i parametri TS, VS,

COD, pH e FOS/TAC, secondo le procedure standard (descritte nell'**Errore. L'origine riferimento non è stata trovata.**). Le caratteristiche del supero e del digestato sono di seguito riportate.

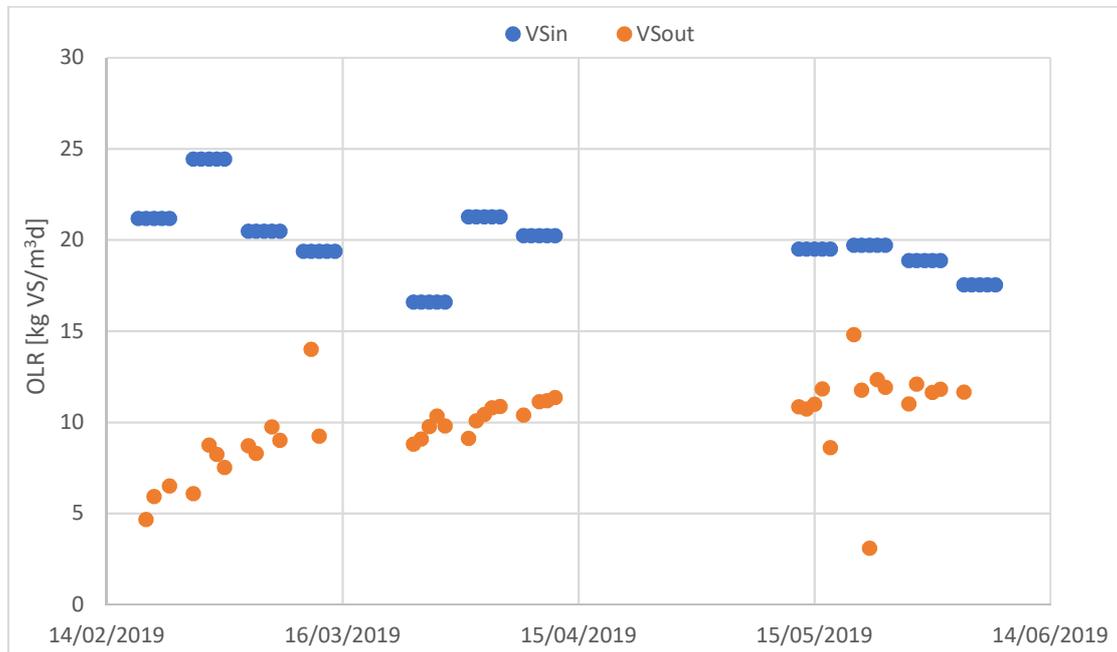


Figura 30: OLR del supero di alimento e del digestato in termini di SV

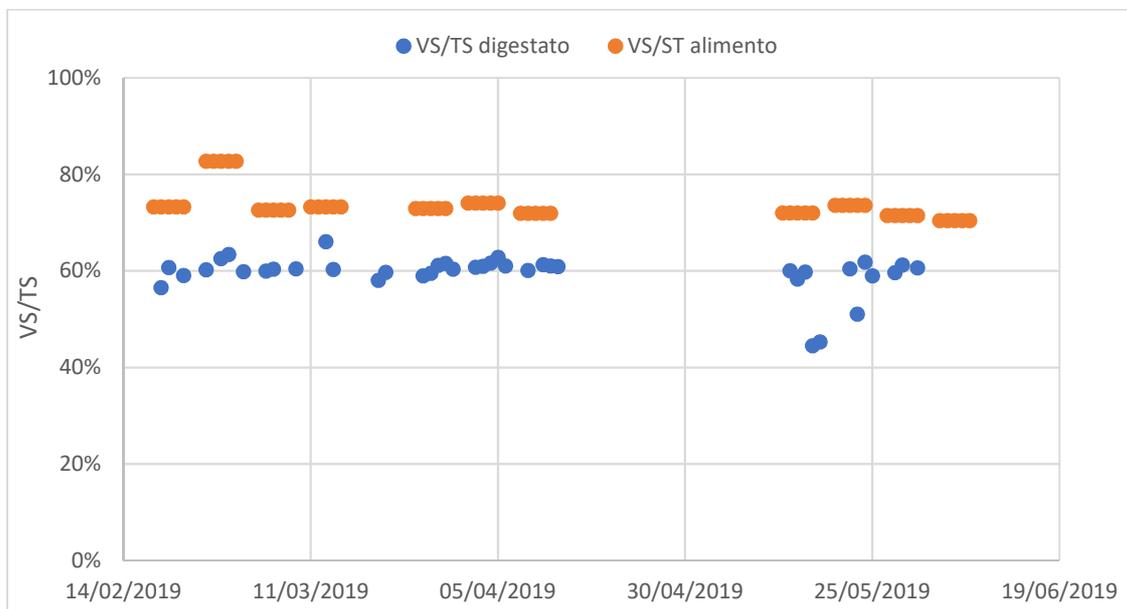


Figura 31: Caratterizzazione supero di alimento e digestato in termini di rapporto VS/TS (%)

Il tenore di secco del fango di alimentazione, durante la digestione in semi-continuo, ha valori di  $2.71 \pm 0.2\%$  TS e un rapporto VS/TS di  $73.45 \pm 3.1\%$ . Il digestato presenta tenori di secco pari a

$1.61 \pm 0.47\%$ , con un rapporto VS/TS di  $59.10 \pm 10.61\%$ . Il tasso di rimozione della sostanza organica, in termini di solidi volatili, è di circa il 50 %.

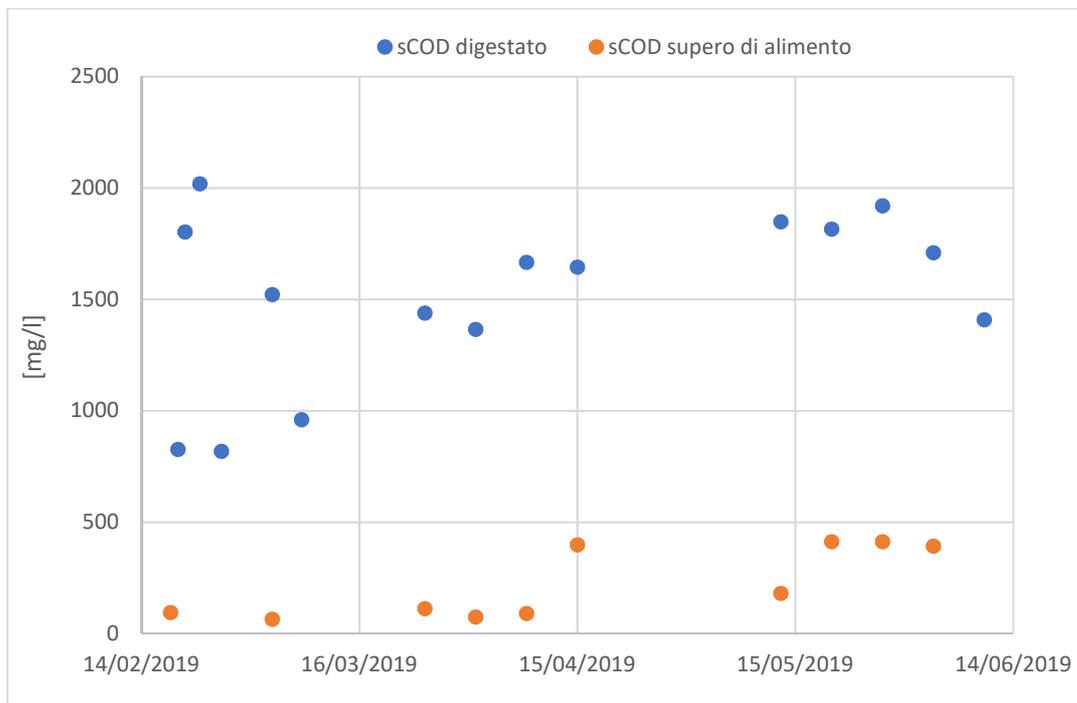


Figura 32: Caratterizzazione supero di alimento e digestato in termini di sCOD

Come si può notare dai valori ottenuti per il l'sCOD, la digestione anaerobica termofila ha favorito la solubilizzazione della sostanza organica con incrementi considerevoli rispetto al campione di fango tal quale.

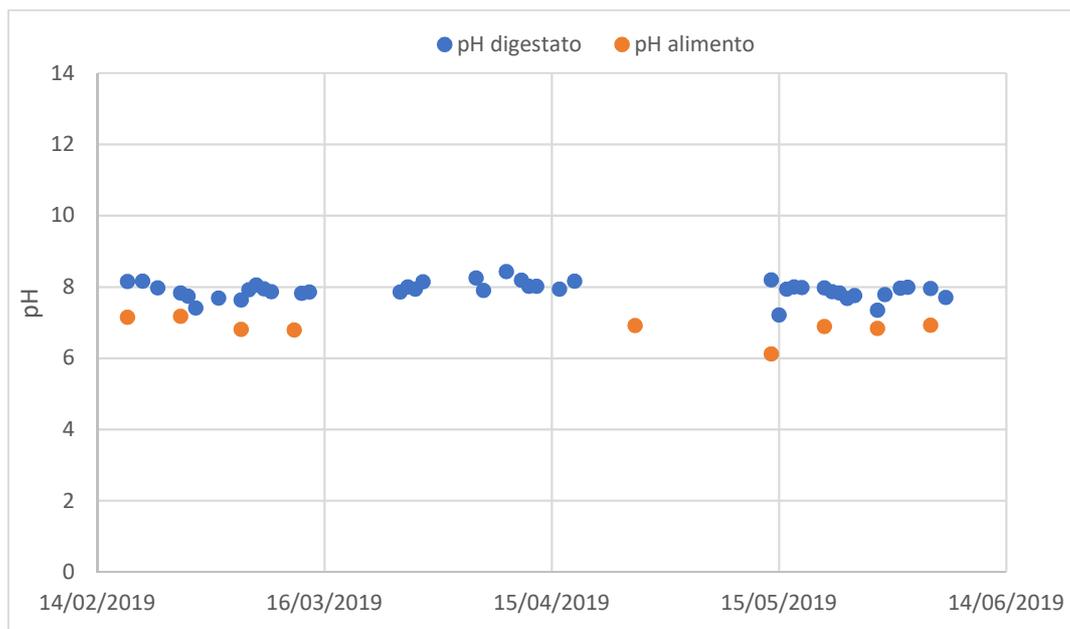


Figura 33: Caratterizzazione supero di alimento e digestato in termini di pH

In *Figura 33*, si osserva che i valori di pH relativi al supero di alimento risultano leggermente acidi e prossimi alla neutralità. Mentre, a seguito del processo di digestione, è possibile riscontrare un aumento del pH verso valori basici. Nel supero di alimento, il pH medio è  $6.85 \pm 0.3$ , mentre nel digestato è  $7.91 \pm 0.24$ .

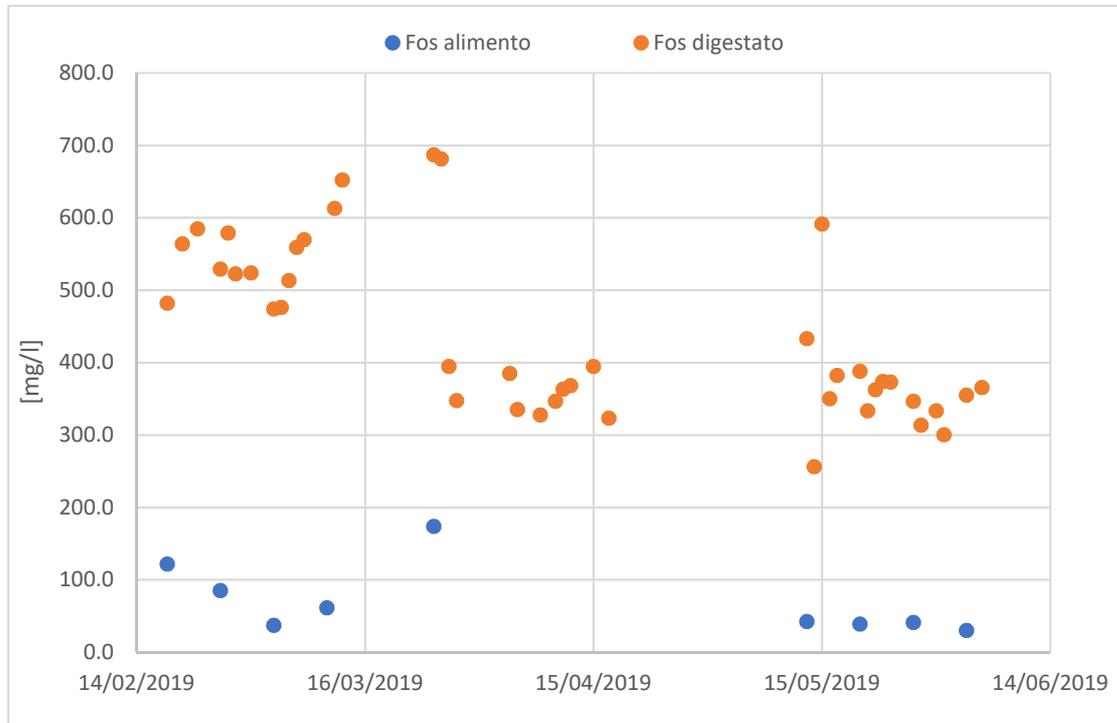


Figura 34: Caratterizzazione supero di alimento e digestato in termini di FOS

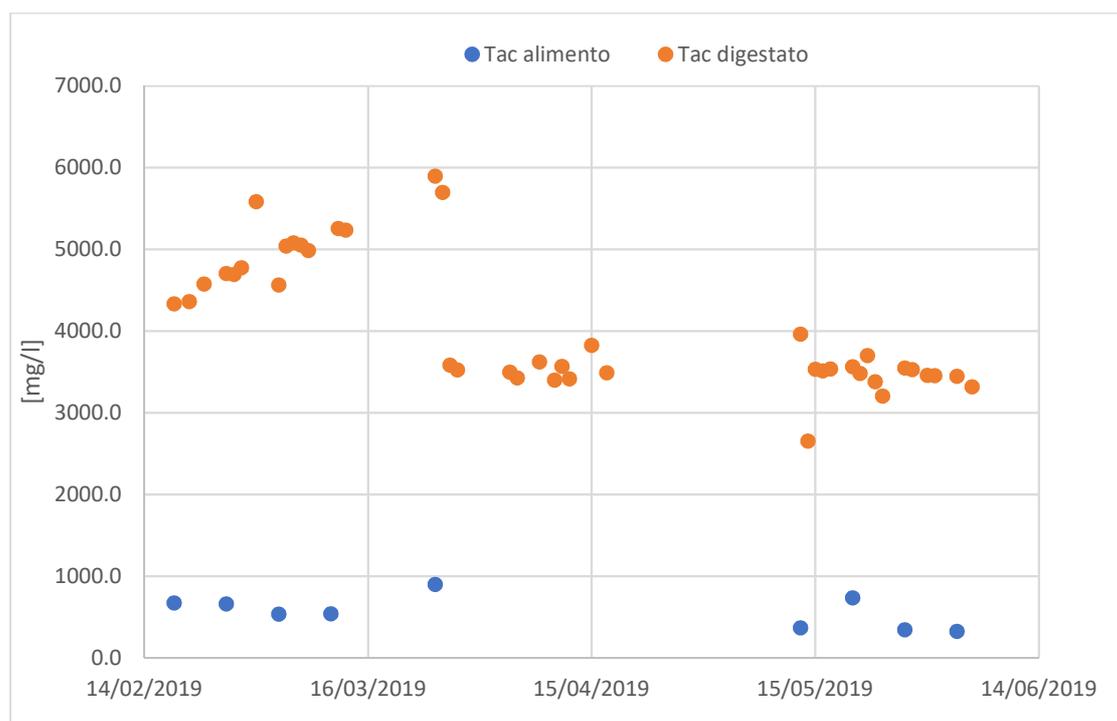


Figura 35: Caratterizzazione supero di alimento e digestato in termini di TAC

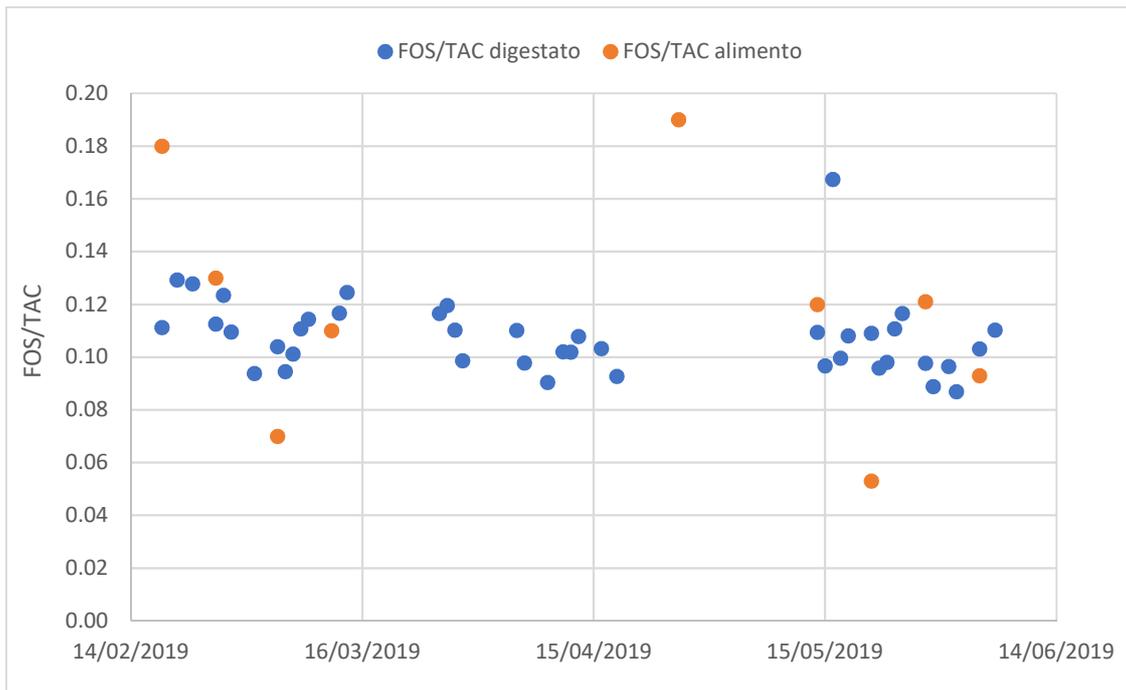


Figura 36: Caratterizzazione supero di alimento e digestato in termini di FOS/TAC

In *Figura 34*, *Figura 35* e *Figura 36* sono riportati i valori ottenuti dalle analisi sul supero di alimento e sul digestato relative a Fos, Tac e rapporto FOS/TAC. Nel supero di alimento il FOS/TAC è  $0.119 \pm 0.045$ . Mentre nel caso del digestato è  $0.11 \pm 0.01$ .

Dalle figure, è possibile osservare che il FOS, termine relativo alla concentrazione di acidi grassi volatili, ha subito un notevole incremento nel digestato. L'aumento della concentrazione di acidi grassi volatili è accompagnato da un analogo aumento del TAC, quindi dell'alcalinità.

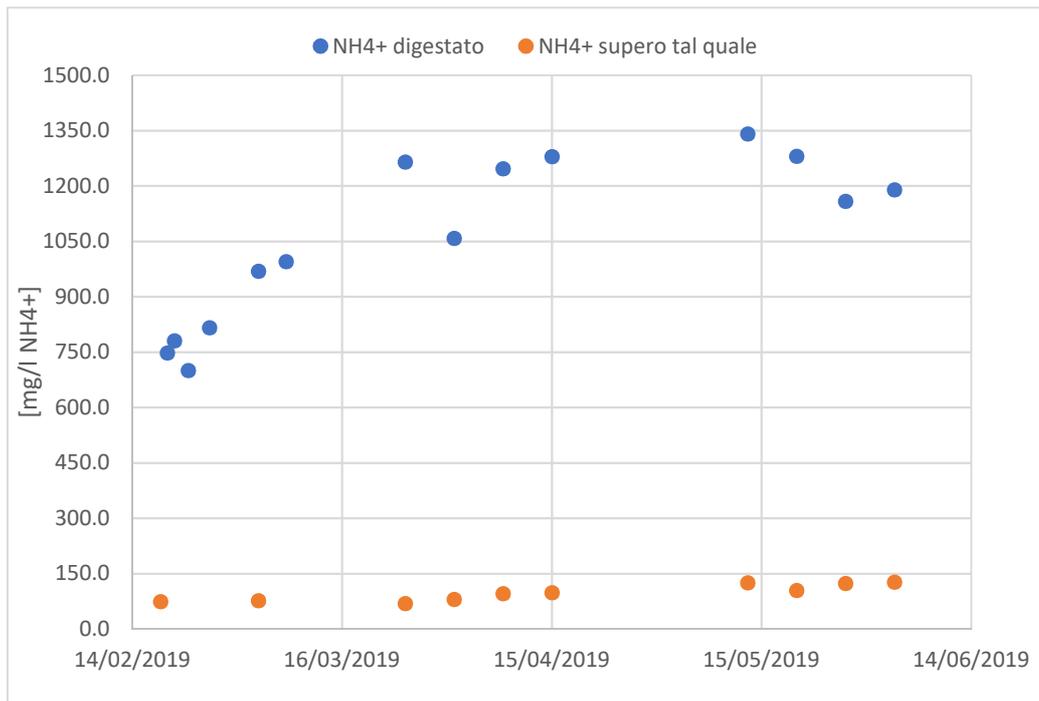


Figura 37: Caratterizzazione supero di alimento e digestato in termini di ammonio  $\text{NH}_4^+$

Un'altra analisi importante è quella relativa all'azoto, i cui risultati sono rappresentati in figura.

La principale componente del fango sono le proteine. Queste ultime, durante il processo vengono convertite in ammoniaca e ione ammonio. Per valori di pH superiori a 10 prevale l'ammoniaca  $\text{NH}_3$ ; per valori inferiori a 8, si ha prevalenza dello ione ammonio  $\text{NH}_4^+$ .

Nel supero tal quale non c'è ammonio, infatti la concentrazione è molto ridotta; nel digestato, si osserva il rilascio dell'ammonio e il suo accumulo: infatti, i valori di concentrazione misurati sono elevati.

#### 4.1.2 PRODUZIONE DI BIOGAS

La produzione di biogas costituisce uno dei principali vantaggi della digestione anaerobica dei rifiuti organici e dei fanghi, grazie al consistente recupero energetico che si riesce a conseguire tramite il suo utilizzo. Pertanto, l'intero processo deve essere condotto in maniera tale da massimizzare le rese di metanizzazione.

Giornalmente, è stata eseguita la lettura del biogas prodotto e la sua caratterizzazione, in termini di concentrazione di metano, anidride carbonica e ossigeno. Inoltre, è stata registrata la temperatura ambiente rilevata in laboratorio, al fine di riportare i dati sulle produzioni volumetriche di biogas e metano alle condizioni normali ( $T=0^\circ\text{C}$  e  $P=1\text{atm}$ ). Nella seguente figura è possibile osservare le produzioni specifiche di metano, calcolate come rapporto tra la produzione giornaliera di metano e l'alimentazione giornaliera di solidi volatili (la portata di alimentazione di VS dipende dalla portata di fango alimentata: se quest'ultima è zero, anche la portata di VS è zero; nello specifico si fa

riferimento alla portata di alimentazione dei tre giorni precedenti). La produzione specifica media di biogas e di metano è di 0.272 e 0.169 Nm<sup>3</sup>/kgSV, rispettivamente.

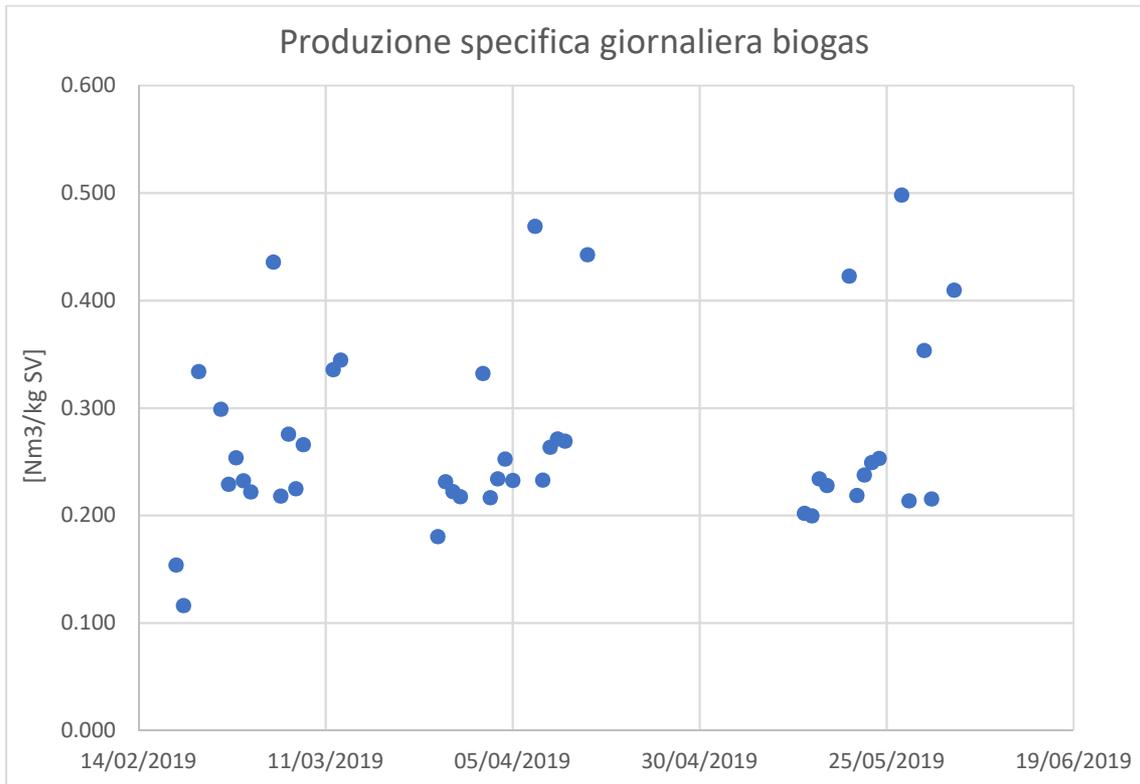
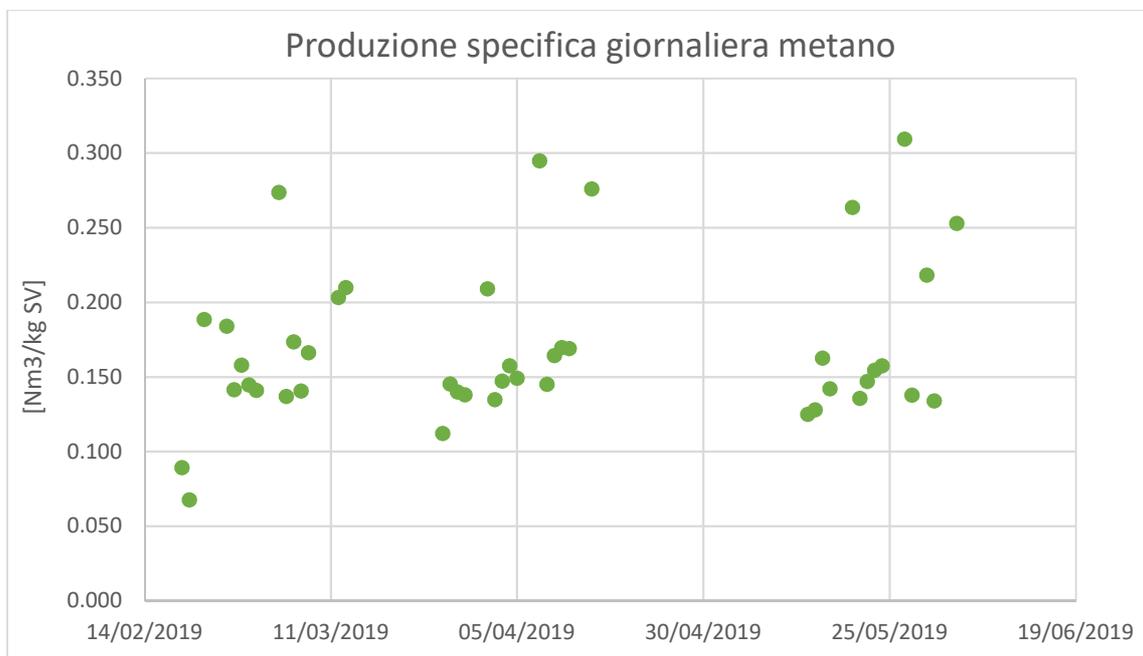


Figura 38: Produzione specifica giornaliera di biogas [Nm<sup>3</sup>/kg SV]





Un reattore è completamente miscelato se la concentrazione in uscita di un tracciante immesso in un sistema è uguale a quella in ingresso (o pari almeno al 90% di quella in ingresso). In un processo di digestione anaerobica i solidi non volatili (pari alla differenza tra i solidi totali e i solidi volatili) possono essere considerati come un tracciante, in quanto non sono biodegradabili e quindi non subiscono alcuna trasformazione durante il processo ( $SNV_{in}=SNV_{out}$ ).

Per verificare che la miscelazione nel reattore avvenga in maniera efficace, è necessario valutare la corrispondenza dei valori dei solidi non volatili misurati nel sistema con quelli calcolati attraverso un software, "Simulink".

Simulink è un software per la modellazione, simulazione e analisi di sistemi dinamici, sviluppato dalla compagnia statunitense MathWorks. Questo software è strettamente integrato con MATLAB, e costituisce un'interfaccia grafica potente ed intuitiva che ne semplifica l'impiego.

Il modello matematico del reattore si ottiene applicando la legge di bilancio di materia universale: Accumulo = entrata - uscita + generazione.

$$\frac{dC}{dt} = \frac{q \cdot C_{in}}{V} - \frac{q \cdot C(t)}{V}$$

Dove:

- $q$  è la portata di alimentazione;
- $C_{in}$  e  $C(t)$  sono le concentrazioni in ingresso e in uscita dei solidi non volatili;
- $V$  è il volume del reattore.

In questo caso non ci sono termini legati a trasformazioni o decadimenti.

L'equazione è stata implementata nel software. La simulazione è stata eseguita considerando le seguenti condizioni:

- un sistema semicontinuo  $\rightarrow C(t=0) \neq 0$
- sistema stazionario  $\rightarrow t=3HRT$ .

La simulazione ha restituito le seguenti soluzioni in formato grafico.

La prima figura riproduce l'andamento dei solidi volatili in ingresso al digestore. La seconda figura mette a confronto i dati relativi alla simulazione eseguita con Simulink con quelli ottenuti con la sperimentazione a scala pilota, in termini di solidi volatili in uscita dal digestore. Si può osservare una buona corrispondenza tra le soluzioni, quindi il digestore può considerarsi ben miscelato.

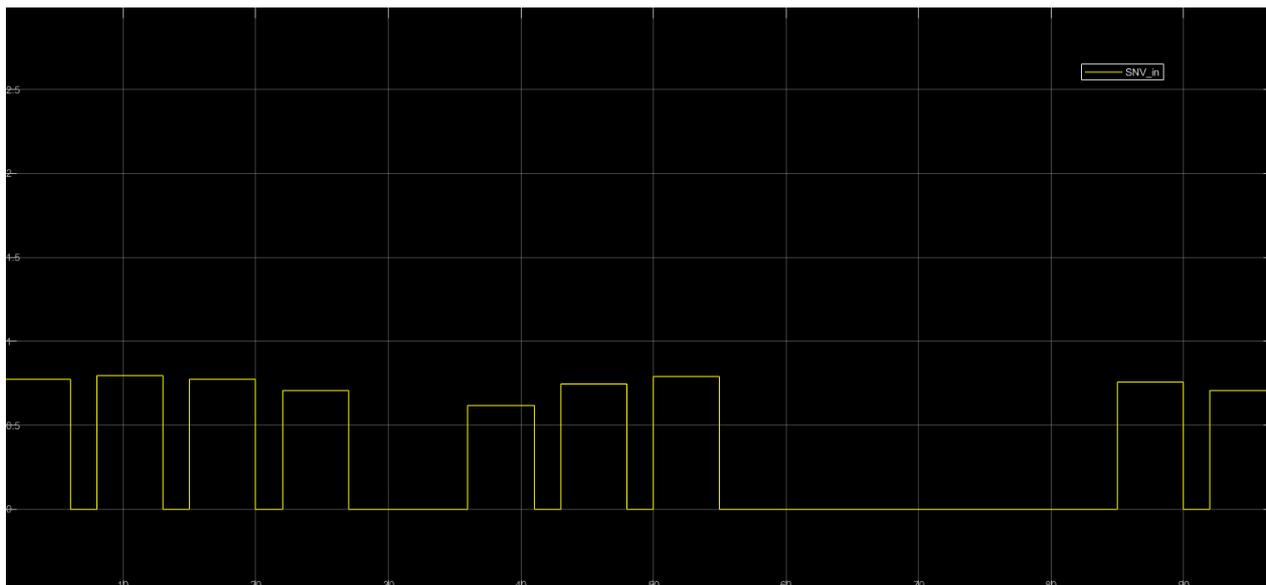


Figura 42: Andamento dei solidi non volatili in ingresso al digestore

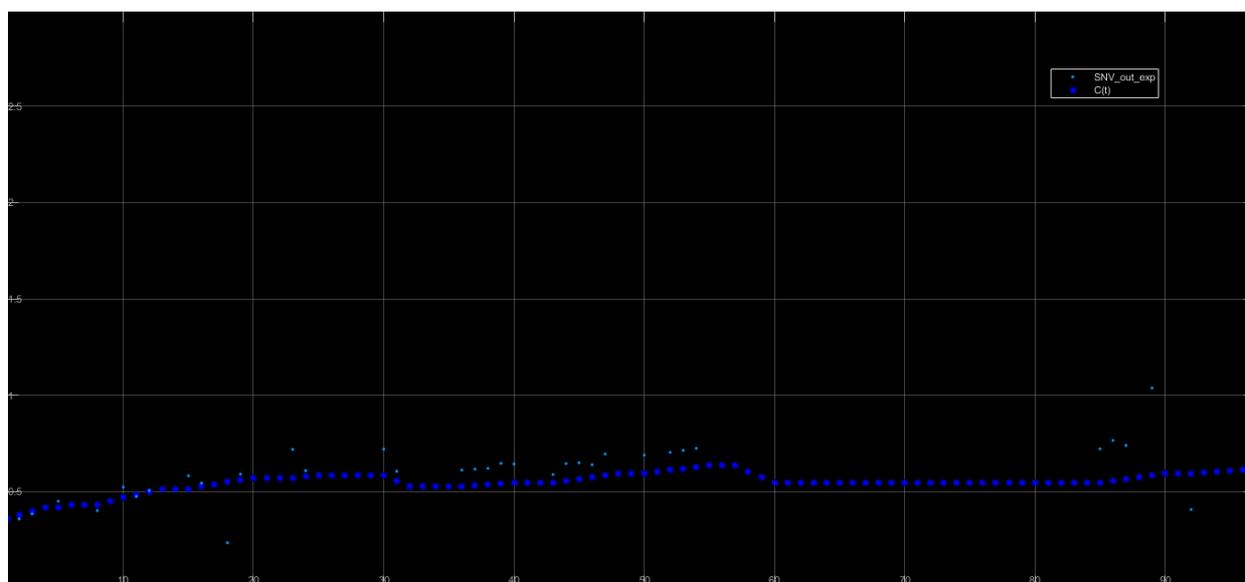


Figura 43: Confronto tra i dati sperimentali e quelli ottenuti tramite Simulink, in termini di solidi non volatili in uscita dal digestore

#### 4.1.4 BILANCIO SV (SOLIDI VOLATILI) – EQUAZIONE DI BUSWELL

Il biogas rappresenta il principale sottoprodotto della digestione anaerobica; la qualità e la quantità di biogas prodotto dipendono dalla composizione del substrato influente, dai microrganismi presenti e dalla stabilizzazione del processo. Se la composizione chimica del substrato è nota, quella del biogas può essere calcolata mediante la formula di Buswell. La produzione massima teorica di biogas ( $G_{TEOR}$ ) e la sua composizione (nell'ipotesi semplificativa di una miscela binaria limitata a  $CH_4$  e

CO<sub>2</sub>) possono essere previste in base alla composizione elementare della matrice organica sottoposta a degradazione anaerobica (C<sub>a</sub>H<sub>b</sub>O<sub>c</sub>N<sub>d</sub>).

La composizione del fango di supero (analisi eseguita sul tal quale) è:

- C: 37.618%;
- H: 5.528%;
- N: 6.450%;
- S: 0.659%;
- O: 49.746%.

A partire dalla percentuale di carbonio, idrogeno, ossigeno, azoto e zolfo presenti nel substrato e dai pesi atomici di ciascun elemento, è possibile individuare i pedici a, b, c, d relativi alla formula della matrice organica, considerando un'unità di massa di 1000g. I valori dei pedici calcolati sono i seguenti:

- a=8;
- b=14;
- c=4
- d=1;
- e=0.

Dal momento che una mole di un gas occupa un volume pari a 22.415 Ndm<sup>3</sup>, il volume di biogas generato per chilogrammi di solidi volatili alimentati può essere determinato come segue:

$$G_{teor} \left[ \frac{m_n^3}{kgSV} \right] = 22.415 \cdot \frac{\left[ \left( \frac{4a + b - 2c - 3d}{8} \right) + \left( \frac{4a - b + 2c + 3d}{8} \right) \right]}{12a + b + 16c + 14d} = \frac{22.415 \cdot a}{12a + b + 16c + 14d}$$

$$= 0.954 \frac{m^3}{kgVS}$$

Mentre il volume di metano è pari a:

$$G_{teor,CH_4} \left[ \frac{m_n^3}{kgVS} \right] = 22.415 \cdot \frac{\left[ \left( \frac{4a + b - 2c - 3d}{8} \right) \right]}{12a + b + 16c + 14d} = 0.523 \frac{m^3}{kgSV}$$

Ne risulta una frazione in volume di metano pari a:

$$f_{CH_4} \left[ \frac{m_{n,CH_4}^3}{m_{n,biogas}^3} \right] = \frac{G_{teor,CH_4}}{G_{teor}} = \frac{4a + b - 2c - 3d}{8a} = \frac{1}{2} + \frac{b}{8a} - \frac{1c}{4a} - \frac{3d}{8a} = 0.548$$

Per verificare quanti solidi volatili sono effettivamente biodegradabili e contribuiscono alla produzione di biogas, è necessario eseguire il seguente rapporto:

$$\frac{\text{Produzione reale di metano}}{\text{Produzione teorica di metano}} = 32\% \text{ VS}$$

#### 4.1.5 PRODUZIONE DI ENERGIA TERMICA

Come dimostrato in studi precedenti, l'attuale modalità di digestione della linea fanghi dell'impianto di trattamento SMAT non garantisce il completo autosostentamento termico dei digestori (8).

In questa sezione, è stato eseguito un bilancio termico del sistema al fine di valutare la possibile efficacia e applicabilità del regime termofilo alla digestione anaerobica del fango di supero.

In primo luogo, è stato esaminato l'autosostentamento termico di un digestore anaerobico per il fango di supero, condotto in regime termofilo.

Tabella 12: Caratteristiche dei digestori e dei fanghi di alimentazione dell'impianto SMAT

Vtot [m3]	12000
Vu [m3]	9600
HRT=SRT [d]	20
ρfango [kg/m3]	1000
TS % prima ispess [%]	0.8
TS % dopo ispess [%]	3
T media fango [°C]	15
T digestore termofilo [°C]	55
T digestore mesofilo [°C]	38
efficienza termica [%]	42.4
efficienza energetica [%]	41.9
Cf (calore specifico del fango) [kJ/kg °C]	4.18
PCI <sub>CH4</sub> potere calorifico inferiore metano [kJ/Nm3]	35220
PCI <sub>biogas</sub> potere calorifico inferiore biogas [kJ/Nm3]	22154

Tabella 13: Volumi e caratteristiche del fango primario e secondario attualmente prodotti e trattati nell'impianto SMAT (8)

	Fango primario	Fango secondario
Portata volumetrica [m <sup>3</sup> /h]	92.2	51.8
Portata massica in termini di solidi totali [kg TS/h]	2765	1554
VS/TS	0.72	0.69
Temperatura media del fango [°C]	15	15

Per il calcolo della portata di biogas prodotto, è necessario calcolare la massa di solidi volatili.

$$M_{VS} = M_{TS} * \frac{VS}{TS} = 25734 \frac{kgVS}{d}$$

La produzione specifica di biogas può essere riferita ai solidi volatili alimentati al digestore o ai solidi volatili consumati durante il processo. In questo caso la produzione specifica di biogas SGP è riferita ai solidi volatili alimentati (SGP=0.272 Nm<sup>3</sup>/kgSV) quindi la portata di biogas prodotto è pari a:

$$F_{gas} = M_{VS} * SGP = 181.41 \frac{Nm^3}{h}$$

Si prosegue con il bilancio termico: è necessario confrontare l'energia che deriva dalla combustione del biogas prodotto durante la digestione, con l'energia necessaria a riscaldare il fango alla temperatura desiderata (in questo caso 55°C).

$$Energia\ disponibile = F_{gas} * PCI_{biogas} = 15717 \frac{MWh}{y}$$

Dove PCI è il potere calorifico inferiore del biogas (PCI<sub>biogas</sub>=22154 KJ/Nm<sup>3</sup>).

L'efficienza elettrica e termica dell'unità di cogenerazione usata nell'impianto SMAT è di 41.9% e 42.4%, rispettivamente. Dunque, l'energia disponibile in termini di calore è:

$$Calore\ disponibile = Energia\ disponibile * \eta_{th} = 6664 \frac{MWh}{y}$$

L'energia richiesta per riscaldare il fango si calcola con la seguente espressione:

$$\text{Energia richiesta} = Q_f * C_f * (T_d - T_f) = 21075 \frac{MWh}{y}$$

Dove:

- $Q_f$  è la portata massica del fango;
- $C_f$  è il calore specifico del fango ( $C_f=4.18 \text{ KJ/kg } ^\circ\text{C}$ );
- $T_d$  è la temperatura all'interno del digestore ( $T_d=55^\circ\text{C}$ );
- $T_f$  è la temperatura media del fango ( $T_f=15^\circ\text{C}$ ).

Inoltre, è necessario determinare le perdite attraverso la superficie del digestore, tenendo in conto caratteristiche e dimensione dei digestori e l'andamento delle temperature stagionali.

Tabella 14: Dimensioni e caratteristiche dei digestori

V [m3]	12000
Diametro [m]	26
Altezza [m]	30
Raggio [m]	13
Superf lat [m2]	2449.2
Superf inf [m2]	530.66
Superf sup [m2]	589
spess calcest [m]	0.55
spess lana vetro [m]	0.015
k calcest [W/mK]	0.81
k lana vetro [W/mK]	0.03
h est-aria [W/m2K]	23
h int-fan [W/m2K]	2
h int-gas [W/m2K]	9
U lat [W/m2K]	0.580555
U inf [W/m2K]	0.580555
U sup [W/m2K]	0.749849

Dove “U” è la trasmittanza, una grandezza fisica che misura la quantità di potenza termica scambiata da un materiale o un corpo per unità di superficie e unità di differenza di temperatura. Definisce la tendenza di un elemento allo scambio di energia, ovvero l'inverso della capacità isolante di un corpo. La formula utilizzata per calcolare la trasmittanza è la seguente:

$$U = \frac{1}{\frac{1}{h_i} + \frac{1}{h_e} + \frac{s}{k}}$$

Dove:

- $h_i$  e  $h_e$  sono i coefficienti di adduzione interna ed esterna;
- $s$  lo spessore del materiale;
- $k$  è la conducibilità termica interna del materiale.

Tabella 15: Andamento temperature mensili

T stag [°C]											
gennaio	febbraio	marzo	aprile	maggio	giugno	luglio	agosto	settembre	ottobre	novembre	dicembre
0.4	3.2	8.2	12.7	16.7	21	23.3	22.6	18.8	12.6	6.8	2

Tabella 16: Differenza tra la temperatura dei fanghi all'interno dei digestori e la temperatura ambiente durante l'anno

	$\Delta T$ [°C]												
Fango di supero	54.6	51.8	46.8	42.3	38.3	34	31.7	32.4	36.2	42.4	48.2	53	
Fango primario	37.6	34.8	29.8	25.3	21.3	17	14.7	15.4	19.2	25.4	31.2	36	

Il calore disperso è stato calcolato secondo la seguente relazione:

$$Q_{disperso} = \text{trasmittanza } (U) \cdot \text{Superficie} \cdot \Delta T = 800.1 \frac{MWh}{y}$$

Il calcolo è stato eseguito considerando il calore disperso attraverso superficie superiore, inferiore e laterale di un digestore durante tutti i mesi dell'anno.

Dunque, l'energia richiesta totale, considerando le perdite attraverso la superficie del digestore, è pari a 21875 MWh/y.

Dato che:

$$\text{Energia disponibile (in termini di calore)} < \text{Energia richiesta totale}$$

Il sistema non si autosostiene termicamente.

Inoltre, si constata che il calore prodotto dalla digestione termofila non è sufficiente a sostenere il processo nemmeno se si trascurano le perdite.

Successivamente, è stato eseguito un bilancio termico più esteso per valutare se l'energia prodotta in surplus dalla digestione mesofila del fango primario e impiegata per riscaldare il fango di supero, sia tale da rendere il circuito termicamente autonomo.

Di seguito è riportata una tabella con i risultati riguardanti il bilancio termico del sistema comprensivo di due digestori termofili per il fango di supero e tre digestori mesofili per il fango primario, considerando che il calore totale disperso attraverso un digestore condotto in regime termofilo è di 800.08 MWh/y e in quello mesofilo di 481.11 MWh/y. Per quanto riguarda il calore necessario per riscaldare i fanghi, i valori calcolati per il fango primario e secondario sono dello stesso ordine di grandezza, in quanto la portata del primo è maggiore rispetto a quella del secondo.

Tabella 17: Bilancio termico con inclusione della digestione termofila del fango di supero nell'impianto di trattamento SMAT e con un tenore di secco dei fanghi ispessiti del 3%

Digestione termofila del fango secondario	
Energia richiesta [MWh/y]	21075
Energia prodotta [MWh/y]	15717
Energia dispersa [MWh/y]	1600.16
Digestione mesofila del fango primario	
Energia richiesta [MWh/y]	21562
Energia prodotta [MWh/y]	48293
Energia dispersa [MWh/y]	1443.3
ENERGIA PRODOTTA TOTALE [MWh/y]	64010
ENERGIA DISPONIBILE IN TERMINI DI CALORE ( $\eta_{\text{termico}}=42.4 \%$ ) [KWh/y]	27140
ENERGIA RICHIESTA TOTALE [MWh/y] Energia richiesta + energia dispersa	45680
$\Delta E$ [MWh/y]	-18540

Dalla tabella sopra riportata, si osserva che il bilancio termico risulta negativo ( $\Delta E=-18540\text{MWh/y}$ ): l'energia disponibile in termini di calore è minore di quella richiesta per il riscaldamento del fango, considerando le perdite attraverso il digestore. La seguente modalità di gestione non garantisce l'autosostentamento termico. Perciò, sono state modificate alcune condizioni operative per valutare

la situazione che assicuri un bilancio termico positivo. Nello specifico, sono state valutate configurazioni che prevedono un grado di ispessimento maggiore sia per il fango primario che secondario, andando a ridurre la portata volumetrica del fango da trattare (TS=5% e 7%).

Tabella 18: Bilancio termico per valori di tenore di secco crescenti: 3, 5 e 7%

Contenuto di solidi	3% TS	5% TS	7% TS
Digestione termofila del fango secondario			
Energia richiesta [MWh/y]	21075	12645	9032
Energia prodotta [MWh/y]	15717		
Energia dispersa [MWh/y]	1600.16		
Digestione mesofila del fango primario			
Energia richiesta [MWh/y]	21562	12937	9241
Energia prodotta [MWh/y]	48293		
Energia dispersa [MWh/y]	1443.3		
ENERGIA PRODOTTA TOTALE [MWh/y]	64010		
ENERGIA DISPONIBILE IN TERMINI DI CALORE ( $\eta_{\text{termico}}=42.4\%$ ) [KWh/y]	27140		
ENERGIA RICHIESTA TOTALE [MWh/y] Energia richiesta + energia dispersa	45680	28625	21316
$\Delta E$ [MWh/y]	-18540	-1485	5824

Dai risultati illustrati in tabella, si deduce che la soluzione che consente di raggiungere un bilancio termico positivo e quindi l'autosostentamento termico è quella che prevede un grado di ispessimento del fango del 7%.

#### 4.1.6 DIGESTIONE TERMOFILA VS MESOFILA

In questa sezione, è stato esaminato lo scenario in cui sia i fanghi primari che secondari sono digeriti in regime mesofilo.

Tabella 19: Bilancio termico digestione mesofila del fango primario e secondario per valori di tenore di secco crescenti: 3, 5 e 7%

Contenuto di solidi	3%	5%	7%
Digestione mesofila del fango secondario			
Energia richiesta [MWh/y]	12118	7271	5193

Energia prodotta [MWh/y]	8361	8361	8361
Energia dispersa [MWh/y]	962		
<b>Digestione mesofila del fango primario</b>			
Energia richiesta [MWh/y]	21562	12937	9241
Energia prodotta [MWh/y]	48293	48293	48293
Energia dispersa [MWh/y]	1443		
<b>ENERGIA PRODOTTA TOTALE [MWh/y]</b>	<b>56654</b>	<b>56654</b>	<b>56654</b>
<b>ENERGIA DISPONIBILE IN TERMINI DI CALORE</b> ( $\eta_{\text{termico}}=42.4\%$ ) [KWh/y]	24021	24021	24021
<b>ENERGIA RICHIESTA TOTALE [MWh/y]</b> Energia richiesta + energia dispersa	36085	22613	16840
$\Delta E$ [MWh/y]	-12064	1408	7182

Dalla tabella sopra riportata, si osserva che la digestione mesofila dei fanghi (sia primari che secondari) con un tenore di solidi del 5% consente di ottenere un bilancio termico positivo.

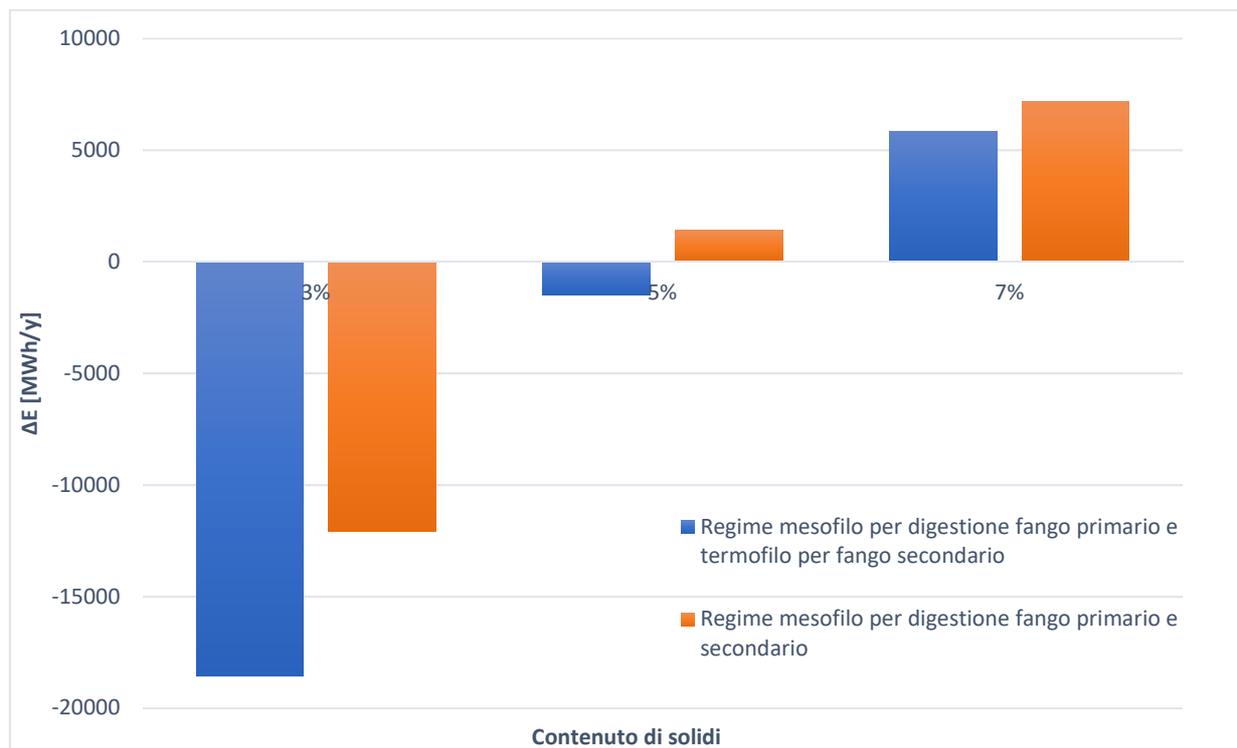


Figura 44: Calore richiesto o in surplus per la digestione anaerobica secondo due scenari differenti

Dalla figura riportata, si osserva che lo scenario con digestione dei fanghi (primari e secondari) in regime mesofilo, risulta più efficace rispetto allo scenario precedentemente studiato (digestione mesofila del fango primario e digestione termofila del fango secondario).

## 5 VALUTAZIONE ECONOMICA

In questa sezione, è riportata la valutazione economica dell'impianto secondo una modalità di gestione della linea fanghi differente rispetto a quella attuale. La configurazione ottimizzata è costituita da: un pre-ispessimento che consenta di raggiungere un tenore di secco del 5%, seguito da un processo di digestione anaerobica che comprende due reattori mesofili per il fango di supero e tre mesofili per il fango primario. Il criterio utilizzato per sviluppare l'analisi economica è il VAN, il valore attuale netto, che esprime la ricchezza creata o distrutta da un progetto/azienda, in unità monetarie. Il VAN è la somma algebrica di tutti i flussi di cassa presenti e futuri generati da un progetto/azienda. I flussi di cassa (Cash Flow) sono la differenza tra l'insieme delle entrate e uscite monetarie. Se il VAN è positivo, significa che il progetto libera flussi di cassa sufficienti a ripagare le spese/investimenti. Ciò che rimane è ricchezza aggiuntiva disponibile per l'impresa.

In formula:

$$VAN = \sum_{t=1}^n \frac{F_t}{(1+k)^t} - F_0$$

Dove:

- t è il tempo relativo ai flussi di cassa considerati;
- k è il tasso di sconto;
- $F_t$  sono i flussi di cassa netti al tempo t;
- $F_0$  è il costo iniziale di investimento.

In questo studio, il costo di investimento iniziale  $F_0$  non è noto, quindi è stato valutato usando l'equazione precedente e assumendo un tempo di ritorno (PBP: Payback Period) di 3 e 5 anni. Il tempo di ritorno corrisponde al numero di periodi necessari affinché i flussi di cassa cumulati eguagliano l'investimento iniziale. Si ritiene che maggiore sia il PBP, maggiore sia il rischio insito nel progetto. Inoltre, sono stati fissati il tempo "t" e il tasso di sconto "k" a 10 anni e 5%, rispettivamente. Per la stima dei flussi di cassa, sono state considerate le tre voci considerate di seguito:

1. il costo evitato del metano, utilizzato come combustibile ausiliario e attualmente fornito per mantenere il bilancio energetico della linea fanghi dell'impianto SMAT;
2. il costo dell'energia per l'ispessimento del fango;
3. il bonus garantito per la produzione di energia verde.

Con riferimento al punto 1, è stata considerata l'energia richiesta per il riscaldamento del fango, tenendo presente anche delle perdite attraverso la superficie dei digestori. Complessivamente, il costo evitato di metano, considerando un prezzo di 0.2 €/Sm<sup>3</sup>, è di 486409 €/y.

Tabella 20 Costo evitato per l'acquisto in rete di CH<sub>4</sub> per il riscaldamento dei fanghi

	Fango di supero	Fango primario
Prezzo CH <sub>4</sub> [€/Sm <sup>3</sup> ]	0.2	
Calore cons [MWh/y]	8233.1	14380
LHV CH <sub>4</sub> [MJ/Nm <sup>3</sup> ]	35.22	
Eff. Termica caldaia [%]	90	
CH <sub>4</sub> rete nec [Nm <sup>3</sup> /y]	935048	1633192
Costo CH <sub>4</sub> rete [€/y]	177092	309317

Con riferimento al punto 2, per l'ispessimento del fango con un tenere di secco dello 0.8% è richiesto un addensatore rotativo a vite con una potenza specifica di 35 W/m<sup>3</sup>. Questo equipaggiamento consuma in media 0,03 kWh /m<sup>3</sup> per addensare i fanghi fino a valori del 7%. Il costo unitario orario per l'energia richiesta dall'addensatore dinamico è di 2.35 €/h (8).

Con riferimento al punto 3, ci si riferisce al Decreto Biometano del 2 marzo 2018. Per i produttori di biometano avanzato, viene assicurato un contributo di produzione tramite i Certificati di Immissione in Consumo di biocarburanti (CIC) ed è previsto il riconoscimento di un valore pari a 375€ per ogni CIC riconosciuto (375 euro ogni 10 Gcal di biometano e ogni 5 Gcal di biometano avanzato). Tale incentivazione ha durata massima di 10 anni; successivamente si ha diritto al solo rilascio dei CIC (che possono essere venduti ad altri operatori).

Tabella 21: Ricavi ottenuti dalla vendita di metano con incentivi

	Fango di supero	Fango primario
CH <sub>4</sub> prod [Sm <sup>3</sup> /y]	800539.6	4624085.4
LHV CH <sub>4</sub> [Gcal/Sm <sup>3</sup> ]	0.008111	
Incentivo [€/CIC]	375	
Prod in CIC	1299	7501
Ricavo vendita CIC [€/y]	486988	2812947

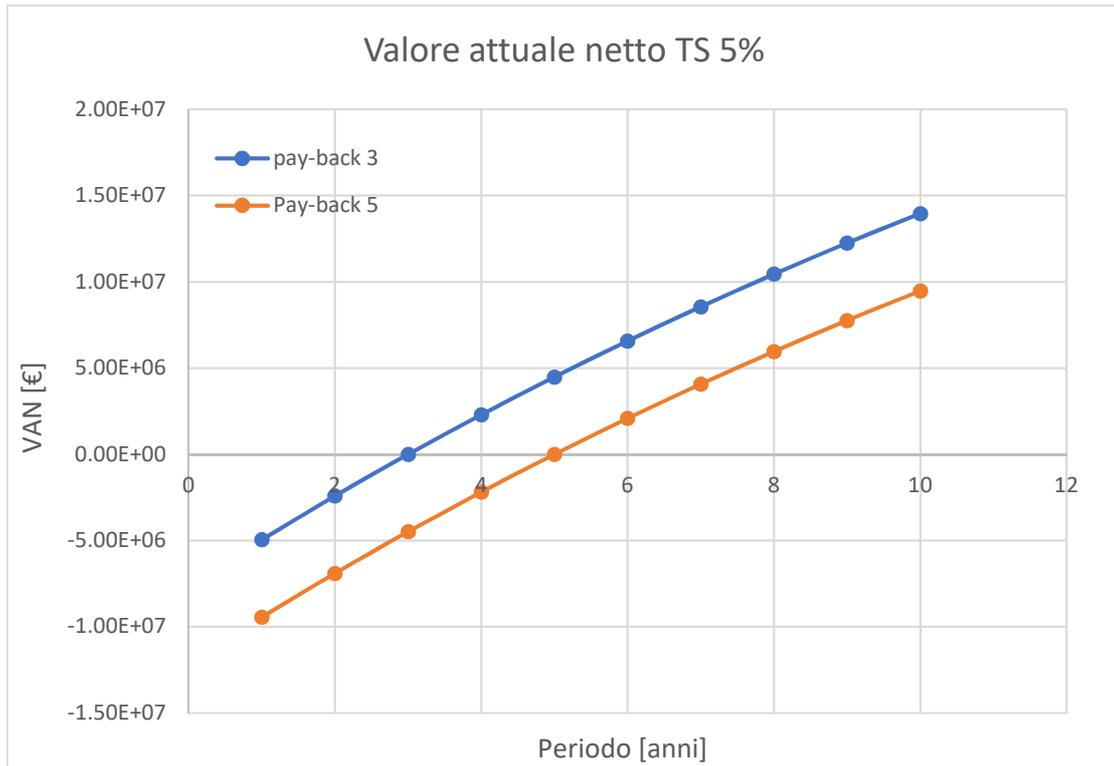


Figura 45: Analisi del valore attuale netto per la valutazione dell'investimento iniziale che l'impianto SMAT può sostenere, con tempi di ritorno di tre e cinque anni, per rinnovare la linea fanghi

Dai risultati dell'analisi economica, come rappresentato in figura, risulta che, l'impianto può sostenere investimenti di  $4.95E+06$  € e  $9.43E+06$  €, che potrebbero essere recuperati dopo tre o cinque anni rispettivamente.

## CONCLUSIONI

Questo studio è servito ad analizzare gli effetti del regime termofilo sulla digestione del fango di supero, sia in termini energetici che economici. I risultati ottenuti dimostrano che:

- La digestione anaerobica del fango di supero condotta in regime termofilo consente di ricavare una produzione specifica di metano maggiore rispetto alla condizione attuale:  $0.169 \text{ Nm}^3\text{CH}_4/\text{kgSV}$  vs  $0.090 \text{ Nm}^3\text{CH}_4/\text{kgSV}$ .
- La digestione termofila del fango di supero consente di raggiungere un tasso di rimozione della sostanza organica, in termini di solidi volatili, di circa il 50%.
- Il bilancio termico, con l'applicazione della temperatura termofila a due digestori anaerobici adoperati per il trattamento del fango supero, mantenendo le condizioni operative attuali di pre-ispessimento ad un valore di TS del 3%, risulta negativo.
- La sostenibilità termica, con l'applicazione della digestione termofila del fango di supero su grande scala, richiede l'introduzione di un sistema di pre-ispessimento avanzato affinché il tenore di secco del fango in ingresso ai digestori sia del 7%.
- Lo scenario con digestione dei fanghi (primari e secondari, entrambi con un tenore di secco del 5%) in regime mesofilo, risulta più efficace rispetto allo scenario con digestione mesofila del fango primario e digestione termofila del fango secondario (entrambi con tenore di secco del 7%).
- Dalla valutazione economica, con l'applicazione di un pre-ispessimento del 5% e della digestione mesofila ad entrambi i fanghi, è risultato che gli investimenti di  $4.95\text{E}+06\text{€}$  e  $9.43\text{E}+06\text{€}$  potranno essere recuperati dopo tre o cinque anni, rispettivamente.

## APPENDICE

Il substrato è generalmente definito, nell'ambito dei processi di digestione, in termini di solidi totali (TS), di solidi volatili (VS), di domanda chimica di ossigeno (COD), o di domanda biologica di ossigeno a 5 giorni (BOD<sub>5</sub>). 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.
- VS: solidi 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 tra solidi totali e i solidi non volatili 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<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) in ambiente acido.
- BOD<sub>5</sub>: quantità di ossigeno consumata in 5 giorni, in condizioni controllate, per l'ossidazione biologica della sostanza organica presente nel campione.

Di particolare importanza risultano anche i parametri che definiscono la stabilità del processo, quali il pH e il FOS/TAC.

Di seguito sono riportati i procedimenti con i quali tali parametri sono stati determinati.

### *1. Misura dei solidi totali*

La determinazione dei solidi sospesi totali si effettua attraverso l'essiccamento del campione a 105°C fino al raggiungimento del peso costante.

Per il contenimento dei campioni di fango ci si serve di crogioli. Questi ultimi sono strumenti di laboratorio utilizzati per il contenimento di composti chimici che devono essere portati a temperature elevate per dar luogo a reazioni endotermiche e/o cambiamenti di fase.

Le fasi di analisi sono le seguenti: peso del crogiolo vuoto per la tara e del crogiolo riempito con il campione di fango da analizzare per il peso lordo. In seguito, il crogiolo pieno viene inserito all'interno di una stufa alla temperatura di 105 °C per 24 ore. Una volta prelevato dalla stufa, il crogiolo viene posizionato in un essiccatore per farlo raffreddare. Le pesature vengono effettuate con una bilancia analitica. Il parametro TS è stato ricavato con la seguente relazione:

$$TS = \frac{Peso_{105^{\circ}C} - Tara}{Lordo - Tara}$$

## 2. Misura dei solidi volatili

Il campione secco, ottenuto con la precedente procedura, è sottoposto ad un processo di combustione a 600 °C per 2 ore in una muffola. Una volta raffreddato, si procede con la pesatura il crogiolo. I residui risultanti rappresentano la frazione inerte/recalcitrante dei solidi totali (SNV: solidi non volatili). Per la determinazione dei VS si è adoperata la seguente relazione:

$$VS = \frac{Peso_{105^{\circ}C} - Peso_{600^{\circ}C}}{Lordo - Tara}$$

## 3. Misura del COD

La determinazione del COD si effettua attraverso un'analisi chimica. Prima di effettuare il COD, i campioni di fango vengono centrifugati per 10 minuti a 4000 rpm fino ad ottenere un fango addensato e un centrato (che consiste nel liquido surnatante). Il centrato, dopo filtrazione a 0.45 µm, viene conservato in frigo all'interno di fialette. Per la determinazione del COD è necessario dosare un ossidante, qual il bicromato di potassio ( $K_2Cr_2O_7$ ), in soluzione fortemente acida. L'ambiente acido è dato dalla presenza di acido solforico concentrato ( $K_2SO_4$ ). La determinazione del COD viene eseguita mediante "titolazione di ritorno" dell'eccesso di bicromato, aggiunto in quantità nota, dopo che l'ossidazione della soluzione contenente sostanze ossidabili chimicamente è terminata. La quantità di sostanze ossidabili presenti nel campione è proporzionale alla quantità di bicromato consumata.

## 4. Misura di pH e FOS/TAC

La caratterizzazione in termini di pH e FOS/TAC è eseguita sia sul fango di alimentazione sia sul digestato. Il dispositivo utilizzato per la determinazione del FOS/TAC impiega una soluzione di  $H_2SO_4$  0.05 molare per titolare la soluzione costituita da 20 ml di centrato, ottenuto a seguito di centrifugazione del campione di fango per 10 minuti a 4000 rpm, diluito con 20 ml di acqua distillata. Tale dispositivo è dotato di elettrodo e consente anche di definire il pH.

## RIFERIMENTI

1. **Wilson, C.A., Novak, J.T.** Hydrolysis of macromolecular components of primary and secondary wastewater sludge by thermal hydrolytic pretreatment. 2009. 2009.
2. **Cho, S.K., Ju, H.J., Lee, J.G., Kim, S.H.** Alkaline-mechanical pretreatment process for enhanced anaerobic digestion of thickened waste activated sludge with a novel crushing device. Performance evaluation and economic analysis. 2014.
3. *Thermophilic sludge digestion improves energy balance and nutrient recovery potential in full-scale municipal wastewater treatment plants.* **Jo De Vrieze, Davey Smet, Jacob Klok, Joop Colsen, LARGUS T. Angenent, Siegfried E. Vlaeminck.** 2016, *Bioresource Technology*, Vol. 218 , p. 1237–1245.
4. **Eddy, Metcalf &.** *Ingegneria delle acque reflue- Trattamento e riuso.* Quarta edizione. s.l. : Mc Graw Hill.
5. **Milenko Roš, Gregor Drago Zupančič.** THERMOPHILIC ANAEROBIC DIGESTION OF WASTE ACTIVATED. Ljubljana, Slovenia : s.n., 2002.
6. **Gruppo SMAT.** La depurazione delle acque reflue urbane - Smat. [Online] 2018-2019. [https://www.smatorino.it/wp-content/uploads/2018/09/quaderno\\_depurazione.pdf](https://www.smatorino.it/wp-content/uploads/2018/09/quaderno_depurazione.pdf).
7. **Ruffino, B., et al.** Improvement of anaerobic digestion of sewage sludge in a wastewater treatment plant by means of mechanical and thermal pre-treatments: Performance, energy and economical assessment. 2015.
8. *Improvement of energy recovery from the digestion of waste activated sludge (WAS) through intermediate treatments: The effect of the hydraulic retention time (HRT) of the first-stage digestion.* **Barbara Ruffino, Alberto Cerutti, Giuseppe Campo, Gerardo Scibilia, Eugenio Lorenzi, Mariachiara Zanetti.** 2019, *Applied Energy* , Vol. 240, p. 191–204.
9. *Reduced temperature hydrolysis at 134°C before thermophilic anaerobic digestion of waste activated sludge at increasing organic load.* **A. Gianico, C.M. Braguglia, R. Cesarini, G. Mininni.** 2013, *Bioresource Technology*, p. 96–103.
10. **Appels, L., Baeyens, J., Degreè, J., Dewil, R.** Principles and potential of the anaerobic digestion of waste-activated sludge. 2008. 2008.
11. **Carrère, H., Dumas, C., Battimelli, A., Batstone, D.J., Delgenès, J.P., Steyer, J.P., Ferrer, I.** Pretreatment methods to improve sludge anaerobic degradability: a review. 2010.
12. *Diagnostic concept for dynamically operated biogas production plants.* **R. Bensmann, R. Hanke-Rauschenbach, F. Heyer, D. Kohrs, R.Kausmann Benndorf, M. Plöchl, M. Heiermann, U. Reichl, K. Sundmacher.** 2016, *Renew. Energy*, p. 479-489.
13. *Synergistic co-digestion of solid-organic-waste and municipal sewage- sludge: 1 plus 1 equals more than 2 in terms of biogas production and solids reduction.* **P. Aichinger, T. Wadhawan, M. Kuprian, M. Higgins, C. Ebner, C. Fimml, S. Murthy, B. Wett.** 2015, *Water Res.*, p. 416-423.
14. *Anaerobic co-digestion of swine and poultry manure with municipal sewage sludge.* **S. Borowski, J. Domanski, L. Weatherley.** 2014, *Waste Manage*, Vol. 34, p. 513-521.
15. *The effect of volatile fatty acid additions on the anaerobic digestion of cellulose and glucose in batch reactors .* **Siegert, I., Banks, C.** 2005, *Process Biochem.*, Vol. 40, p. 3412-3418.
16. *Effect of limited air exposure and comparative performance between thermophilic and mesophilic solid-state anaerobic digestion of switchgrass.* **Sheets, J.P., Ge, X.M., Li, Y.B.** 2015, *Bioresour. Technol.*, Vol. 180, p. 296–303.
17. *Importance of reduced sulfur for the equilibrium chemistry and kinetics of Fe(II), Co(II) and Ni(II) supplemented to semi-continuous stirred tank biogas reactors fed with stillage.* **Yekta, S.S., Lindmark, A., Skyllberg, U., Danielsson, Å., Svensson, B.H.** 2014, *J. Hazard. Mater.* , Vol. 269, p. 83–88.
18. *Kinetic characterization of thermophilic and mesophilic anaerobic digestion for coffee grounds and waste activated sludge.* **Li, Q., Qiao, W., Wang, X.C., Takayanagi, K., Shofie, M., Li, Y.Y.** 2015, *Waste Manage.* , Vol. 36, p. 77–85.
19. *Conventional mesophilic vs. thermophilic anaerobic digestion: A trade-off between performance and stability?* **Rodrigo A. Labatut, LARGUS T. Angenent, Norman R. Scott.** 2014, *Water Research*.

20. *Performance of a high-solids anaerobic digestion process under various ammonia concentrations.* **Kayhanian, M.** 4, 1994, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, Vol. 59, p. 349-352.
21. *Inhibition of anaerobic digestion process: a review.* **Chen, Y., Cheng, J.J., Creamer, K.S.** 10, 2008, *Bioresour. Technol.*, Vol. 99, p. 4044-4064.
22. *Acute toxicity of oleate to acetate-utilizing methanogens in mesophilic and thermophilic anaerobic sludges.* **Hwu, C.S., Lettinga, G.** 4, 1997, *Enzyme Microb. Technol.*, Vol. 21, p. 297-301.
23. *Overview of anaerobic treatment: thermophilic and propionate implications.* **Speece, R.E., Boonyakitsombut, S., Kim, M., Azbar, N., Ursillo, P.** 5, 2006, *Water Environ. Res.*, Vol. 78, p. 460-473.
24. *The effect of temperature on the performance and stability of thermophilic anaerobic digestion.* **Wilson, C.A., Murthy, S.M., Fang, Y., Novak, J.T.** 2, 2008, *Water Sci. Technol.*, Vol. 57, p. 297-304.
25. **Khanal, S.K.** *Bioenergy and Biofuel from Biowastes and Biomass.* Reston, Va. : American Society of Civil Engineers, 2010.
26. **USEPA.** *Guide to Field Storage of Biosolids and Other Organic By-products Used in Agriculture and for Soil Resource Management.* s.l. : U.S. Environmental Protection Agency, 2000.
27. *A model-based tool for reactor configuration of thermophilic biogas plants fed with Waste Activated Sludge.* **D. Montecchio, C.M. Braguglia, A. Gallipoli, A. Gianico.** 2017, *Renewable Energy*, Vol. 113, p. 411-419.
28. *Dosing time of ferric chloride to disinhibit the excessive volatile fatty acids in sludge thermophilic anaerobic digestion system.* **Bao Yu, Aidang Shan, Dongling Zhang, Ziyang Lou, Haiping Yuan, Xiaoting Huang, Nanwen Zhu, Xiaofang Hu.** 2015, *Bioresource Technology* , Vol. 189, p. 154–161.
29. *Quality management of digestate from biogas plants used as fertiliser.* **Teodorita Al Seadi, Clare Lukehurst.** 2012, *IEA Bioenergy.*
30. *The activity of anaerobic biomass in thermophilic and mesophilic digesters at different loading rates.* **Zabranska, J., Stepova, J., Wachtl, R., Jenicek, P., Dohanyos, M.** 2000, *Water Sci. Technol.* , Vol. 42 (9) , p. 49–56.
31. *Relative kinetics of anaerobic digestion under thermophilic and mesophilic conditions.* **Ge, H., Jensen, P.D. e Batstone, D.J.** 2011, *Water Sci. Technol.*, Vol. 64, p. 848-853.
32. *Conventional mesophilic vs thermophilic anaerobic digestion: a trade-off between performance and stability?* **Labatut, R.A., Angenent, L.T., Scott, N.R.** 2014, *Water Res.*, Vol. 53, p. 249–258.
33. *Effect of solids retention time (SRT) on pilot scale anaerobic thermophilic sludge digestion.* **de la Rubia, M.A., Perez, M., Romero, L.I., Sales, D.** 2006, *Process Biochem.*, Vol. 41, p. 79–86.
34. *Heat and energy requirements in thermophilic anaerobic sludge digestion.* **Zupancic, G.D., Roš, M.** 2003, *Renew. Energy* , Vol. 28, p. 2255–2267.
35. *Thermophilic versus Mesophilic Anaerobic Digestion of Sewage Sludge: A Comparative Review.* **Jenicek, Getachew D. Gebreeyessus and Pavel.** 2016, *Bioengineering.*
36. *Mesophilic and thermophilic anaerobic co-digestion of waste activated sludge and source sorted biowaste in pilot- and full-scale reactors.* **Cavinato, C., Bolzonella, D., Pavan, P., Fatone, F., Cecchi, F.** 2013, *Renewable Energy* , Vol. 55, p. 260-265.
37. **Qian Li, Wei Qiao, Xiaochang Wang, Kazuyuki Takayanagi, Mohammad Shofie, Yu-You Li.** *Kinetic characterization of thermophilic and mesophilic anaerobic digestion for coffee grounds and waste activated sludge.* 2014.
38. *The impact of mesophilic and thermophilic anaerobic digestion on biogas production.* **P. Vindis, B. Mursec, M. Janzekovic, F. Cus.** 2009, *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering.*
39. *Comparing of thermophilic and mesophilic anaerobic fermented sewage sludge based on chemical and biochemical tests.* **Kardos, L., et al.** 2011.
40. **Chi, Y.Z., et al.** *Mesophilic and Thermophilic Digestion of Thickened Waste Activated Sludge: A Comparative Study.* 2010.
41. **Fernandez, N., Forster, C.F.** *A study of the operation of mesophilic and thermophilic anaerobic filters treating a synthetic coffee waste.* 1993.
42. **Dinsdale, R.M., Hawkes, R.F., Hawkes, D.L.** *Mesophilic and thermophilic anaerobic digestion with thermophilic re-acidification of instant-coffee-production wastewater.* 1997.
43. **Pavlostathis, S.G., Giraldo-Gomez, E.** *Kinetics of anaerobic treatment.* 1991.

44. **Kavitha, S., Jayashree, C., Adish, Kumar.S., Kaliappan, S., Rajesh Banu, J.** Enhancing the functional and economical efficiency of a novel combined thermo chemical disperser disintegration of waste activated sludge for biogas production. 2014.
45. **Kim, J., Park, C., Kim, T.K., Lee, M., Kim, S., Kim, S.W., Lee, J.** Effects of various pretreatments for enhanced anaerobic digestion with waste activated sludge. 2003.
46. **Nagare, H., Tsuno, H., Saktaywin, W., Soyama, T.** Sludge ozonation and its application to a new advanced wastewater treatment process with sludge disintegration. 2008.
47. **Rajesh Banu, J., Arulazhagan, P., Adish Kumar, S., Kaliappan, S., Menon Lakshmi, A.** Anaerobic co-digestion of chemical- and ozone-pretreated sludge in hybrid upflow anaerobic sludge blanket reactor. 2014.
48. **Bougrier, C., Delgenès, J.P., Carrère, H.** Effects of thermal treatments on five different waste activated sludge samples solubilisation, physical properties and anaerobic digestion. 2008.
49. **Choi, H., Jeong, S.W., Chung, Y.J.** Enhanced anaerobic gas production of waste activated sludge pretreated by pulse power technique. 2006.
50. **Climent, M., Ferrer, I., Baeza, M., Artola, A., Vázquez, F., Font, X.** Effects of thermal and mechanical pretreatments of secondary sludge on biogas production under thermophilic conditions. 2007.
51. **Dohányos, M., Záborská, J., Jeníček, P.** Enhancement of sludge anaerobic digestion by use of a special thickening centrifuge. 1997.
52. **Ferrer, I., Ponsá, S., Vázquez, F., Font, X.** Increasing biogas production by thermal (70 °C) sludge pretreatment prior to thermophilic anaerobic digestion. 2008.
53. **Grübel, K., Machnicka, A.** Use of hydrodynamic disintegration to accelerate anaerobic digestion of surplus activated sludge. 2009.
54. **Kampas, P., Parsons, S.A., Pearce, P., Ledoux, S., Vale, P., Churchley, J., Cartmell, E.** Mechanical sludge disintegration for the production of carbon source for biological nutrient removal. 2007.
55. **Machnicka, A., Grübel, K., Suschka, J.** The use of hydrodynamic disintegration as a means to improve anaerobic digestion of activated sludge. 2009.
56. **Záborská, J., Dohányos, M., Jeníček, P., Kutil, J.** Disintegration of excess activated sludge – evaluation and experience of full-scale applications. 2006.
57. **Dhar, B.R., Nakhla, G., Ray, M.B.** Techno-economic evaluation of ultrasound and thermal pretreatments for enhanced anaerobic digestion of municipal waste activated sludge. 2012.
58. **Barjenbruch, M., Kopplow, O.** Enzymatic, mechanical and thermal pretreatment of surplus sludge. 2003. 2003.
59. **Bougrier, C., Delgenès, J.P., Carrère, H.** Effect of ultrasonic, thermal and ozone pre-treatments on waste activated sludge solubilisation and anaerobic biodegradability. 2006. 2006.
60. **Novarino, D., Santagata, E., Dalmazzo, D., Zanetti, M.C.** Rheological characterization of sludge coming from a wastewater treatment plant. 2010.
61. **Ratkovich, N., Horn, W., Helmus, F.P., Rosenberg, S., Naessens, W., Nopens, I., Bentzen, T.R.** Activated sludge rheology: a critical review on data collection and modeling. 2013.
62. *2007. Effect of process temperature on bacterial and archaeal communities in two methanogenic bioreactors treating organic household waste.* **Leven, L., Eriksson, A.R.B., Schnurer, A.** 3, 2007, FEMS Microbiol. Ecol., Vol. 59, p. 683-693.
63. *Quantification of methanogenic groups in anaerobic biological reactors by oligonucleotide probe hybridization.* **Raskin, L., Poulsen, L.K., Noguera, D.R., Rittmann, B.E., Stahl, D.A.** 4, 1994, Appl. Environ. Microbiol., Vol. 60, p. 1241-1248.
64. *Inhibition of methanogenesis from acetate in antigranulocytes sludge by long-chain fatty-acids.* **Koster, I.W., Cramer, A.** 2, 1987, Appl. Environ. Microbiol., Vol. 53, p. 403-409.
65. *Thermophilic anaerobic digestion of livestock waste e the effect of ammonia.* **Angelidaki, I., Ahring, B.K.** 3, 1993, Appl. Microbiol. Biotechnol., Vol. 28, p. 560-564.
66. *Anaerobic thermophilic digestion of manure at different ammonia loads - effect of temperature.* **Angelidaki, I., Ahring, B.K.** 3, 1994, Water Res., Vol. 28, p. 727-731.
67. *Anaerobic digestion of swine manure: inhibition by ammonia.* **Hansen, K.H., Angelidaki, I., Ahring, B.K.** 1, 1998, Water Res., Vol. 32, p. 5-12.

68. *Comparative process stability and efficiency of anaerobic digestion; mesophilic vs. thermophilic.* **Kim, M., Ahn, Y.H., Speece, R.E.** 17, 2002, *Water Res.*, Vol. 36, p. 4369-4385.
69. *Start-up of a multi-stage system for biogas production and solid waste treatment in low-tech countries.* **Biey, E.M., Musibono, E.D., Verstraete, W.** 4, 2003, *Water Sci. Technol.*, Vol. 48, p. 239-243.
70. *Anaerobic digestion of municipal solid waste as a treatment prior to landfill.* **Nguyen, P.H.L., Kuruparan, P., Visvanathan, C.** 2, 2007, *Bioresour. Technol.*, Vol. 98, p. 380-387.
71. *Effect of temperature on the anaerobic thermophilic conversion of volatile fatty acids by dispersed and granular sludge.* **VanLier, J.B., Martin, J.L.S., Lettinga, G.** 1, 1996, *Water Res.*, Vol. 30, p. 199-207.
72. *Thermophilic Waste Treatment Systems.* **Zinder, S.H. (Ed.)**. 1986, Wiley-Interscience.
73. *Experimental Study on Key Dissimilarities between Mesophilic and Thermophilic Anaerobic Digestion of Waste Activated Sludge.* **Amani, T. e Sreekrishnan, T.R.** 2011, *Int. J. Environ. Res.*
74. *Advanced sludge treatment affects extracellular polymeric substances to improve activated sludge dewatering.* **Neyens, E., Baeyens, J., Dewill, R., De Heyder, B.,** 2004, *J. Hazard. Mater.*, Vol. 106B, p. 83–92.
75. *Effect of ultrasound on particle surface charge and filterability during sludge anaerobic digestion.* **Braguglia, C.M., Gianico, A., Mininni, G.** 2009, *Water Sci. Technol.* , Vol. 60 (8), p. 2025–2033.
76. *Temperature-phased anaerobic digestion (TPAD) to obtain class A biosolids: a semi-continuous study.* **Riau, V., de la Rubia, M.Á., Pérez, M.** 2010, *Bioresour. Technol.*, Vol. 101, p. 2706–2712.

## RINGRAZIAMENTI

*Desidero ringraziare tutte le persone che mi hanno seguito e sostenuto durante questo percorso.*

*Innanzitutto, porgo i miei ringraziamenti alla Professoressa Barbara Ruffino che con grande disponibilità e attenzione mi ha guidato nella stesura di questo elaborato, e alla Professoressa Mariachiara Zanetti, anche Lei relatrice della tesi.*

*Inoltre, vorrei ringraziare l'Ing. Giuseppe Campo e l'Ing. Alberto Cerrutti per avermi affiancato durante l'attività sperimentale.*