

# POLITECNICO DI TORINO

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



### TESI DI LAUREA MAGISTRALE

*Effetto dei pretrattamenti biologici sul processo di  
digestione anaerobica dei fanghi di depurazione primari*

**Relatori:**

- Prof.ssa Barbara Ruffino
- Prof.ssa Mariachiara Zanetti
- Ing. Giuseppe Campo

**Candidato:**

- La Torre Giovanniluca

*Anno accademico: 2019/2020*



## INDICE

<b>INTRODUZIONE</b> .....	<b>3</b>
<b>CAPITOLO 1 - SCENARIO ENERGETICO GLOBALE</b> .....	<b>5</b>
1.1 I protocolli di sostenibilità.....	7
1.2 Biomasse come fonte energetica .....	9
<b>CAPITOLO 2 – IMPIANTO DI TRATTAMENTO DELLE ACQUE REFLUE DI CASTIGLIONE TORINESE</b> .....	<b>12</b>
2.1 Linea trattamento acque .....	13
2.2 Linea trattamento fanghi .....	18
2.3 Sezione di recupero energetico .....	23
<b>CAPITOLO 3 – IL PROCESSO DI DIGESTIONE ANAEROBICA (AD)</b> .....	<b>25</b>
3.1 Fasi costituenti un processo di AD .....	26
3.2 Tipiche biomasse utilizzate come substrato nei processi di AD.....	30
3.3 Il biogas e i biocarburanti .....	35
3.4 Tipologie impiantistiche .....	40
3.4.1 Digestione anaerobica umida .....	40
3.4.2 Digestione anaerobica secca .....	41
3.4.3 Digestione anaerobica semi-secca .....	45
<b>CAPITOLO 4 - Tipologie di pretrattamenti</b> .....	<b>47</b>
4.1 Pretrattamenti sul substrato .....	47
4.1.1 Pretrattamenti biologici .....	48
4.1.2 Pretrattamenti termici .....	50
4.1.3 Pretrattamenti fisici / meccanici .....	50
4.1.4 Pretrattamenti chimici.....	52
4.2 Pretrattamenti sull'inoculo .....	53
4.3 Valutazione dell'efficacia dei pretrattamenti .....	53
<b>CAPITOLO 5 - IL PROCESSO DI DIGESTIONE ANAEROBICA BISTADIO</b> .....	<b>55</b>
5.1 Diversità microbica che interessa il processo.....	58
5.1.1 Batteri coinvolti nel processo di I stadio .....	59
5.1.2 Batteri coinvolti nel processo di II stadio .....	60
5.2 Fattori che influenzano il processo di digestione .....	61
5.2.1 Tipologia di substrato organico .....	62
5.2.2 Influenza della temperatura .....	67
5.2.3 Ruolo del pH e dell'alcalinità .....	71
5.2.4 Chemical Oxygen Demand (COD): .....	74
5.2.5 Rapporto tra i nutrienti carbonio ed azoto (C/N): .....	75
5.2.6 Parametri di dimensionamento del digestore (HRT, SRT, ORL, CF):.....	77
5.3 I limiti della Digestione anaerobica monostadio in relazione ad una configurazione bistadio.....	78

<b><i>CAPITOLO 6 - IL DIGESTATO</i></b> .....	<b>81</b>
<b>6.1 Processi e usi del digestato</b> .....	<b>82</b>
6.1.1 Processi di separazione parziali .....	82
6.1.2 Processi di separazione completi.....	86
<b><i>CAPITOLO 7 - ANALISI SPERIMENTALI</i></b> .....	<b>90</b>
<b>7.1 Metodo per la determinazione dei solidi totali (ST), dei solidi volatili (SV) e dei solidi non volatili (SNV):</b> .....	<b>93</b>
7.1.1 Risultati ottenuti relativi alla determinazione di ST ed SV .....	97
<b>7.2 Determinazione del pH e del FOS/TAC:</b> .....	<b>100</b>
<b>7.3 Determinazione del COD totale (tCOD) e solubile (sCOD) e calcolo del Disintegration Rate (DR)</b> .....	<b>104</b>
<b>7.4 Analisi sulla produzione di biogas a seguito della digestione anaerobica bi-stadio.</b>	<b>110</b>
7.4.1 Valutazione della produzione specifica di biogas (SGP) e di metano (SMP).....	113
<b>8.1 Condizioni di digestione dei fanghi primari pretrattati biologicamente, tramite AD bi-stadio, e dei fanghi primari tal quali.</b> .....	<b>117</b>
<b>8.2 Potenza termica spesa a favore del sostenimento dei processi considerati.</b> .....	<b>119</b>
<b>8.3 Potenza termica sviluppata dai processi considerati.</b> .....	<b>124</b>
<b>8.4 Risultati finali del bilancio termico relativo ai fanghi primari sottoposti al pretrattamento biologico ed ai fanghi primari tal quali.</b> .....	<b>126</b>
8.4.1 Risultati di bilancio termico relativo ai fanghi primari sottoposti al pretrattamento biologico con recuperatore di calore.....	128
<b>8.5 Sintesi e considerazioni sui risultati di bilancio termico relativo ai sistemi analizzati</b> .....	<b>129</b>
<b><i>CONCLUSIONI</i></b> .....	<b>131</b>
<b><i>RINGRAZIAMENTI</i></b> .....	<b>134</b>
<b><i>BIBLIOGRAFIA</i></b> .....	<b>135</b>

# INTRODUZIONE

Al giorno d'oggi la maggioranza delle attività antropiche è connessa alla produzione di scarichi individuati con il termine di “acque reflue”. Si tratta di tutti quegli effluenti che, a causa di un loro utilizzo industriale, agricolo e/o domestico, hanno subito un'alterazione delle proprie qualità e necessitano di specifici trattamenti di depurazione in modo da garantirne un loro utilizzo diretto e/o una loro reimmissione nell'ambiente naturale.

Attualmente il territorio nazionale è provvisto di 17.897 impianti di trattamento di acque reflue (WWTP, Waste Water Treatment Process) in esercizio, maggiormente localizzati nelle regioni del nord Italia (“I.Stat, 2020”).

I processi fisici, chimici e biologici che intervengono nella depurazione delle acque reflue, a sua volta, determinano la formazione di fanghi, frazione solida inquinante da queste rimossa, caratterizzata da un elevato contenuto organico ampiamente biodegradabile. Una scorretta gestione dei fanghi causa problemi ambientali legati a odori, servizi igienico-sanitari ed emissioni di gas serra. Pertanto, il trattamento e lo smaltimento dei fanghi giocano un ruolo fondamentale negli impianti di trattamento delle acque reflue. In seguito alla necessità di riduzione dei volumi prodotti e alla elevata biodegradabilità, i fanghi vengono quindi smaltiti tramite un processo di stabilizzazione biologico denominato “digestione”. Tale processo, per degradare le sostanze organiche presenti nei fanghi e garantirne una sua inertizzazione, si serve dell'azione di microrganismi specifici operanti in condizioni aerobiche o anaerobiche. Da questi, si possono distinguere rispettivamente i processi di digestione aerobica da quelli anaerobica. La digestione anaerobica, tema centrale di tale elaborato, trova maggior impiego negli impianti di media-grande taglia in quanto, sotto un profilo energetico, tale processo è accompagnato dalla generazione di una miscela gassosa, indicata con il termine “biogas”, in grado di alimentare impianti cogenerativi (CHP, Combined Heat and Power) e di garantire quindi la produzione combinata di energia termica ed elettrica.

La seguente tesi, dopo essersi focalizzata su una descrizione dettagliata del processo di digestione anaerobica (AD, Anaerobic Digestion) e sulle sue possibili configurazioni, ha fissato come scopo principale la valutazione di una possibile ottimizzazione, in termini di rese di biogas, di tale processo sui fanghi primari generati dall'impianto di depurazione delle acque reflue di Castiglione Torinese (TO). I fanghi primari vengono generati dalle

vasche di sedimentazione primarie che, sfruttando la forza gravitazionale, provocano la sedimentazione di solidi sospesi e sostanze organiche presenti nelle acque reflue. Le quantità di fango primario generate variano in media tra i 110 - 170 kg di solidi secchi ogni 103 m<sup>3</sup> di reflui trattati (“M. E. Erashin; 2018”).

Nello specifico, in tale elaborato si è analizzato l’effetto apportato al processo di AD dei fanghi primari generati dall’impianto da un pretrattamento di tipo biologico che sfrutti una configurazione di AD bi-stadio, in modo da poterne valutare un suo futuro utilizzo da parte di SMAT s.p.a. (“Società Metropolitana Acque Torino”), a cui è attualmente assegnata la gestione dell’impianto. I pretrattamenti biologici, denominati con TPAD (Temperature Phased Anaerobic Digestion), mirano a migliorare la fase di idrolisi del processo di AD facendo precedere al reattore di digestione principale un primo reattore di pretrattamento caratterizzato da tempi di ritenzione (HRT) inferiori e temperature di processo superiori.

## CAPITOLO 1 - SCENARIO ENERGETICO GLOBALE

Il riscaldamento globale ed i cambiamenti ambientali ad esso connessi, attribuiti principalmente all'incremento emissivo dei cosiddetti gas serra in atmosfera, rappresentano uno dei principali temi di dibattito odierni. Tali concentrazioni erano in crescita già a partire dall'epoca preindustriale e, dal 1970 al 2004, nonostante i numerosi tentativi avviati a livello mondiale al fine di un loro contenimento, sono aumentate del 145% ("IPCC, 2007"). Tale incremento è imputabile per il 70% al progressivo consumo a scopo energetico delle riserve di combustibili fossili ("IPCC, 2007").

Di seguito, in figura 1.1, si mostra l'andamento delle concentrazioni medie globali di 3 dei principali gas serra, vale a dire: CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O, CH<sub>4</sub>.

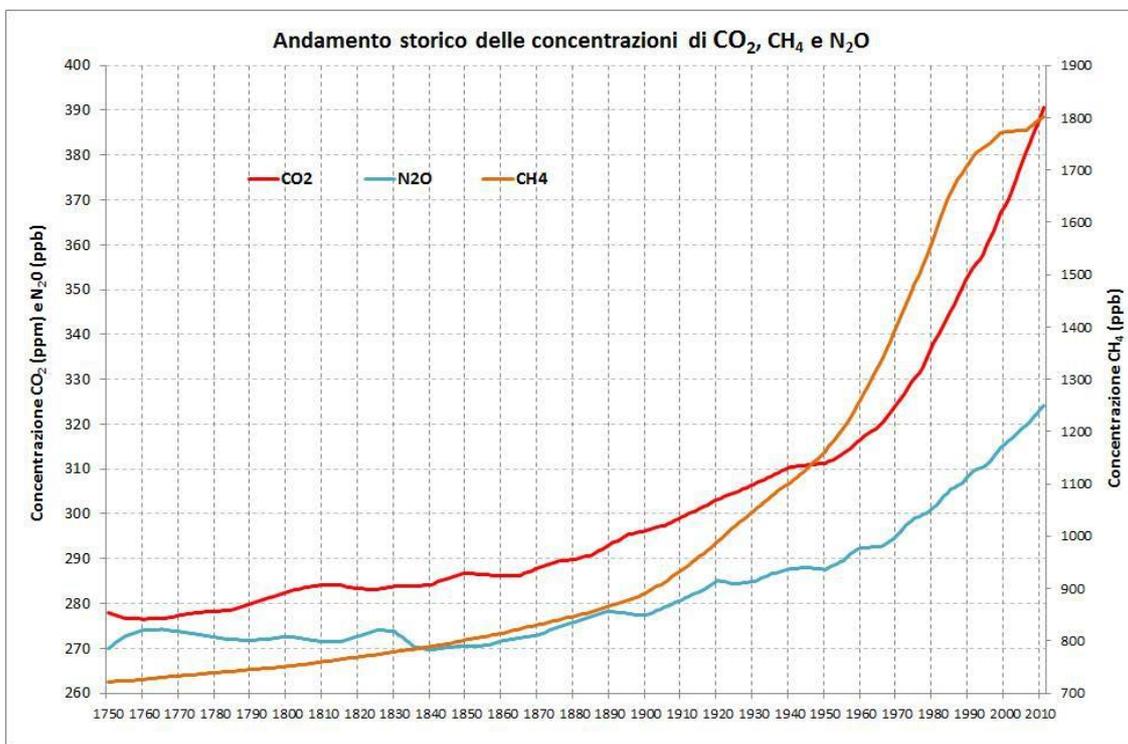


Figura 1.1: Andamento delle concentrazioni medie globali di CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O, CH<sub>4</sub> ("IPCC, 2013")

Secondo quanto riportato dall' International Energy Agency (IEA), il consumo mondiale corrente di energia primaria, ovvero disponibile in natura e non derivante da alcun processo di trasformazione di altre forme di energia, ha superato i 10 miliardi di tonnellate di petrolio equivalente (MTOE, Million Tonnes of Oil Equivalent). La causa di questa

progressiva crescita è da attribuire soprattutto al continuo aumento del fabbisogno energetico dei vari paesi in relazione a:

- Crescita demografica,
- Sviluppo socio-economico (PIL procapite),
- Sviluppo tecnologico
- Capacità di sfruttamento delle risorse naturalmente disponibili in modo razionale.

Nello specifico il consumo mondiale di energia primaria nel 2014, suddiviso per fonti primarie, viene sintetizzato nella tabella 1.1, mentre in figura 1.2, sottostante, sono rappresentati i vari contributi di energia primaria consumata dall'anno 1971 al 2013.

*Tabella 1.1: Consumo globale di energia primaria nel 2014*

<b>Fonte</b>	<b>MTOE</b>	<b>% del totale</b>	<b>note</b>
Petrolio	4.211,1	32,57	Comprendente lo 0,55% di biocombustibili
Gas naturale	3.065,5	23,71	
Carbone	3.881,8	30,03	
Nucleare	574	4,44	
<b>Fonti rinnovabili</b>			
Idroelettrico	879	6,8	
Altre fonti rinnovabili	316,9	2,45	Escludendo l'idroelettrico e biocombustibili
<b>TOTALE</b>	<b>12.928,4</b>	100	

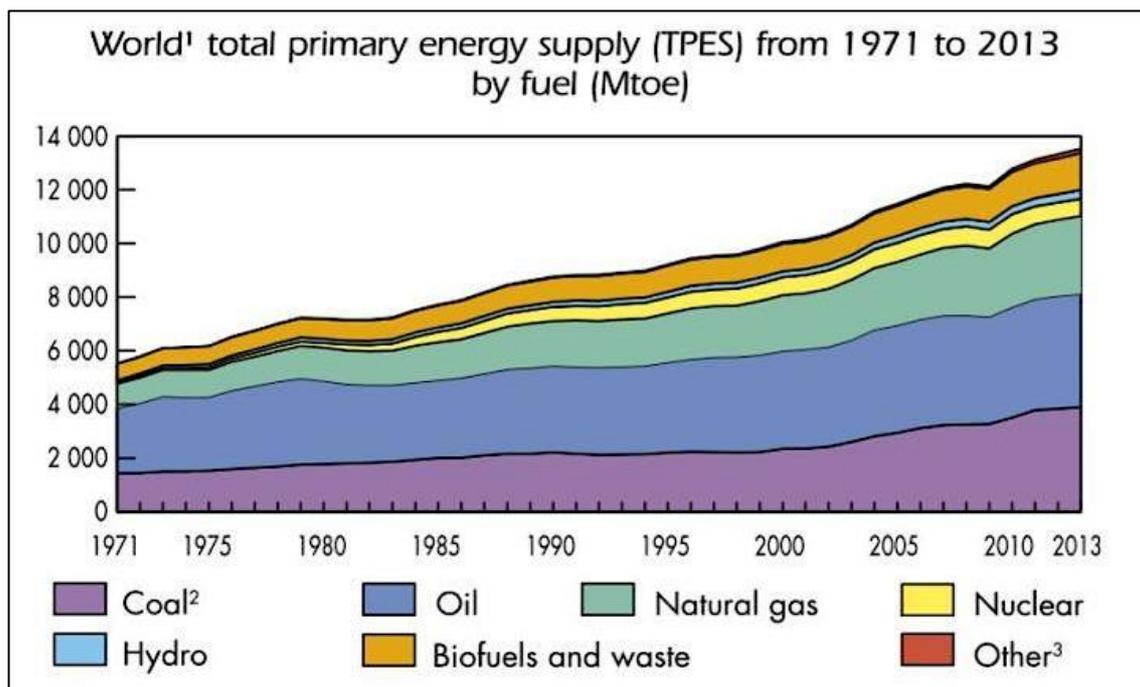


Figura 1.2: Energia totale primaria consumata dal 1971 al 2013 (“IEA, International Energy Agency”)

L'esaurimento dei combustibili fossili è quindi in progressiva crescita, e potrebbe concretizzarsi tra il 2069 e il 2088 (“Stephens et al., 2010”). Alla luce di queste previsioni, è dunque necessario volgere maggiore attenzione verso fonti di energia alternative. Risulta quindi evidente il ruolo centrale che giocherà lo sfruttamento di biomasse per il soddisfacimento della domanda complessiva di energia primaria, in alternativa ai tradizionali combustibili fossili.

## 1.1 I protocolli di sostenibilità

Alla fine del XX secolo, la chiara necessità di contrasto al cambiamento climatico, considerato ormai da molti il maggiore problema ambientale dell'epoca moderna, ha portato alla nascita di nuove collaborazioni internazionali, tra cui il protocollo di Kyoto. Sottoscritto l'11 dicembre del 1997, per un totale di 186 Nazioni aderenti, il protocollo di Kyoto è entrato in vigore soltanto nel febbraio 2005 dopo la partecipazione della Russia, in quanto era necessario che fosse sottoscritto da un numero di nazioni tale per cui si raggiungesse il 55% delle emissioni totali di gas ad effetto serra. L'obiettivo

principale era quello di ridurre le emissioni di gas ad effetto serra: anidride carbonica, metano, ossido di azoto, idrofluorocarburi, perfluorocarburi, esafluoro di zolfo, mediante meccanismi fiscali ai fini dello sviluppo sostenibile.

Per il triennio a partire da gennaio 2005, gli stati membri si ponevano l'obiettivo di ridurre del 5% le quote di emissione, mentre per il quinquennio che iniziava dal gennaio 2008 questa percentuale è stata innalzata al 10%. Il protocollo di Kyoto è stato poi ripreso nel 2009 con la direttiva per il clima e l'energia, chiamata anche direttiva 20-20-20 che si pone i seguenti obiettivi, rappresentati in figura 1.3 e da raggiungere entro il termine del 2020:

- Riduzione delle emissioni di gas serra del 20%;
- 20% dei consumi energetici finali (elettrici, termici e dei trasporti) fornito da fonti rinnovabili;
- Riduzione del 20% dell'uso di energia primaria.

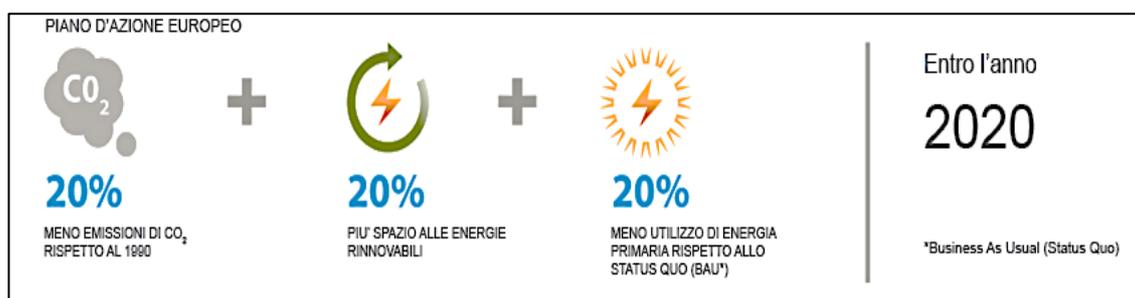


Figura 1.3: Previsioni del piano 20-20-20, "www.reteclima.it"

Tra la novità della direttiva vi è anche la possibilità di stoccaggio e rivendita della CO<sub>2</sub> in eccesso emessa da alcuni paesi, permettendo così una più uniforme ripartizione degli sforzi energetici.

Nel 2015 è stata emessa circa la stessa quantità di CO<sub>2</sub> emessa nel 2014, superiore, a sua volta, di solo lo 0,1% rispetto al 2013. Questo rappresenta un evidente cambio di rotta rispetto agli anni precedenti ai vari protocolli, che vedevano invece un aumento medio annuo di circa l'1,5% delle emissioni. Dal 2015 si è inoltre registrato un aumento di circa il 2,8% del consumo globale di energia proveniente da Fonti Energetiche Rinnovabili

(FER). Alla luce dei problemi legati all'utilizzo dei combustibili fossili tradizionali in costante diminuzione, l'utilizzo di biomasse sta emergendo fortemente.

## 1.2 Biomasse come fonte energetica

Con il termine "Bio-Massa" si intende un insieme di organismi, animali e vegetali, presenti in abbondanza sia in ambienti acquatici che terrestri, comprendendo tutti gli organismi capaci di effettuare fotosintesi.

La Direttiva Europea 2009/28/CE, definisce le biomasse come "frazione biodegradabile di rifiuti, prodotti e residui di natura biologica provenienti dalla produzione di alimenti, da attività agricole, forestali, industriali (comprese la pesca, la selvicoltura, l'acquacoltura e l'allevamento) nonché residui da trattamenti di acque reflue, oggetto di studio di tale tesi, e la Frazione Organica di Rifiuti Solidi Urbani (FORSU) ed industriali.

Le biomasse, derivando anche da processi di fotosintesi, rappresentano una fonte di energia inesauribile e sono considerate dei combustibili rinnovabili. Questo in quanto, in accordo con la definizione di "rinnovabilità", la velocità con cui le biomasse rilasciano CO<sub>2</sub> in atmosfera durante la combustione, risulta essere dello stesso ordine di grandezza della velocità con cui le stesse hanno pre-immagazzinato CO<sub>2</sub>; riducendo ad un valore nullo il flusso netto di gas serra.

I composti quantitativamente più importanti che compongono le biomasse sono:

- Cellulosa: Polisaccaride, costituito da catene di glucosio (C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>) unite tramite legami  $\beta$  con struttura simile all'amido;
- Emicellulosa: Polisaccaride scarsamente solubile da cui è possibile estrarre cellulosa
- Lignina: Polimero che possiede un ruolo importante nella struttura della biomassa in quanto questa riempie gli spazi presenti tra emicellulosa e cellulosa conferendo rigidità alle pareti dei vegetali. Viene infatti prodotta principalmente quando i vegetali sono sottoposti a stress esterni, riuscendo a proteggerli anche da attacchi chimici.

- **Amido:** Polisaccaride costituito da molecole di glucosio unite tramite legami  $\alpha$ , quasi totalmente insolubile in acqua a temperatura ambiente, ma una sua parziale solubilizzazione è possibile attraverso un incremento di temperatura.
- **Proteine:** Macromolecole costituite da catene di amminoacidi uniti tramite legami peptidici. Queste sono comunque presenti in minor quantità rispetto agli altri componenti.

Per essere sfruttate al meglio da un punto di vista energetico ed in modo da intuire quale sia la tipologia migliore da utilizzare, in base al tipo di processo cui verranno sottoposte, è importante conoscere a fondo la loro composizione strutturale e quantificare le frazioni sopra elencate.

Si stima che ogni anno vengano prodotte in tutto il mondo circa 146 miliardi di tonnellate di biomassa (“B. Young et al.; 2019”).

In base ai differenti processi, le biomasse utilizzate a scopo energetico possono essere classificate come segue:

- **Biomasse a base legnosa:** Vengono utilizzate soprattutto per i processi di combustione e possono a sua volta essere suddivise in primarie e secondarie. Le primarie (angiosperme) vengono appositamente piantate, creando delle vere e proprie piantagioni, a scopo energetico. Essendo utilizzate prettamente a scopo energetico si tratta di piantagioni caratterizzate da una crescita rapida che di solito si concretizza prima di 8 anni (salice, pioppo). Alcune piante, come la canapa, presentano un ciclo di crescita addirittura inferiore ad un anno. Le secondarie (gimnosperme) vengono invece coltivate per altri scopi differenti da quelli energetici, come ad esempio la produzione di legni pregiati.
- **Biomasse erbacee:** Difficilmente utilizzate per scopi prettamente energetici, ma prevalentemente per produrre bio-alcool e/o calore. Spesso vengono anche utilizzate in processi di gassificazione (una serie di pre-trattamenti che si concludono con l’iniezione di una corrente di vapore) per estrarre indirettamente combustibili ( $H_2$ , CO,  $CO_2$ ) e per la produzione di bio-etanolo (ad esempio da una tonnellata di Panico Verga si possono ottenere circa 300 litri di Bioetanolo).

- Coltivazioni contenenti zuccheri ed amidi: Utili sia per la produzione di biodiesel che bioetanolo. In questo caso, utilizzando ad esempio la canna da zucchero in sostituzione al Panico verga, è la produzione di bioetanolo risulta facilitata. Questo in quanto il Panico verga contenendo una frazione di cellulosa troppo elevata che risulta essere più difficile da digerire rispetto ai zuccheri semplici, necessita di essere pretrattata. Alcune di queste coltivazioni, come ad esempio la soia, la palma da olio e la palma da cocco, risultano essere utili anche per la produzione di olii.
  
- Biomasse acquatiche: Vengono spesso utilizzate per l'alimentazione di molti animali (grazie all'alto contenuto di amminoacidi), come fertilizzanti (grazie all'alto tasso di fosforo, iodio, potassio etc.), e nei processi di digestione anaerobica (AD) tramite il quale si possono ottenere grandi quantità di biogas. Possono a sua volta essere suddivise in 3 famiglie:  
 piante acquatiche, macro-alghe e micro-alghe. Una loro eccessiva presenza può però portare a problemi di eutrofizzazione.

A livello globale le biomasse incidono su poco meno del 10% dei consumi energetici primari, ed i paesi in via di sviluppo riescono oggi a ricavare da esse fino al 38% del loro fabbisogno energetico.

I problemi legati alla produzione di questa fonte energetica riguardano prima di tutto la necessità di nuove collocazioni di piantagioni che potrebbero sottrarre terra e acqua utili alla produzione alimentare o addirittura alle foreste, in secondo luogo riguardano la loro indisponibilità in tutti i periodi dell'anno. Inoltre, la crescente richiesta della loro produzione a scopo energetico potrebbe far crescere i prezzi dei prodotti alimentari.

## CAPITOLO 2 – IMPIANTO DI TRATTAMENTO DELLE ACQUE REFLUE DI CASTIGLIONE TORINESE

Al gruppo SMAT s.p.a. (“Società Metropolitana Acque Torino”), con sede a Torino (TO), è affidato l’intero sistema di gestione idrico integrato Torinese (approvvigionamento idrico e distribuzione) con un bacino che riesce a coprire 289 comuni (95,4% dei comuni totali) per un totale di 2.247.449 abitanti serviti (“smatorino”).

Attualmente, quello di Castiglione Torinese, comune italiano di 6.501 abitanti, oltre che essere il più grande stabilimento presente sul territorio italiano con una potenzialità massima di circa 3.800.000 abitanti equivalenti (a.e.) risulta essere, a livello tecnologico, uno degli impianti di depurazione delle acque più all’avanguardia. Qui, una volta raccolti, i reflui vengono sottoposti a specifici processi di trattamento fisico, chimico e biologico in modo da abbattere il carico inquinante (solido o disciolto) presente in essi, secondo quanto imposto dai limiti di concentrazioni del D.Lgs 152/2006 (TU, Testo Unico Ambientale). Di seguito, in figura 2.1 viene riportata la geo-localizzazione dell’impianto centralizzato considerato.

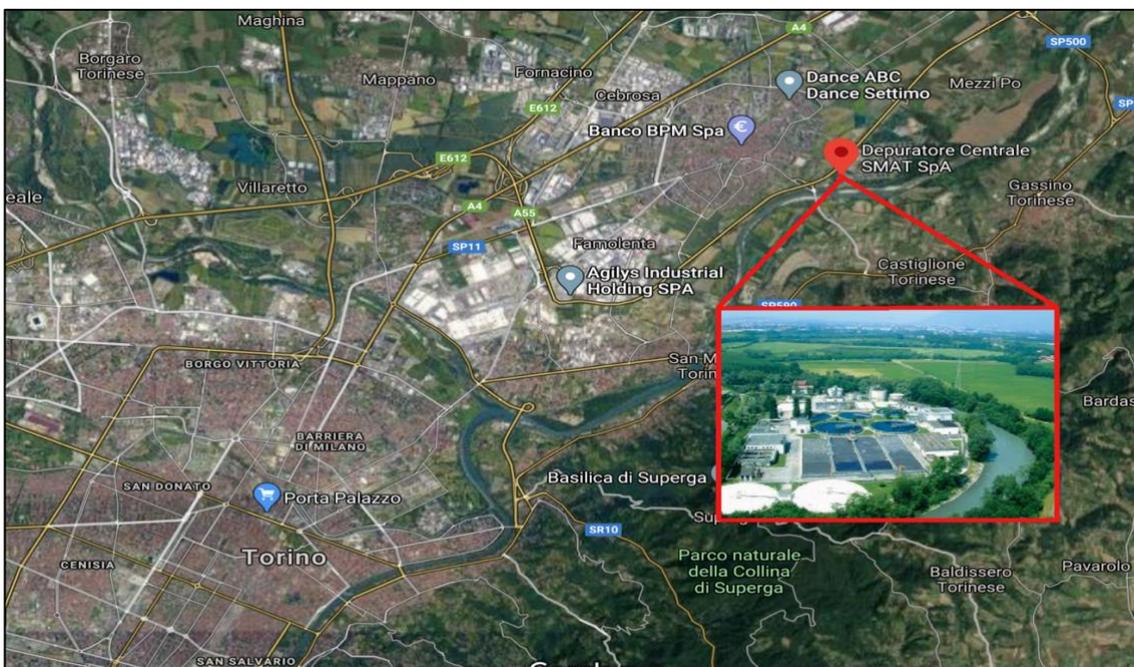


Figura 2.1: Geo-localizzazione dell’impianto di trattamento acque reflue di Castiglione Torinese (“google-maps”).

L'impianto di Castiglione Torinese, con una portata media giornaliera di acque nere trattata pari a circa 600.000 m<sup>3</sup>/d ("smatorino"), come evidenziato in figura 2.2 sottostante presenta 2 linee di trattamento specifiche di cui, la prima, sul lato est, con 4 sezioni parallele è destinata alla depurazione delle acque reflue, mentre la seconda, sul lato ovest, al trattamento dei fanghi generati. Inoltre, l'impianto considerato presenta un'intera sezione dedicata al recupero energetico ed alla purificazione dell'aria esausta mediante processi di deodorizzazione.



Figura 2.2: Schema generale dell'impianto centralizzato di depurazione delle acque reflue di Castiglione Torinese ("smatorino")

## 2.1 Linea trattamento acque

Nella linea acque vengono convogliati i liquami grezzi provenienti dagli scarichi civili e/o industriali. Questi vengono quindi sottoposti a specifici trattamenti in modo da abbattere le concentrazioni di sostanze contaminanti presenti in essi e raggiungere le soglie di qualità in accordo con valori limite imposti dal D.Lgs 152/2006.

A seguito dei vari step di trattamento sottoposto, il refluo porterà alla formazione di fanghi notevolmente putrescibili.

Di seguito, in tabella 2.1, vengono evidenziati i valori dei principali parametri caratteristici dei reflui in entrata ed in uscita dalla linea acque.

*Tabella 2.1: Parametri principali caratterizzanti i reflui in entrata ed in uscita dall'impianto ("smatorino")*

<b>Parametro</b>	<b>entrata [mg/l]</b>	<b>uscita [mg/l]</b>
SST medio	200	8
SST massimo	500	30
BOD <sub>5</sub> medio	220	5
BOD <sub>5</sub> massimo	500	25
COD medio	380	30
COD massimo	700	80
NH <sub>4</sub> medio	25	2
NH <sub>4</sub> massimo	40	10
N <sub>tot.</sub> medio	31	8,4
N <sub>tot.</sub> massimo	45	14
P <sub>tot.</sub> medio	4	0,7
P <sub>tot.</sub> massimo	6,5	2

In base ai trattamenti cui viene sottoposto il refluo grezzo, la linea acque può essere schematizzata come segue:

- a) Sezione di pre-trattamento;
- b) Sezione di trattamento primario o meccanico;
- c) Sezione di trattamento secondario o biologico;
- d) Sezione di trattamento terziario.

### ***a) Sezione di pre-trattamento***

I pretrattamenti rappresentano l'insieme di processi preliminari, di tipo fisico, a cui vengono sottoposti i reflui grezzi, finalizzati alla rimozione di sostanze organiche e/o particelle grossolane sedimentabili e non che potrebbero influenzare negativamente l'efficacia dei trattamenti di depurazione veri e propri posti a valle di essi, nonché causare deterioramenti a tubature e/o macchinari annessi.

Essi comprendono essenzialmente tre modalità di trattamento:

- *La grigliatura*, grazie alla quale, attraverso il passaggio del refluo su apposite griglie metalliche in serie, con luce progressivamente minori, si permette un'azione filtrante selettiva nei confronti del materiale solido più grossolano che, una volta accumulato, potrebbe anche essere sottoposto a termovalorizzazione.
- *La dissabbiatura*, tramite la quale, sfruttando gli effetti della forza di gravità su particelle solide con peso specifico superiore a quello dell'acqua, si ha l'allontanamento di materiali dalle dimensioni inferiori.
- *La disoleatura o sgrassatura*, a valle di griglie e dissabbiatori, ha invece lo scopo di ridurre l'eventuale presenza di sostanze oleose e grasse (industriali e/o domestiche) che potrebbero compromettere l'ossigenazione dei corpi idrici ricettori degli scarichi.

### ***b) Sezione di trattamento primario o meccanico***

La sedimentazione primaria altro non è che quel processo di natura fisica che, sfruttando semplicemente la forza di gravità, permette la decantazione di quelle particelle solide sospese sedimentabili (SSS) che i pretrattamenti a monte (grigliatura e dissabbiatura) non sono riusciti a rimuovere dai reflui. Di norma la sedimentazione primaria, in modo da distribuire il trattamento su più linee, ha luogo in più vasche, rettangolari o circolari, disposte in parallelo e dimensionate in modo da garantire un tempo di permanenza del refluo compreso tra 1 e 3 ore. Tale processo riesce ad apportare una riduzione di sostanza organica (BOD) con efficienze dell'ordine del 25% (con possibilità di incremento fino a circa il 50% sfruttando l'azione di agenti flocculanti), ed un'efficienza di abbattimento dei solidi sospesi dell'ordine del 50-70% ("Bonomo, 2008").

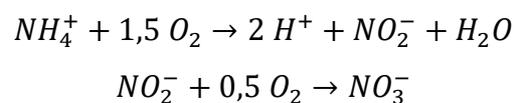
L'insieme di tutte le particelle sedimentate determinano quindi la formazione dei cosiddetti fanghi primari che, tramite opportuni sistemi di estrazione, verranno poi raccolti e trasferiti alla linea fanghi, mentre i reflui, una volta terminata la sedimentazione primaria, proseguono lungo la linea acque verso la sezione di trattamento biologica successiva.

### *c) Sezione di trattamento secondario o biologico*

I trattamenti biologici o secondari hanno come scopo principale quello di biodegradare e quindi ridurre, dai reflui in uscita dai sedimentatori primari, parte della sostanza organica disciolta e/o particolata trasformandola in sostanze dalla maggior semplicità e sicurezza da un punto di vista ambientale.

Tale azione depurativa avviene ad opera dell'azione metabolica di specifici microrganismi eterotrofi che, operando in condizioni aerobiche, degradano (prevalentemente a CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O) la sostanza organica (BOD) presente nei reflui, con efficienze dell'ordine del 80-90% ("Bonomo, 2008"). Tale processo genera, come nel caso della sedimentazione primaria, la formazione di fanghi denominati di supero secondari o biologici, che verranno poi estratti ed inviati alla linea di trattamento fanghi. Spesso, come nello stabilimento di Castiglione Torinese preso in esame, a monte delle vasche di sedimentazione secondaria l'impianto prevede un'intera sezione di *nitrificazione* e *denitrificazione* che, tramite rimozione biologica (ossidazione), consentono di ottenere buone rese di rimozione dei composti azotati. L'azoto, così come il fosforo, risulta essere per l'appunto uno dei principali nutrienti che, a seguito della sua eccessiva abbondanza, causa il cosiddetto fenomeno di eutrofizzazione e quindi di insufficienza di ossigeno nei corpi idrici.

La rimozione dell'azoto avviene ad opera di specifici batteri aerobici autotrofi che, sfruttando i substrati organici nella loro attività metabolica, ossidano prima gli ioni ammonio (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) in nitriti (NO<sub>2</sub><sup>-</sup>) ed infine i nitriti in nitrati (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) come segue ("Bonomo, 2008"):



#### ***d) Sezione di trattamento terziario***

I reflui in uscita dal trattamento secondario vengono quindi inviati alla sezione di trattamento secondario per essere sottoposti rispettivamente a defosforazione, disinfezione e filtrazione.

*La defosforazione* permette la rimozione del fosforo, elemento che insieme all'azoto risulta strettamente connesso ai problemi di eutrofizzazione, per precipitazione chimica sfruttando l'utilizzo di sali ferrici.

*La disinfezione* garantisce invece l'eliminazione di agenti patogeni e parassiti tramite dosaggio di ipoclorito di sodio (NaClO) ed infine *la filtrazione* ha lo scopo di eliminare quei composti organici che permangono in stato disciolto tramite filtri contenenti carboni attivi e sabbia. Come nel caso dei trattamenti primari e secondari, anche i trattamenti terziari generano dei fanghi, denominati come fanghi terziari, da inviare successivamente alla linea fanghi.

Di seguito, in tabella 2.2, si riportano i valori di efficienza raggiunti in uscita dalla linea acque.

*Tabella 2.2: Efficienza di abbattimento linea acque dell'impianto di Castiglione Torinese ("smatorino").*

<b>Parametro inquinante</b>	<b>% rimossa (input – output)</b>
SST	95
BOD <sub>5</sub>	97
COD	93
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	91
N tot.	73
P tot.	86
Oli e grassi	92
Tensioattivi	86

## 2.2 Linea trattamento fanghi

Come già riportato nel paragrafo relativo alla linea di trattamento acque, tutti i trattamenti (primari, secondari e terziari) cui vengono sottoposti i reflui nelle varie sezioni dell'impianto generano rispettivamente, come sottoprodotto, fanghi ad alevata biodegradabilità e putrescibilità, grazie alle elevate concentrazioni di sostanze organiche, e con percentuali di umidità dell'ordine del 98-99%. Con una portata media giornaliera di 6.000 m<sup>3</sup>/d i fanghi vengono quindi rispettivamente estratti e pompati alla linea di trattamento fanghi costituita da specifiche sezioni di trattamento al fine di ridurre da questi la carica batterica, il volume e la putrescibilità tramite stabilizzazione.

In base ai trattamenti cui vengono sottoposti i fanghi, la linea fanghi può essere schematizzata come segue:

- a) Sezione di pre-ispessimento;
- b) Sezione di stabilizzazione anaerobica;
- c) Sezione di post-ispessimento;
- d) Sezione di condizionamento e disidratazione.

### *a) Sezione di pre-ispessimento*

A causa del basso tenore di sostanza secca posseduto dai fanghi generati (1-2%), questi vengono inizialmente sottoposti ad addensamento in modo da incrementarne la loro concentrazione. Al tempo stesso, l'ispessimento del fango comporta una riduzione del proprio contenuto di umidità e quindi del volume che, a sua volta, può tradursi in un considerevole risparmio economico nel dimensionamento delle sezioni di trattamento successive.

Tra le varie modalità di pre-ispessimento, l'impianto di Castiglione Torinese preso in considerazione sfrutta come principio fisico la gravità all'interno di sei vasche circolari. All'interno di tali vasche, a seguito quindi delle differenze naturali di peso specifico dei costituenti, i fanghi sono sottoposti a decantazione andando a separarsi dalla fase liquida ed infine, grazie a dei ponti rotanti vengono prelevati dal fondo vasca, raccolti in un pozzo d'accumulo e successivamente pompati alla sezione di stabilizzazione anaerobica seguente.

La fase acquosa separata dai fanghi viene quindi estratta attraverso lo stramazzone delle vasche, convogliata unitamente alle altre acque di risulta derivanti dalle sezioni di trattamento successive, ed accumulata in delle vasche per poi essere pompata nuovamente in testa all'impianto di trattamento.

Il fango primario in uscita dall'unità di pre-ispessimento, oggetto di studio in questa tesi, è caratterizzato da un tenore di secco pari a circa 2,8% TS.

Di seguito, in tabella 2.3, si evidenziano i principali dati tecnici relativi alle vasche di pre-ispessimento.

*Tabella 2.3: Dati tecnici relativi alle vasche di pre-ispessimento dell'impianto di Castiglione Torinese ("smatorino")*

<b>Parametro</b>	<b>Valore</b>
N. vasche circolari	6 [n°]
Diametro	22 [m]
Volume tot.	7.890 [m <sup>3</sup> ]
Superficie tot.	2.300 [m <sup>2</sup> ]
carico	2.300 [kgSS/m <sup>2</sup> ]
HRT medio	6-24 [h]

#### ***b) Sezione di stabilizzazione anaerobica***

I fanghi pre-addensati vengono quindi sottoposti a stabilizzazione biologica tramite un processo di digestione anaerobica (AD) attraverso l'azione di specifici batteri anaerobici. Tale processo comporta la quasi totale degradazione della sostanza organica, nonché un notevole consumo dei solidi volatili (SV) presenti in essi a favore della produzione di biogas. Il processo di digestione anaerobica, analizzato nel dettaglio in seguito, sfrutta la permanenza dei fanghi, addizionati a fanghi di ricircolo, all'interno di 6 digestori cilindrici (di cui uno periodicamente in manutenzione), dotati di dispositivi di miscelazione e mantenuti, tramite scambiatori di calore a fascio tubiero con acqua circolante a 80 °C, a temperature comprese tra i 37 - 40 °C (regime mesofilo) per una durata di 15 - 20 giorni. L'azione degradativa dei microrganismi interessati genera altresì la produzione di una miscela gassosa, individuata con il termine di "biogas", costituita principalmente da metano (CH<sub>4</sub>) ed anidride carbonica (CO<sub>2</sub>).

Il biogas generato, oltre a garantire una consistente miscelazione dei fanghi all'interno dei digestori, viene filtrato e stoccato su appositi gasometri per poi essere successivamente inviato alla sezione di cogenerazione energetica munita di 4 motori cogenerativi ed una caldaia ausiliaria per sopperire a possibili deficit termici.

Di seguito, in tabella 2.4, si evidenziano i principali parametri caratteristici dei digestori anaerobici utilizzati da SMAT nell'impianto.

Tabella 2.4: Dati tecnici relativi ai digestori anaerobici dell'impianto di Castiglione Torinese ("smatorino").

Parametro	Valore
N. digestori anaerobici	6 [n°]
Diametro	26 [m]
Altezza	30 [m]
Volume tot.	72.000 [m <sup>3</sup> ]
HRT medio	15 - 20 [d]

I fanghi in uscita dai digestori anaerobici, a causa dei loro ancora bassi tenori di secco, vengono inviati nella sezione di post-ispessimento di cui, date le analogie con la sezione di pre-ispessimento sopra riportata, non se ne descrive il processo.

### ***c) Sezione di condizionamento e di disidratazione***

I fanghi in uscita dalla sezione di post-ispessimento vengono quindi sottoposti ad un processo preliminare di *condizionamento*, in modo da facilitarne la precipitazione in fiocchi ed ottimizzarne le caratteristiche di filtrabilità, ed infine a *disidratazione* tramite centrifughe o filtropresse. Il processo di disidratazione ha come scopo principale quello di ridurre ulteriormente il tasso di umidità dei fanghi, innalzandone così il tenore di secco fino a valori prossimi al 40% TS.

In funzione dei composti aggreganti utilizzati, le fasi di condizionamento e successiva disidratazione del fango possono seguire due differenti modalità di esecuzione.

Una prima possibilità prevede l'utilizzo di specifici agenti flocculanti quali latte di calcio (Ca(OH)<sub>2</sub>) e clorosolfato ferrico che permettono di ottenere percentuali di sostanza secca dell'ordine del 4% TS. In tal caso la disidratazione finale del fango si serve di sei filtropresse a piastra (capacità 68 m<sup>3</sup> cad.) le quali, raggiungendo pressioni intorno ai 16 bar, permettono un efficace separazione dell'acqua e la raggiunta di tenori di secco

superiori al 40% TS. Il fango, una volta prelevato, può essere inviato alle unità di recupero.

Di seguito, in tabella 2.5, si evidenziano i principali parametri caratteristici delle filtropresse utilizzate da SMAT nella fase di disidratazione.

*Tabella 2.5: Dati tecnici relativi alle filtropresse utilizzate nel processo di disidratazione dell'impianto di Castiglione Torinese ("smatorino").*

<b>Parametro</b>	<b>Valore</b>
N. filtropresse (1.500 x 1.500 mm)	6 [n°]
N. piastre per ogni filtropressa	150 [n°]
Volume tot. camere	81 [m <sup>3</sup> ]
Tenore di secco in uscita	37 - 42 %

La seconda opzione prevede invece che la fase di condizionamento del fango avvenga tramite aggiunta di polielettrolita, polimero dalle elevate capacità aggreganti, mentre il processo di idratazione tramite l'uso di 4 centrifughe (capacità 80 m<sup>3</sup> cad.) in grado di conferire al fango accelerazioni tali da separare consistenti quantità di acqua e permettere il raggiungimento di tenori di secco compresi tra il 24 ed il 30% TS.

Una parte di fango disidratato è destinato ad impianti di compostaggio da cui viene ricavato un ammendante organico, impiegato in ambito agricolo.

Infine, una parte del fango così disidratato viene convogliato, tramite opportuni sistemi di pompaggio, in silos per successivi scopi agricoli, mentre la restante parte viene sottoposta ad essiccamento tramite due essiccatori (capacità 230 m<sup>3</sup> cad.), riscaldati attraverso fluido termovettore, che permettono il raggiungimento di tenori di secco fino al 91%.

Di seguito, in tabella 2.6, si evidenziano i principali parametri caratteristici delle centrifughe utilizzate da SMAT nella fase di disidratazione, mentre in tabella 2.7, si riportano i valori di efficienza raggiunti in uscita dalla linea fanghi.

Tabella 2.6: Dati tecnici relativi alle centrifughe utilizzate nel processo di disidratazione dell'impianto di Castiglione Torinese ("smatorino").

Parametro	Valore
N. centrifughe	4 [n°]
Diametro tamburo	725 [mm]
Velocità di rotazione	2.800 [rpm]
Accelerazione centrifuga	3.160 [g]
Potenzialità (cad.)	80 (2% SS) [m <sup>3</sup> /h]
Capacità di stoccaggio fango disidratato	460 [m <sup>3</sup> ]

Tabella 2.7: Efficienza di abbattimento linea fanghi dell'impianto di Castiglione Torinese ("samtorino").

Parametro	Valore [%]
Rimozione sostanza organica (% SV)	40 - 50
Produzione specifica biogas (Nm <sup>3</sup> /kgS)	1,0 – 1,2
Tenore di secco nel disidratato (filtropressa)	40
Tenore di secco nel disidratato (centrifuga)	27
Tenore di secco nel disidratato (essiccatore)	91

Infine, in figura 2.8 è riportato uno schema che riassume tutti i processi sopra descritti caratterizzanti la linea acque e la linea fanghi.

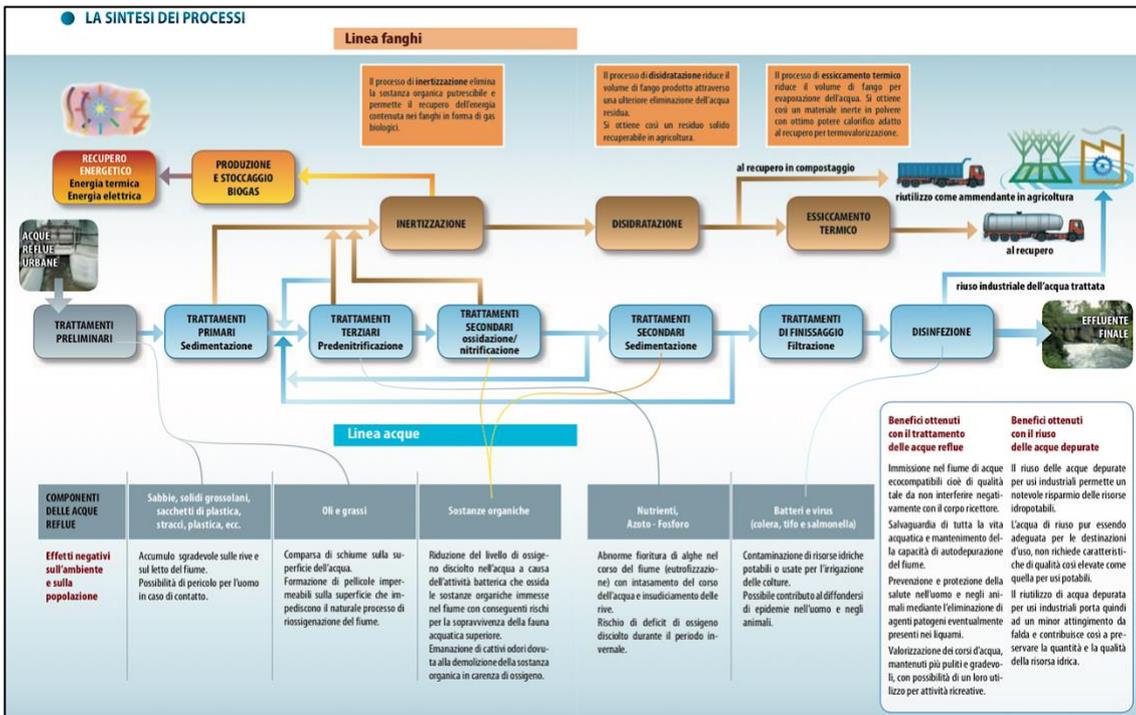


Figura 2.8: Schema generale rappresentante in sintesi i vari processi di trattamento dell'impianto di Castiglione Torinese

## 2.3 Sezione di recupero energetico

L'impianto di Castiglione Torinese considerato presenta altresì una centrale dedicata al recupero energetico, provvista di 4 motori cogenerativi che, essendo alimentati dal biogas prodotto dalla digestione anaerobica nella linea fanghi ed essendo accoppiati ad opportuni alternatori, riescono a produrre contemporaneamente energia elettrica e termica.

L'energia termica prodotta e recuperata dai cicli di raffreddamento dei motori, nonché dai gas di scarico di quest'ultimi, viene sfruttato sia per ottenere il raggiungimento delle temperature di processo del fango nei vari digestori anaerobici che per riscaldare gli edifici presenti nello stabilimento.

L'energia elettrica annualmente prodotta è di circa 30.000.000 kWh e riesce a sopperire circa il 50% del fabbisogno elettrico dell'intero stabilimento.

Di seguito, in tabella 2.9, si riportano i principali dati tecnici relativi alla centrale di recupero energetico considerata.

Tabella 2.9: Dati tecnici relativi alla centrale di recupero energetico dell'impianto di Castiglione Torinese ("smatorino").

<b>Parametro</b>	<b>Valore</b>
N. gasometri	3 [n°]
Produzione media di biogas stoccato	40.000 [Nm <sup>3</sup> /d]
Volume tot. di biogas stoccato	16,890 [m <sup>3</sup> ]
N. motori cogenerativi	4 [n°]
Potenza elettrica (cad.)	1.400 [kW]
Produzione energia elettrica tot.	30.000 [MWh <sub>e</sub> /y]
Fabbisogno medio di energia elettrica	60.300 [MWh <sub>e</sub> /y]
Potenza termica (cad.)	1.500 [kW]
Produzione energia termica tot.	30.000 [MWh <sub>e</sub> /y]
Fabbisogno medio di energia termica	53.000 [MWh <sub>e</sub> /y]

## CAPITOLO 3 – IL PROCESSO DI DIGESTIONE ANAEROBICA (AD)

Per digestione anaerobica (AD) si intende quel processo naturale di degradazione della sostanza organica, ad opera di una varietà di microrganismi per produrre energia, che porta alla formazione di biogas, miscela gassosa costituita principalmente da  $\text{CH}_4$  e  $\text{CO}_2$ , e di una fase solida, indicata con il termine di digestato. I microrganismi interessati operano in condizioni di anaerobiosi, ovvero in assenza di ossigeno.

Affinchè avvenga tale processo, deve essere verificata la convivenza di due biomasse, una attiva, rappresentata dall'insieme di quei microrganismi operanti nel processo, ed un substrato che rappresenta invece l'insieme di sostanze organiche di cui i microrganismi si nutrono. Un esempio rappresentativo è rappresentato in figura 3.1, sottostante.

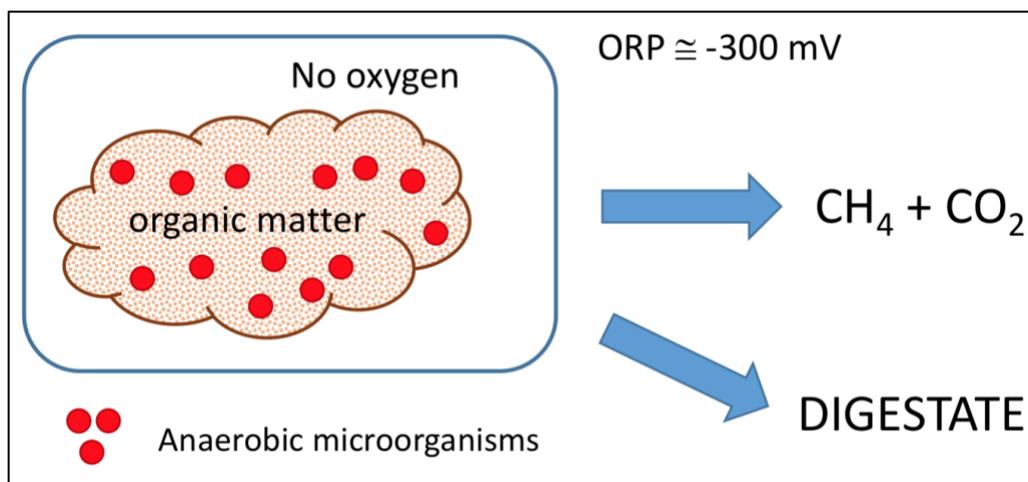


Figura 3.1: Schema rappresentativo di biomasse, biogas e digestato.

La digestione anaerobica trova oggi utilizzo in molti ambiti quali ad esempio il trattamento di fanghi derivanti da processi di depurazione di acque reflue, oggetto di studio di questa tesi, trattamenti di sottoprodotti di origine animale derivanti da attività di allevamento, trattamento delle frazioni organiche di rifiuti solidi urbani (RSU) prima del loro invio in discarica.

Nello specifico, un processo di AD per il trattamento dei fanghi generati dagli impianti di depurazione delle acque reflue viene utilizzato principalmente per:

- Stabilizzare il materiale organico inquinante contenuto in essi trasformandolo in prodotti semplici, non putrescibili ed a minor impatto ambientale per espandere le opzioni di riutilizzo;
- Incrementare la distruzione dei solidi contenuti in essi per favorirne una conseguente riduzione dei volumi da trattare e quindi dei digestori dell'impianto;
- Ridurre le emissioni di CO<sub>2</sub>;
- Produrre biogas, in prevalenza composto da metano ed anidride carbonica, che, grazie al suo elevato potere calorifero, garantisce un sostanziale recupero energetico nonché la produzione di energia elettrica e termica.

Un processo di AD può anche verificarsi naturalmente in nicchie anaerobiche come paludi, sedimenti, zone umide.

l'industrializzazione di AD iniziò nel 1859 con il primo impianto di digestione a Bombay. Nel 1895, in Inghilterra, il biogas fu per la prima volta, recuperato da un impianto di trattamento di acque reflue e utilizzato poi per alimentare i lampioni di Exeter.

### **3.1 Fasi costituenti un processo di AD**

Il processo di digestione anaerobica può essere scomposto in quattro fasi: Idrolisi, acidogenesi, acetogenesi e metanogenesi. Ogni gruppo di microrganismi interessato, generando particolari enzimi, sarà responsabile della degradazione di molecole specifiche per ogni fase (carboidrati, proteine, lipidi, alcoli, acidi grassi ecc.).

#### ***1) Idrolisi:***

La maggior parte dei substrati che vengono trattati possiedono una frazione particolata che i microrganismi partecipanti al processo spesso non riescono a trattare.

L'idrolisi ha lo scopo di rendere solubile e quindi semplificare la sostanza organica. In questa fase i composti organici complessi (carboidrati, proteine e lipidi) subiscono una scissione in monomeri più semplici quali monosaccaridi, aminoacidi e acidi grassi, rispettivamente (Eqs. (1), (2), (3) Figura 3.2).

La fase di idrolisi risulta essere fortemente condizionata dal rapporto superficie/massa del substrato. Maggiore è la superficie disponibile all'azione degradativa dei microorganismi, a parità di massa di substrato, maggiore risulterà la velocità della reazione. In tal senso, per favorire la digestione dei substrati nei processi di DA, vengono spesso effettuati particolari pretrattamenti. Inoltre, le cinetiche coinvolte nelle reazioni di idrolisi sono considerate del primo ordine, caratterizzate ovvero da una proporzionalità diretta tra velocità di reazione e concentrazione dei reagenti.

Le principali classi batteriche coinvolte in questa prima fase sono *Bacillus*, *Anaerovibrio*, *Butyribrevio*, *Clostridium* e *Ruminococcus* ("Vavilin et al.;2008")

## **2) Acidogenesi:**

Nell'acidogenesi, la fase più veloce dell'intero processo di AD, i batteri acidogeni convertono i prodotti dell'idrolisi in molecole ancora più semplici quali acidi grassi volatili (VFA, acido propionico Eqs. (4), (5), acido butirrico (6), acido acetico (7) Figura 3.2), con produzione di H<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> insieme a H<sub>2</sub>S, etanolo e NH<sub>3</sub> in tracce come sottoprodotti. In generale, il processo anaerobico risulta stabile quando le concentrazioni di VFA si mantengono intorno ad un livello minimo. Tale condizione, viene infatti considerata indicativa del fatto che la popolazione di batteri metanigeni è sufficientemente sviluppata e che il tempo a disposizione è tale da consentire una continua rimozione di idrogeno.

Nella fase di acidogenesi bisogna quindi porre attenzione ad un possibile sovraccumulo di VFA che potrebbe acidificare eccessivamente l'ambiente e recare problemi ai batteri che intervengono nelle fasi successive.

## **3) Acetogenesi:**

Nell'*acetogenesi*, i batteri acetogenici convertono i VFA in acido acetico, producendo H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> e altri prodotti in tracce (Eqs. (8), (9), (10) Figura 3.2). I prodotti finali rappresentano i precursori della produzione di CH<sub>4</sub> che ha luogo nella successiva ed ultima fase.

## **4) Metanogenesi:**

Infine, nella *metanogenesi*, ultima fase della digestione anaerobica, i batteri metanigeni convertono acido acetico, H<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> in CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub> completando quindi l'intero processo

(Eqs.(11), (12), (13) Figura 3.2). Il metano prodotto, essendo insolubile nel substrato organico, può essere estratto dal sistema e, una volta immagazzinato, può trovare utilizzo come combustibile e conseguente produzione di energia elettrica e termica. Questa fase della AD è effettuata da microrganismi appartenenti al regno degli *Archaea*, in particolare gli *Euryarchaeota*.

In realtà, le fasi che descrivono il processo di AD possono anche essere considerate solamente due: La metanogenesi, e tutto ciò che si verifica a monte di questa.

Tutte le reazioni caratterizzanti le 4 fasi sopra citate sono mostrate in figura 3.2, inoltre in figura 3.3 viene mostrato uno schema rappresentativo dell'intero processo.

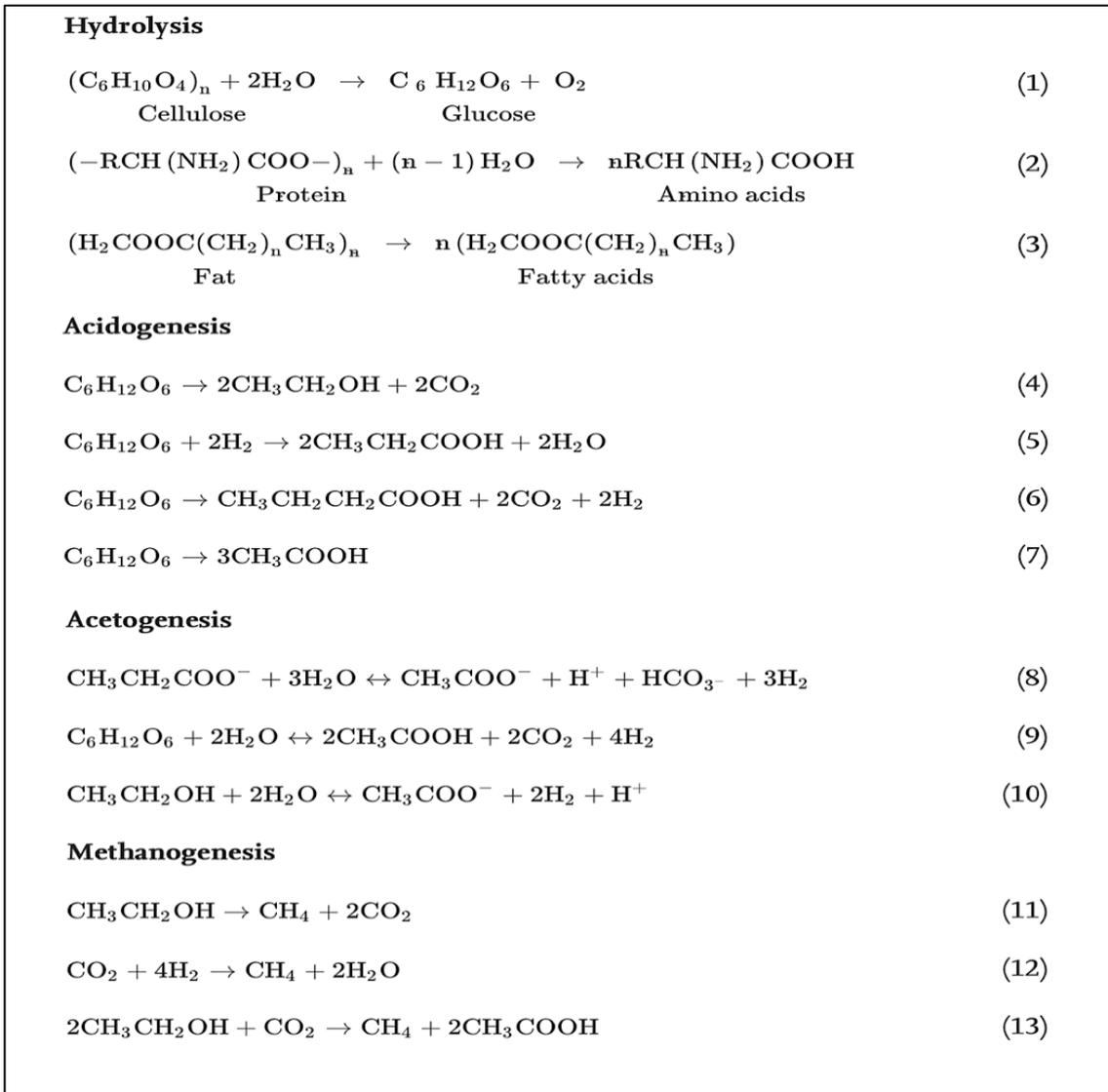


Figura 3.2: Reazioni chimiche caratterizzanti le 4 fasi di AD ("Menuu Hans, Sachin Kumar; 2018")

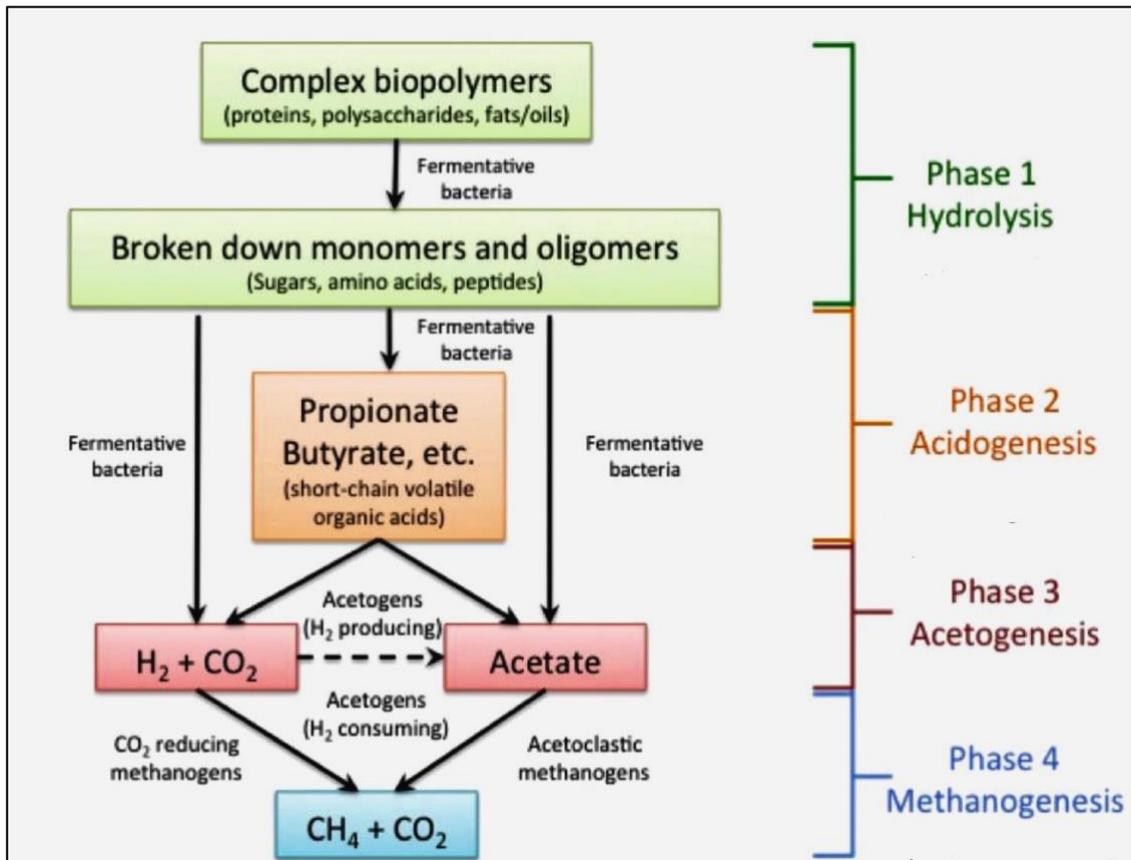


Figura 3.3: Schema rappresentativo delle fasi costituenti AD

Le prime tre fasi del processo di AD, idrolisi, acidogenesi e acetogenesi comportano quindi la degradazione di composti complessi, preferibilmente carboidrati, in zuccheri semplici come il glucosio che viene metabolizzato in piruvato tramite glicolisi. Eventuali tracce di acido solfidrico (H<sub>2</sub>S), e di altri composti sulfurei, verranno poi eliminate dal biogas prima del suo utilizzo, mediante un trattamento di desolfurazione. Tale trattamento incide parecchio sulla fattibilità economica dell'impianto considerando l'elevata pericolosità e l'alta corrosività verso le componenti metalliche dell'impianto di H<sub>2</sub>S.

Le fasi di idrolisi e quella della metanogenesi, relative ad al processo di AD, vengono considerate le 2 fasi limitanti. La prima, a monte del processo, risulta essere limitante a causa della frazione particolata poco solubile del substrato che spesso, se non ben pretrattato, rallenta il processo di degradazione dei microrganismi.

L'ultima fase, a valle del processo, risulta essere limitante a causa della lentezza relativa alla cinetica di reazione. La reazione di metanazione è infatti la reazione più lenta dell'intero processo e ciò condiziona il processo nel suo complesso.

Se si riesce a mantenere un certo equilibrio tra la porzione di acido acetico relativa alla fase acidogena e la porzione metabolizzata invece a metano nella fase metanigena si può perciò parlare di condizioni metanigene stabili. Diversamente, l'eccessivo accumulo di  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , non ancora metabolizzato a metano, determina un elevato grado di tossicità per i batteri metanigeni, a causa della diminuzione di pH del sistema che ne deriva e, in certe condizioni, può anche causare il blocco dell'intero impianto di digestione.

### **3.2 Tipiche biomasse utilizzate come substrato nei processi di AD**

Nei processi di digestione anaerobica risultano di uso comune le seguenti tipologie di biomassa:

- Fanghi prodotti dagli impianti di depurazione delle acque reflue urbane;
- Frazione organica dei rifiuti solidi urbani (FORSU)
- Reflui degli impianti zootecnici;
- Residui organici degli impianti agroindustriali;
- Coltivazioni energetiche sostenibili dedicate (energy crops).

#### ***fanghi prodotti dagli impianti di depurazione delle acque reflue:***

I fanghi, come già riportato nel CAPITOLO 2, nascono dai processi di depurazione delle acque reflue urbane e/o extraurbane e rappresentano la frazione solida, di diversa natura, che viene rimossa dai reflui in modo che questi, una volta chiarificati, possano poi essere reimmessi in natura. I fanghi, in funzione del tipo di refluo trattato, risultano caratterizzati da un consistente carico inquinante intensamente putrescibile e da un grado di umidità che può avvicinarsi al 99%.

Da un punto di vista normativo, i fanghi vengono categorizzati come “rifiuti speciali” e vengono regolamentati dal D.lgs. 152/06. (“T.U. ambientale”) parte IV.

A livello europeo, Grazie alla concreta attuazione della direttiva 91/271/CEE, concernente il trattamento delle acque reflue urbane e la necessità di migliorare la qualità delle acque reflue depurate per un loro più ampio riutilizzo, si è registrato un aumento del numero e dell'efficienza degli impianti di depurazione. Ciò ha altresì comportato un aumento dei quantitativi di fanghi generati, passando da una produzione annuale di circa

5.5 milioni di tonnellate di sostanza secca nel 1995 ad una produzione di circa 10 milioni di tonnellate nel 2006 (“Kelessidis and Stasinakis, 2012”).

In base ai trattamenti cui sono sottoposti, i fanghi possono essere classificati in:

*Fanghi primari*, se provenienti da semplici processi di sedimentazione primaria, senza l’ausilio di trasformazioni biologiche; *fanghi secondari o biologici*, se derivanti invece da processi di ossidazione biologica secondari ed infine *fanghi terziari*, quando derivanti da trattamenti terziari di defosforazione, disinfezione e filtrazione. A tale distinzione corrispondono anche matrici costituenti differenti.

Tra le possibili opzioni di riutilizzo e/o smaltimento dei fanghi, previsti trattamenti, vi sono: lo smaltimento in discarica, il riutilizzo in ambito agricolo e l’incenerimento. La maggiore rigidità che ormai caratterizza le normative in materia di smaltimento in discarica, ha reso necessario l’utilizzo di trattamenti depurativi innovativi che mirino a ridurre la produzione di fanghi. Tra queste, la digestione anaerobica, prima dello smaltimento in discarica, consentendo anche un sostanziale recupero energetico, in termini di biogas, risulta essere una interessante opzione. Le strutture caratteristiche delle particelle che compongono i fanghi secondari, complicano di parecchio l’azione degradativa dei batteri anaerobi, inficiando negativamente sulla resa di biogas. Ciò rende maggiormente opportuno l’uso dei fanghi primari come substrato organico nei processi di AD.

#### ***Frazione Organica dei Rifiuti Solidi Urbani (FORSU):***

La direttiva 2008/98/CE (articolo 3, paragrafo 1) definisce i rifiuti come “qualsiasi sostanza od oggetto di cui il detentore si disfi o abbia l’intenzione o l’obbligo di disfarsi”. I Rifiuti Solidi Urbani (RSU) sono costituiti da frazioni estremamente eterogenee, di cui solo una piccola quota viene sottoposta a processi di riciclaggio, generalmente così costituite:

- Una frazione riciclabile (plastica, carta, alluminio, legno, vetro, materiali ferrosi etc.) ed una non riciclabile.
- Una frazione biodegradabile (FOP: Frazione Organica Putrescibile), ideale per i trattamenti biologici come l’AD e il compostaggio grazie all’elevato tenore di umidità che la caratterizza; ed una frazione inerte.

Attualmente, vengono generati annualmente circa 4 miliardi di rifiuti (“International Solid Waste Association”) e secondo la “Word Bank” Questi incrementeranno del 70% entro il 2050.

Il 38% di tutta la produzione di RSU viene smaltito direttamente in discarica, sotto forma di frazione indifferenziata, Il 25% è sottoposto a riciclaggio, il 15% a compostaggio e il 22% ad incenerimento (“ISPRA, 2012”).

In Italia il 46% dei rifiuti viene smaltito in discarica e solo il 12% è interessato da processi di trattamento biologico, di cui solamente un 2% viene trattato con processi di Digestione Anaerobica (AD). Per quanto concerne poi la frazione umida della raccolta differenziata è stata stimata una produzione di biogas pari a 198 milioni Nm<sup>3</sup>/anno. Questo valore risulta essere nettamente inferiore se solo si pensi alla potenziale produzione di circa 1330 milioni di Nm<sup>3</sup>/anno che si può ottenere sfruttando anche le frazioni di rifiuti indifferenziati (“Alfano e Gaeta, 2010”). Alla luce di ciò, ad oggi gli impianti che sfruttano le FORSU non consentono di garantire una adeguata produzione di biogas.

### ***Reflui degli impianti zootecnici:***

Le industrie zootecniche ed agroindustriale generano annualmente una ingente quantità di reflui. Questi, essendo ad alto rischio di inquinamento, devono essere gestiti al meglio. Basti pensare che l’industria zootecnica provoca globalmente il 18% delle emissioni di CO<sub>2</sub>, il 37% di quelle di CH<sub>4</sub>, il 65% delle emissioni di NO<sub>x</sub> e il 64% delle emissioni di NH<sub>3</sub> (“Steinfeld et al., 2006”).

Su tutto il territorio nazionale, maggiormente nelle regioni settentrionali, trascurando gli quelli allo stato brando, insistono circa 180 mila allevamenti aziendali capaci di produrre circa 109 milioni di m<sup>3</sup> di escrementi solidi e liquidi. Si è stimato che, sfruttando come substrato tali reflui zootecnici, si possa arrivare a produrre circa 1830 milioni di m<sup>3</sup> di biogas annuali (“Colonna e Alfano, 2010”).

Le caratteristiche del refluo proveniente dal settore zootecnico sono influenzate da diversi fattori quali ad esempio il tipo di animale che lo ha generato, il tipo di dieta seguita e l’età dell’animale ed il luogo di allevamento. Ulteriori fattori che incidono sulla degradabilità dei reflui zootecnici e sul biogas potenzialmente producibile sono il tipo di lettiera ed il processo di degradazione durante la fase di stoccaggio.

Di seguito, in tabella 3.1, vengono rappresentati dei tipici substrati zootecnici, sfruttati nei processi di AD, con relative informazioni sui contenuti solidi, COD e potenziale di biogas producibile, che li caratterizza.

Tabella 3.1: Tipici substrati, derivati da differenti reflui zootecnici, utilizzati nei processi di AD  
 (“Salminem et. al, 2002”)

<b>Tipologia di refluo zootecnico</b>	<b>TS (gTS/kg t.q.)</b>	<b>TVS (%TS)</b>	<b>COD<sub>tot.</sub> (gCOD/kg t.q.)</b>	<b>COD (%tot COD)</b>	<b>N-NH<sub>3</sub> (gN/kg t.q.)</b>	<b>Biogas potenziale (m<sup>3</sup>/kgTVS)</b>
<i>Rifiuti da allevamento avicoli non in gabbia</i>	520-810	61-87	915,6	10,6	6514	0,14-0,22
<i>Rifiuti da allevamento avicoli in gabbia</i>	200-470	60-76	95	-	2625	0,2-0,3
<i>Liquame da allevamento bovini</i>	97-169	78,4-89,5	81-209	10	397-929	0,15
<i>Letame di bovini</i>	310	64,5	470	-	1100	-
<i>Liquame da allevamento suini</i>	32-57	70,2	12,6-45,5	9,6	600-3100	-

Da una osservazione dei valori mostrati in tabella 3.1, risulta evidente che si tratta di substrati medio biodegradabili, da cui è possibile ricavare delle produzioni specifiche di biogas limitate (non superiori a 0,3 m<sup>3</sup>biogas / kgVS), e che questi, in alcuni casi, essendo caratterizzati da elevati tenori di azoto ammoniacale potrebbero limitare l'utilità del digestato finale. A causa delle basse rese di biogas, la co-digestione dei reflui zootecnici con altre tipologie di substrati risulta una pratica parecchio comune

***Coltivazioni energetiche sostenibili dedicate (energy crops):***

Dai problemi legati alle basse rese energetiche legate all'utilizzo dei reflui zootecnici come substrati per la produzione di biogas, nasce l'idea di coltivare piantagioni scrupolosamente pianificate con l'intento di produrre biomassa a scopo energetico.

Queste coltivazioni riusciranno, in futuro, a fornirci una quantità non indifferente di energia anche se non bisogna sottovalutare l'incombente problema relativo alla diminuzione delle risorse idriche e quindi della superficie disponibile alla coltivazione, con conseguente crescita dei prezzi degli alimenti connessi.

Tali coltivazioni dedicate possono essere suddivise in 3 tipologie:

- colture zuccherine: cereali autunno vernini (frumento, avena, orzo, etc.), mais, sorgo;
- colture ligno-cellulosiche: arboree (salice, pioppo, etc.), erbacee annuali (sorgo da fibra, kenaf, canapa), ed erbacee poliennali (canna comune, panico, falaride, cardo);
- colture oleaginose: girasole, colza, soia.

La tipologia più spesso utilizzata nei processi biologici per produrre biogas è quella delle colture zuccherine, grazie al contenuto inferiore di lignocellulosa difficile da degradare. La resa specifica, in termini di superficie coltivata, è influenzata da fattori climatici, tempi e frequenza della raccolta, invece la resa in termini di biogas dipende soprattutto dalla quantità di carboidrati, proteine, grassi e fibre che caratterizzano il substrato. Le rese migliori generalmente provengono da mais e scarti di barbabietole.

Di seguito, in tabella 3.2 vengono mostrate differenti tipologie di colture che, in tal senso, vengono sfruttate nei processi di AD.

*Tabella 3.2: Tipiche coltivazioni energetiche dedicate sfruttate nei processi di digestione anaerobica ("Weiland, 2010")*

<b>Tipologia di coltura</b>	<b>Resa di biogas [Nm<sup>3</sup>/tVS]</b>	<b>Contenuto di CH<sub>4</sub> [%]</b>
<i>Barbabietola da zucc.</i>	730-770	53
<i>Foraggio</i>	750-800	53
<i>Mais</i>	560-650	52
<i>Cereali misti</i>	660-680	53
<i>Frumento</i>	650-700	54
<i>Triticale</i>	590-620	54

Tipologia di coltura	Resa di biogas [Nm <sup>3</sup> /tVS]	Contenuto di CH <sub>4</sub> [%]
<i>Sorgo</i>	520-580	55
<i>Erba</i>	530-600	54
<i>Trifoglio rosso</i>	530-620	56
<i>Girasoli</i>	420-540	55
<i>Semi di grano</i>	700-750	53
<i>Semi d'orzo</i>	560-780	53

### 3.3 Il biogas e i biocarburanti

Formalmente, il *biogas* grezzo prodotto mediante AD può essere definito come una miscela composta da 50-75%vol di metano (CH<sub>4</sub>), 10-15%vol di idrogeno (H<sub>2</sub>), 30-45%vol di anidride carbonica (CO<sub>2</sub>) e tracce di: acido solforico (H<sub>2</sub>S, <1000 ppm), ammoniaca (NH<sub>3</sub>), azoto (N<sub>2</sub>), monossido di carbonio (CO) ossigeno (O<sub>2</sub>) e vapore acqueo.

Grazie all'abbondanza e alla facile reperibilità delle sue fonti, il biogas rappresenta una fonte energetica sostitutiva capace di superare la dipendenza dai combustibili fossili per la produzione di energia termica ed elettrica.

Il biogas è per l'appunto considerato un combustibile gassoso rinnovabile, dotato di un buon potere calorifico che oscilla tra 10 e 27 MJ/m<sup>3</sup> in funzione del contenuto di metano. La sua caratteristica di rinnovabilità è essenzialmente legata alle biomasse da cui esso deriva. Nello specifico, la quantità di CO<sub>2</sub> emessa dalla combustione di biogas risulta essere dello stesso ordine di grandezza della CO<sub>2</sub> prefissata dalle biomasse sfruttate nel processo di AD per la sua produzione.

Recentemente, grazie ai numerosi incentivi per lo sfruttamento di Fonti Energetiche Rinnovabili (FER), la produzione di biogas globale è cresciuta di parecchio.

Di seguito, la Figura 3.4 mostra la graduale crescita del numero di reattori anaerobici installati globalmente, dalla metà degli anni Settanta in poi. L'anno 2008, è stato caratterizzato da un totale di 2266 impianti, ai quali può aggiungersi un numero stimato

di 500 reattori "home-made" costruiti da piccole società locali o da industrie non considerate nelle analisi statistiche ("Jules B. van Lier, et al., 2008").

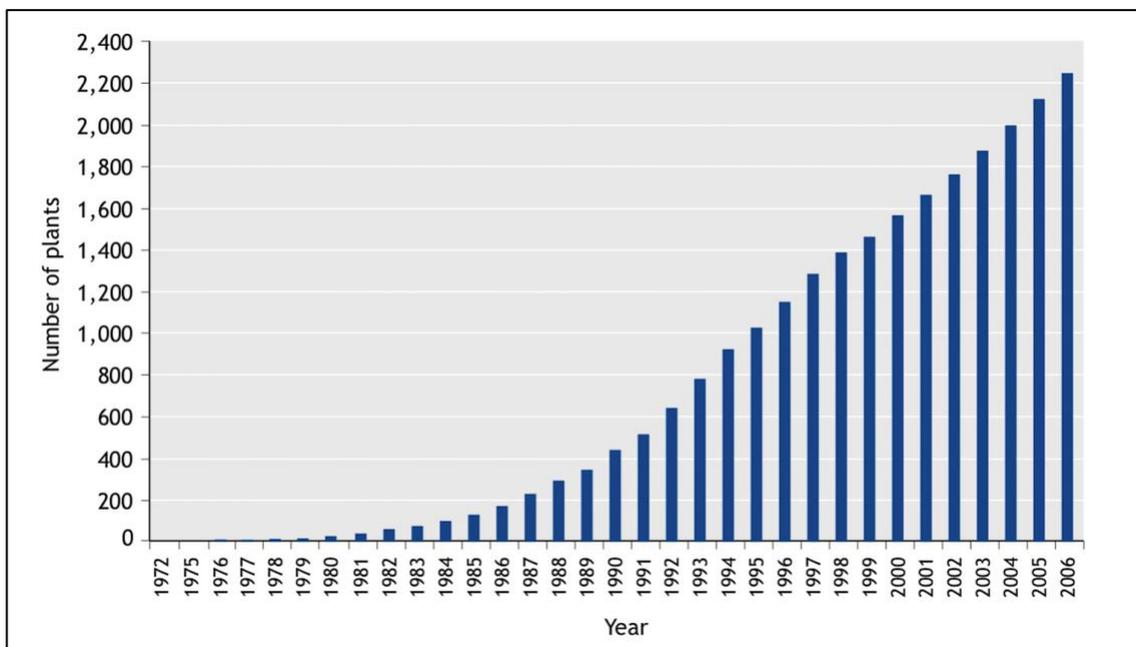


Figura 3.4: Incremento delle installazioni globali di reattori anaerobici dal 1972 al 2006 ("Jules B. van Lier, et al., 2008")

L'Italia, per impianti installati, ha raggiunto il secondo posto a livello europeo, alle spalle della Germania, ed il quarto posto a livello mondiale.

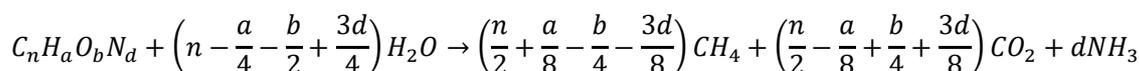
Al marzo 2010, un censimento degli impianti su territorio nazionale, effettuato dal "C.R.P.A.", ha identificato un complesso di 319 impianti di AD per la produzione di biogas, contro i 240 relativi all'anno precedente. Si tratta di impianti localizzati principalmente nelle regioni Italiane del Centro-Nord (Lombardia, Veneto, Alto Adige, Piemonte e Emilia-Romagna), di cui, più del 70% caratterizzati da potenze inferiori al MW elettrico ("C.E.T.A. da dati GSE 2010"). Inoltre, di tali impianti più del 63% riesce a produrre biogas da biomasse di natura zootecnica ed agricola, il 20% da fanghi di supero di depurazione ed il 16% sfruttando biomasse da RSU ("C.R.P.A. 2010").

Di seguito, in tabella 3.3 viene riportato il numero di impianti di biogas, per tipologia di substrato utilizzato nel processo di AD, nell'anno 2010.

Tipologia di substrato	Impianti operativi	Impianti in costruzione	TOTALE impianti
Biomasse di origine agro-zootecnica	199	74	273
FORSU + fanghi di depurazione	14	0	14
Reflui agroindustriali	30	2	32
<b>TOT</b>	<b>243</b>	<b>76</b>	<b>319</b>

Tabella 3.3: Censimento impianti di biogas per settore ("C.R.P.A., 2010")

Nel caso in cui un generico composto organico ( $C_nH_aO_bN_d$ ) sia completamente biodegradabile, e verrebbe completamente convertito dai batteri anaerobici, tramite l'equazione di Buswell, mostrata di seguito, si è in grado di stimare la produzione massima teorica di biogas (SMP) con le relative porzioni teoriche di  $CH_4$  e  $CO_2$ .



In funzione dei pesi atomici dei singoli componenti del composto organico considerato, è possibile calcolare il parametro SMP [ $Nm^3/kgSV$ ] tramite la seguente espressione:

$$SMP \left[ \frac{Nm^3}{kgSV} \right] = \frac{n \cdot 22.415}{12n + a + 16b + 14d}$$

In realtà, in termini di biogas il processo fornisce valori differenti da quelli ottenuti sfruttando l'equazione di Buswell. Ciò può essere dovuto al semplice fatto che il modello di Buswell non tiene conto della produzione di nuova biomassa durante il processo o ad esempio perché il processo di ossidazione non abbia avuto il tempo necessario per concludersi.

Il biogas trova maggiormente utilizzo per il riscaldamento, la cottura e la produzione di energia elettrica. In generale, se la produzione di biogas tramite AD prevede la

cogenerazione di energia termica ed elettricità in impianti CHP (Combined Heat and Power), il biogas può essere utilizzato allo stato tal quale. Nello specifico, tramite un m<sup>3</sup> di biogas si è in grado di generare intorno ai 2-3 kWh di Energia termica e 1,8-2,2 kWh di Energia elettrica.

Diversamente, se la produzione di biogas prevede un suo utilizzo come biocarburante nel settore dei trasporti o una immissione diretta nella rete di distribuzione di gas, risulta necessario sottoporlo a particolari trattamenti di purificazione (upgrading) che mirino ad accrescere il suo contenuto di CH<sub>4</sub> fino ad un 95-98%vol. (contro il 50-75%vol. in condizioni standard). In tal caso, il termine biogas verrà sostituito con “*Bio-metano*”, biocarburante dal maggiore potere calorifero e dalle migliori rese energetiche.

Tale processo di “upgrading” del biogas a biometano può essere facilitato sfruttando una tecnologia di AD bistadio. Tale tecnologia, descritta dettagliatamente in seguito, riuscendo a sfruttare fino al 15%vol. in meno di substrati di partenza, garantisce una più rapida degradazione di questi ed una più vantaggiosa realizzazione impiantistica sotto un profilo dimensionale ed economico (“ENEA, V. Pignatelli et al, 2018”).

I biocarburanti stanno oggi emergendo come vettori energetici sempre più puliti.

Esistono vari processi tra cui termochimici e biochimici che vengono solitamente utilizzati nella produzione di biocarburanti. Tra questi, quelli biochimici sembrano presentare maggiori vantaggi in termini di basso costo, minor consumo energetico e maggior rispetto dell'ambiente.

Per la produzione di biocarburanti viene utilizzata una varietà di biomassa lignocellulosica (LCB) come residui agricoli, residui forestali; una Frazione Organica di Rifiuti Solidi Urbani (FORSU), ma anche fonti biologiche come effluenti da impianti di trattamento di acque reflue e dei macelli ecc.

L'idrogeno H<sub>2</sub> ed il metano CH<sub>4</sub> sono tra i principali biocarburanti, considerati oggi potenziali vettori di energia alternativa in quanto, se prodotti contemporaneamente, possono integrare reciprocamente i propri vantaggi e compensare gli svantaggi.

L'idrogeno è considerato il più efficiente tra tutti i biocarburanti, ampiamente utilizzato nelle industrie chimiche, grazie all'elevato potere calorifico, per la produzione di elettricità tramite celle a combustibile e per la “pulizia” dovuta alla formazione di sola acqua come prodotto di combustione.

Hydrogen Component Inc. (HCI) ha così coniato il termine *bio-Hythane*, (Hythane® marchio commerciale) una miscela di CH<sub>4</sub> e H<sub>2</sub> che ha portato a dei chiari ed evidenti vantaggi ambientale dovuti al fatto che la combustione di CH<sub>4</sub> e H<sub>2</sub> non determina il rilascio di ossidi di azoto (NO<sub>x</sub>) e di ossidi di zolfo (SO<sub>x</sub>) ed inoltre genera minori emissioni di CO<sub>2</sub> a differenza di altri carburanti, quando testato su motore a combustione interna (“Mishra et al., 2017”). L'uso di questa miscela di gas è inoltre vantaggioso rispetto al singolo metano a causa del sistema di stoccaggio specifico relativamente poco costoso.

Il CH<sub>4</sub> viene anche utilizzato, singolarmente, come gas naturale compresso (Bio-CNG), un combustibile per il trasporto maggiormente efficiente e pulito rispetto alla benzina o al diesel. Tuttavia, l'utilizzo di CH<sub>4</sub> come bio-CNG risulta limitato da parametri caratteristici come: bassa infiammabilità, bassa velocità di combustione ed eccessiva temperatura di accensione.

È interessante notare come l'intervallo di bassa infiammabilità di CH<sub>4</sub> nel bio-CNG può essere esteso aggiungendo una piccola quantità di H<sub>2</sub> grazie al suo potere calorifico superiore circa 2 volte e mezzo superiore (119.930 kJ/kg) rispetto a CH<sub>4</sub> (50.020 kJ/kg). E' tuttavia necessario incentivare un incremento della produzione di biohythane, insieme al suo utilizzo, in modo da espandere le sue applicazioni nel mercato automobilistico insieme ad alle altre applicazioni industriali. Da un punto di vista economico, uno dei fattori chiave risulta essere il prezzo del petrolio. Se da un lato un suo incremento favorirebbe la necessità di diffusione dei biocarburanti, rendendo il loro utilizzo più conveniente; allo stesso tempo porterebbe ad un aumento dei prezzi di mercato delle materie prime necessarie per la produzione dei biocarburanti, con una conseguente caduta dell'offerta.

Il metodo più diffuso e più semplice per la produzione di biohythane è il processo di digestione anaerobica (AD) a due stadi, che prevede la produzione di H<sub>2</sub> nel primo e CH<sub>4</sub> nel secondo stadio, sfruttando le capacità degradative di alcuni microrganismi fermentativi (anaerobi stretti o facoltativi).

Tale elaborato, seppur trattando come caso di studio una soluzione impiantistica bi-stadio interessata da contingenti produzione di H<sub>2</sub>, di cui sopra, considera tale configurazione unicamente come sezione di pretrattamento di tipo biologico da apportare ai fanghi primari di depurazione. Tale pretrattamento, analizzato in seguito, apportando

miglioramenti alla prima fase di idrolisi del processo di digestione, focalizza quindi l'attenzione unicamente sulle rese energetiche derivanti dalle produzioni di Biogas - CH<sub>4</sub> e trascurando quelle di H<sub>2</sub>.

### **3.4 Tipologie impiantistiche**

Gli impianti di digestione anaerobica possono essere distinti in funzione del contenuto dei solidi, della temperatura di processo, del regime idraulico e del numero di stadi.

In funzione dei solidi, AD viene classificata in digestione umida (“wet”), secca (“dry”) e semisecca (“semidry”).

#### **3.4.1 Digestione anaerobica umida**

Il processo di AD in condizioni umide (wet) è caratterizzato da un substrato organico con tenore di sostanza secca (Solidi Sospesi) inferiore al 10%. Tale processo risulta essere vantaggioso nella co-digestione di matrici liquide ad elevato contenuto organico, garantendo, per di più, una riduzione dei costi relativi ai sistemi di miscelazione e pompaggio. Di contro, questo necessita di lunghi pretrattamenti del substrato e risulta essere caratterizzato da eccessive produzioni di acque di processo, che necessitano di smaltimento, e da numerosi fenomeni corrosivi delle componenti meccaniche.

I digestori tipici della AD umida sono i CSTR (Completely Stirred Tank Reactor), reattori in cui si ha un apporto continuo e costante di substrato fresco, muniti di sistemi di miscelazione. Un esempio rappresentativo di CSTR è rappresentato in figura 3.5.

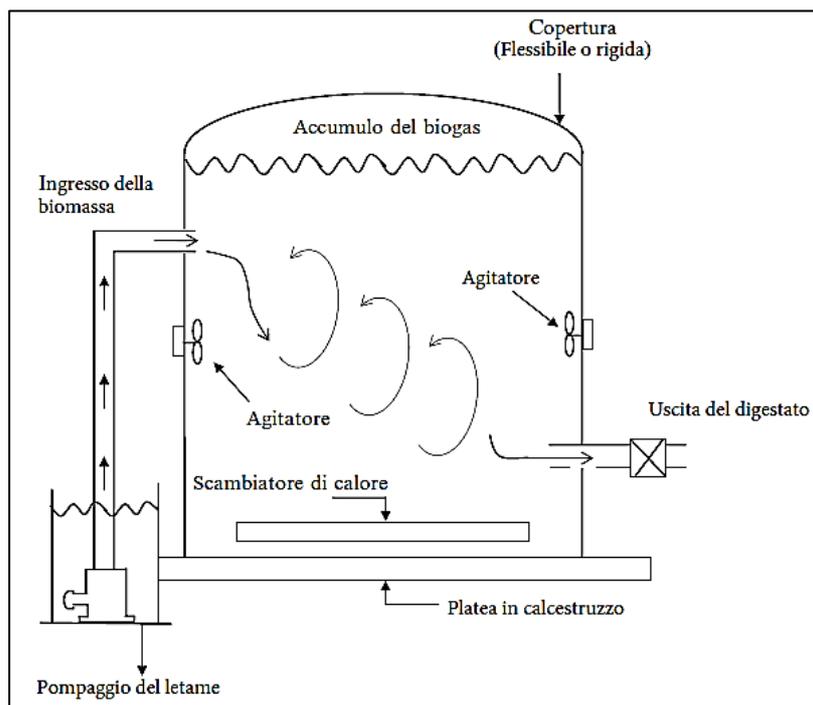


Figura 3.5: Esempio di un SCTR per un processo di wet AD ("AgSTAR, 2011")

### 3.4.2 Digestione anaerobica secca

IL processo di digestione a secco (dry) risulta, invece, caratterizzato da un substrato, arrivato a digestione, con tenori di sostanza secca (Solidi Sospesi) superiori al 20%. Questa tipologia di processo trova spesso impiego nel trattamento della frazione organica dei rifiuti solidi urbani (RSU). La AD secca risulta essere un processo vantaggioso in quanto, contrariamente ai CSTR, non necessita di pretrattamenti lunghi e laboriosi del substrato e di sistemi di miscelazione. Richiede inoltre volumi di reattori inferiori e minori utilizzi di acque di processo. I digestori tipici della AD secca sono i PFR (Plug-Flow Reactor), noti anche come reattori continui a pistone, reattori che garantiscono l'assenza di fenomeni retro-miscelatori in quanto tutti gli elementi fluidi nel reattore hanno stesso tempo di permanenza.

Di seguito, in figura 3.6 è mostrato una semplice rappresentazione di PFR.

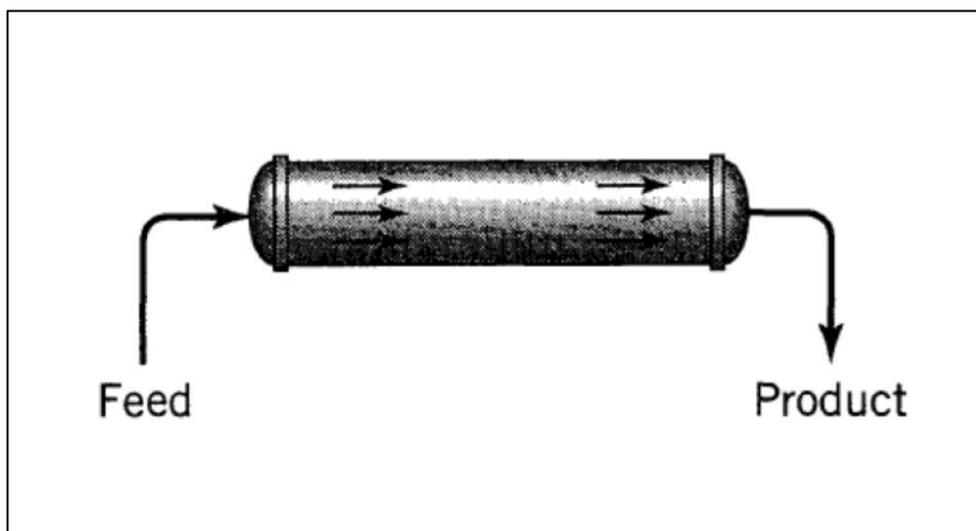


Figura 3.6: Reattore a pistone (PFR)

Tra le principali configurazioni impiegate nella digestione dry si ricordano i sistemi Dranco, Kompogas e Valorga, sviluppati rispettivamente in Belgio, Svizzera e Francia e mostrati schematicamente in figura 3.7.

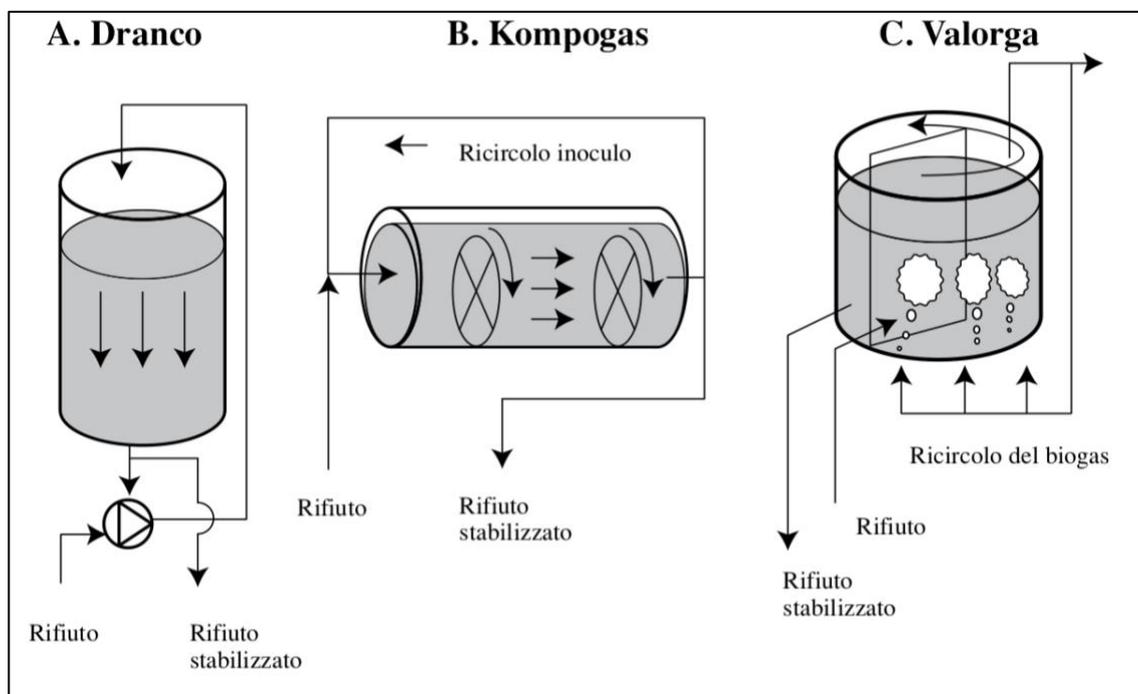


Figura 3.7: Schematizzazione di impianti di AD a secco (dry)

- Sistema Dranco: Reattore a singolo stadio, termofilo (50-58°C), alimentato tramite tubazioni dall'alto verso il basso con substrati ad alto tenore di solidi (20-40%) e dotato di sistema di miscelazione in un reattore esterno; rappresentato in figura 3.8 sottostante.

OLR = 15kgVSS/m<sup>3</sup>d; SRT  $\cong$  15 d.

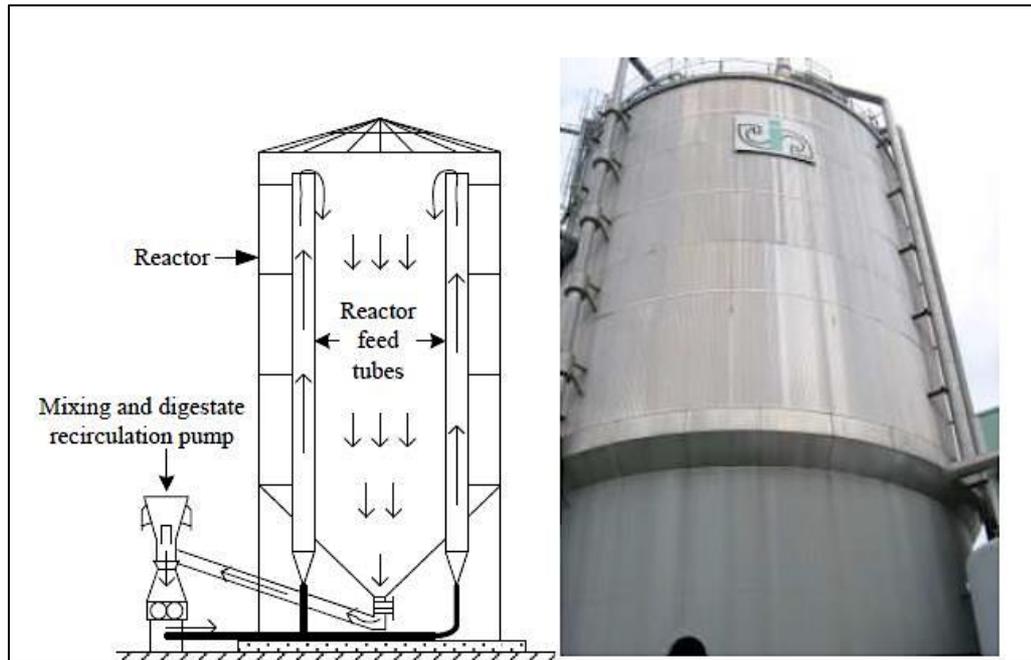


Figura 3.8: Reattore di un processo Dranco

- Sistema Kompogas: Reattori cilindrici prefabbricati con dimensioni standard (15.000 o 25.000 MT/y) in parallelo, a singolo stadio, termofilo, alimentato orizzontalmente con substrati ad alto tenore di solidi (ca. 25%) e dotato di sistema di miscelazione interno; rappresentato in figura 3.9 sottostante.

Attento controllo del contenuto di umidità  $\cong$  72-77%; HRT  $\cong$  15-20 d.

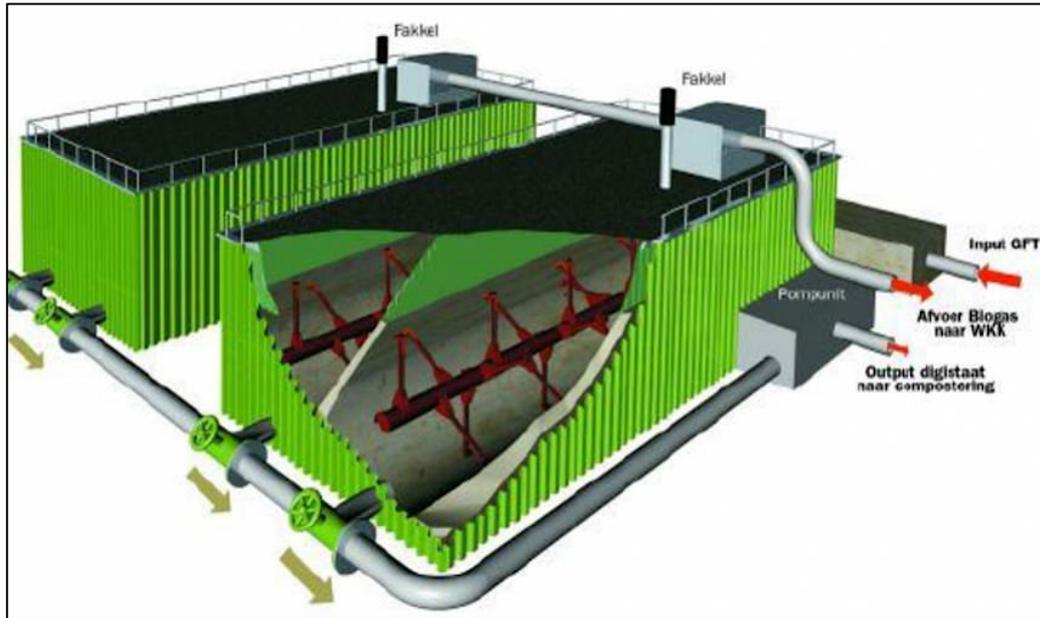


Figura 3.9: Reattore di un processo Kompogas

- Sistema Valorga: Reattore cilindrico a singolo stadio, mesofilo o termofilo, alimentato circolarmente dal basso con substrati ad alto tenore di solidi (25-35%) dotato di un setto murario interno e di un sistema di miscelazione che sfrutta il ricircolo di biogas; rappresentato in figura 3.10 sottostante.  
SRT  $\cong$  18-23 d.

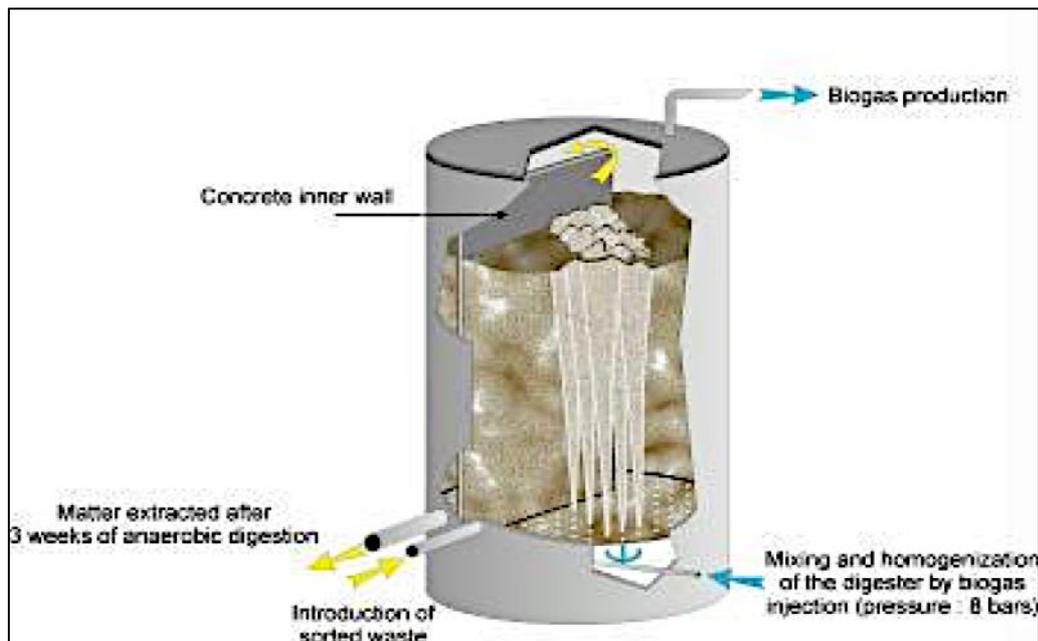


Figura 3.10: Reattore di un processo Valorga

### 3.4.3 Digestione anaerobica semi-secca

Infine, l'AD semi-secca (semi-dry) si verifica quando nel processo vengono utilizzati dei substrati con contenuto di solidi sospesi che variano tra il 10% e il 20%.

Un tipico impianto di AD semi-dry prevede un reattore cilindrico orizzontale dotato di sistema di rimescolamento.

Di seguito in figura 3.11, vengono sintetizzati i parametri e le rese caratteristiche delle tre procedure di AD sopra descritte.

Tipo di processo	Parametri di processo			Rese di processo				
	Presenza di S.T. in biomassa	Carico organico	HRT	Produzione biogas	Produzione specifica di biogas	Velocità di produzione di biogas	Contenuto di CH <sub>4</sub> in biogas	Grado di degradazione dei S.V.
	%	kg SV/m <sup>3</sup> /die	die	m <sup>3</sup> /t biomassa	m <sup>3</sup> /kg S.V.	m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> die	%	%
<b>WET</b>	10 - 15	2 - 6	10 - 30	100 - 150	0,4 - 0,5	5 - 6	50 - 70	50 - 75
<b>SEMI-DRY</b>	15 - 25	8 - 18	10 - 15	100 - 150	0,3 - 0,5	3 - 6	55 - 60	40 - 60
<b>DRY</b>	25 - 40	8 - 10	25 - 30	90 - 150	0,2 - 0,3	2 - 3	50 - 60	50 - 70

Figura 3.11: Parametri e rese delle principali tipologie di AD in funzione del contenuto di solidi sospesi ("laboratoribiomasse.it")

Prima dell'ingresso nel digestore, il substrato organico, affinché gli si conferisca una struttura più omogenea ed agevole al processo di digestione vero e proprio, viene sottoposto ad una serie di pretrattamenti che possono essere di natura biologica, termica, meccanica o chimica.

A seconda che il substrato riesca a sostenere il processo autonomamente, questo può inoltre essere sottoposto a mescolamento all'interno dei bioreattori. Tale sistema viene adottato principalmente per evitare fenomeni di stratificazione, all'interno del digestore, dovuti a gradienti di densità.

La tipologia di mescolamento viene scelta in modo da garantire:

- Massimo contatto tra substrato organico e biomassa microbica, cercando di mantenere, al tempo stesso, una temperatura costante;
- Assenza di fenomeni sedimentativi di materiale inerte nel reattore, minimizzando così le inibizioni del processo dovute ad eccessivi accumuli di prodotti del processo degradativo (Es. acidi grassi volatili).

Il sistema di miscelazione più ampiamente utilizzato sfrutta la rotazione meccanica di pale rotanti, anche se, sfruttare il biogas prodotto in eccesso (non utilizzato quindi a scopo energetico) tramite ricircolo per mantenere la soluzione interna al reattore in movimento risulta essere un processo comune.

Nel caso in cui il sistema di mescolamento utilizzi un unico substrato, si parlerà di “monodigestione”; Contrariamente se per una ottimizzazione del processo, invece, vengono utilizzati due substrati, ben miscelati, si parlerà di “cogestione”.

## **CAPITOLO 4 - Tipologie di pretrattamenti**

Per pretrattamento del substrato, si intende un insieme di processi, a volte necessari, atti a rendere questo più facilmente degradabile e a “prepararlo” al processo di digestione anaerobica vero e proprio ottenendo così miglioramenti in termini di resa finale di biocarburante. Nello specifico, tali processi mirano a migliorare l'idrolisi, prima fase dell'AD, rendendo quindi il substrato più solubile.

Tutti i pretrattamenti, come già riportato nelle sezioni precedenti, sono preceduti da una fase di disidratazione del fango organico in modo da ispessirlo, rimuovendo il contenuto di acqua in eccesso, e ottenere minori volumi da trattare.

Negli studi sul biogas, sia la materia prima che l'inoculo utilizzati per il reattore acidogenico vengono generalmente pretrattati.

### **4.1 Pretrattamenti sul substrato**

Affinché la cellulosa, substrato principale dell'AD, risulti più facilmente digeribile, sono spesso necessari dei pretrattamenti in modo da consentire la distruzione della lignina, con struttura troppo rigida e complessa, e il disimballaggio delle emicellulose.

Esistono varie tipologie di pretrattamenti del substrato, tra cui: Biologici, termici, fisici / meccanici, chimici; Anche se, nella maggior parte dei casi, la LCB viene pretrattata attraverso combinazioni di questi, processi fisico-chimici prima di tutti, utilizzando acidi, alcali, microonde, radiazioni ionizzanti, acqua calda o varie combinazioni.

I pretrattamenti fisico-chimici forniscono efficienti cambiamenti strutturali nell'LCB, aumentando il tasso di idrolisi della cellulosa, a favore della produzione di biogas, tuttavia, le specialità delle strumentazioni richieste e gli elevati consumi energetici ad esso associati, lo rendono meno adatto dal punto di vista economico ed ambientale.

### 4.1.1 Pretrattamenti biologici

I pretrattamenti biologici, oggetto di studio principale di tale elaborato, denominati con “Temperature Phase Anaerobic Digestion” (TPAD), riguardano tutti quei processi che, tramite l'azione metabolica di microrganismi, o dei loro metaboliti (di solito enzimi), in condizioni aerobiche o anaerobiche, mirano a migliorare la fase di idrolisi del processo di AD incrementandone la cinetica di reazione. Si tratta di un approccio maggiormente ecologico per la produzione di biocarburanti a base lignocellulosica, a causa della non necessità di utilizzo di sostanze chimiche e dell'assenza di prodotti tossici rilasciati, che può consentire al tempo stesso una maggiore degradabilità e produzione di biogas, nonché distruzione di agenti patogeni, ad un costo relativamente basso.

I TPAD vengono effettuati, come mostrato in figura 4.1, facendo precedere al reattore di digestione principale un secondo reattore di pretrattamento, dove ha quindi luogo il miglioramento della fase di idrolisi del substrato, caratterizzato da HRT inferiori (di solito 2-3 giorni), che può operare in regime termofilo (con temperature di circa 50 - 60 °C) oppure ipertermofilo (con temperature di 60-70 °C).

Tale processo è quindi caratterizzato da una configurazione impiantistica a doppio stadio (AD bistadio) in cui, in genere, ad una maggiore temperatura del processo è associata una maggiore efficacia, anche se questa non dovrebbe superare il limite di 70 °C. Il primo stadio di pretrattamento, riuscendo ad ottimizzare il processo di distruzione dei patogeni nonché le condizioni idrolitiche ed acidogeniche, invierà al digestore principale, dove si completa il processo di digestione con temperature di processo inferiori, HRT più lungo ed un pH neutro, un substrato organico già parzialmente degradato e con struttura maggiormente favorevole alla fase di metanogenesi di conversione dei componenti organici in metano.

Il primo reattore con HRT minori, può anche lavorare in condizioni aerobiche per migliorare ulteriormente la degradabilità della sostanza organica.

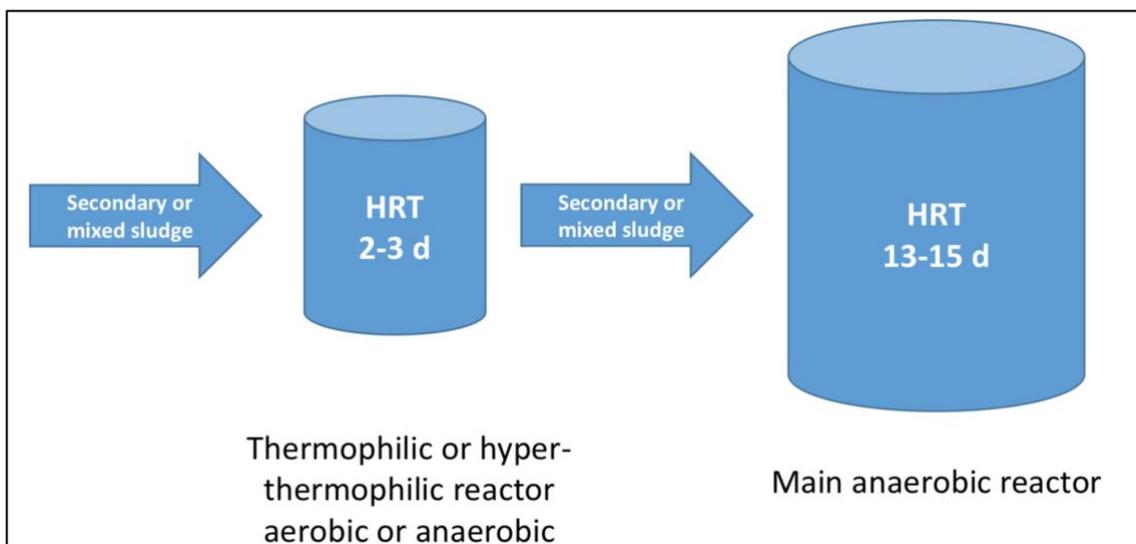


Figura 4.1: Schema semplificato di un pretrattamento biologico tramite due reattori

Tra i microrganismi naturali più efficaci per il pretrattamento della biomassa organica vi sono, ad esempio, i funghi white-rot (WRF). Grazie al loro vasto ed efficace sistema di enzimi ligninolitici, i WFR risultano indicati nella degradazione della lignina.

Un recente studio (“S. Kumari, D. Das; 2016”) avente come scopo il pretrattamento della biomassa da canna da zucchero per la produzione di biogas ha dimostrato come, tramite i WFR, si possano ottenere rimozioni della lignina fino al 60,4% (p / p) con rese di CH<sub>4</sub> pari a 180,86 L / kg-VS, insieme al 37,7% del recupero complessivo di energia gassosa.

Un'ulteriore tecnologia di pretrattamento biologico è la bioaugmentazione, processo che consiste in un arricchimento microbico specifico, tramite aggiunta di una serie di microrganismi specifici (in tal caso metanigeni tolleranti a NH<sub>3</sub>) in modo da migliorare la digeribilità delle LCB, la produzione di biogas ad essa associata e alleviare l'inibizione da ammoniacale.

In generale, i pretrattamenti biologici possono anche essere considerati dei trattamenti termici a bassa temperatura (<100 °C) che tuttavia risultano più lenti e meno efficienti rispetto ai metodi termochimici.

### **4.1.2 Pretrattamenti termici**

Tra i pretrattamenti termici, in base alla temperatura con il quale viene attivato il processo, possono essere distinti pretrattamenti a bassa temperatura, con temperature inferiori ai 100 °C; E pretrattamenti ad alta temperatura, caratterizzati, invece, da temperature di processo superiori ai 100 °C. In genere, i più utilizzati risultano essere gli ultimi, con temperature comprese tra i 160 e i 180 °C accoppiati ad una iniezione di vapore (*pretrattamento idrotermico*).

Un recente studio (“C.P.C. Bong, et.al.; 2018”) ha dimostrato che il riscaldamento della materia prima da FW ad alta temperatura (> 120 ° C) per circa 30 minuti risulta efficace per la solubilizzazione della cellulosa.

In linea di massima, per ottimizzare il processo, è sempre consigliabile utilizzare temperature più elevate. Così facendo, una migliore sanificazione del fango (diminuzione di microrganismi patogeni), ed una diminuzione della viscosità possono essere raggiunte, potendo quindi lavorare anche con un tenore di solidi più elevato.

D’altro canto, un eccessivo innalzamento della temperatura può portare ad un effetto opposto riducendo la biodegradabilità del substrato. Nello specifico, si è evidenziato come, oltrepassando la soglia dei 180 °C, si può giungere alla formazione di composti refrattari (melanoidi) difficilmente degradabili che inibiscono l’intero processo.

### **4.1.3 Pretrattamenti fisici / meccanici**

I pretrattamenti fisici/meccanici hanno essenzialmente il ruolo di distruggere le membrane cellulari di microrganismi, tramite sforzi di taglio, liberando così le sostanze polimeriche extracellulari (EPS) contenute, di seguito mostrate in figura 4.2.

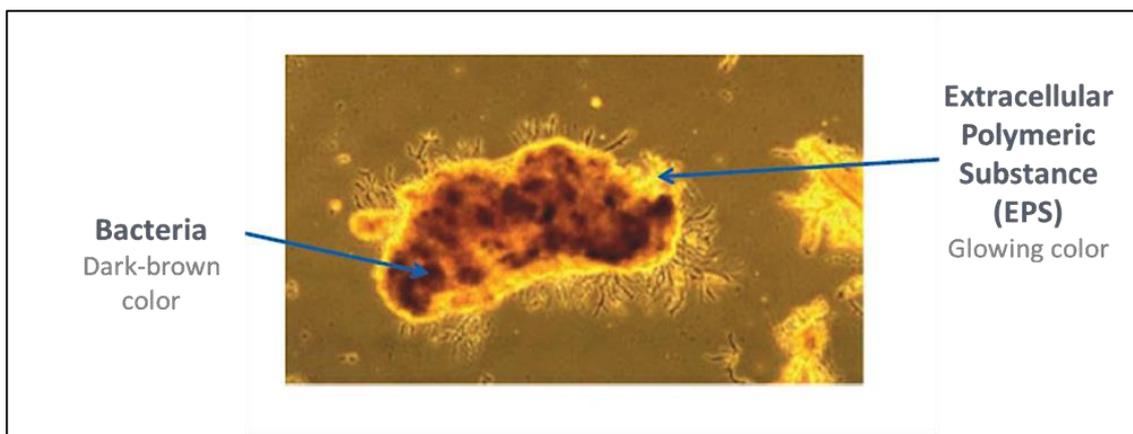


Figura 4.2: Rappresentazione semplificata di batteri con EPS, "Shana et al., 2015"

Tra i vari processi disponibili, di uso comune risulta essere la *cavitazione idrodinamica a basse frequenze* (20-40 kHz). Attraverso gradienti di pressione nel substrato (regioni di espansione e compressione), la cavitazione porta alla formazione di “microbolle” che, una volta implose, causano la distruzione delle membrane cellulari dei microrganismi e un incremento della superficie specifica di biomassa disponibile all’attacco dei batteri. Il tutto può essere tradotto in un miglioramento della biodegradabilità del substrato e ad una accelerazione del processo di decomposizione, ponendo però attenzione alla concentrazione di solidi che, se troppo elevata, potrebbe impedire la formazione di tali bolle di cavitazione (a causa dell’eccessiva viscosità).

*L’irradiazione a ultrasuoni (sonicazione)* è un’altra tipologia di pretrattamento, che prevede il passaggio di onde ultrasoniche nella biomassa, mantenuta in soluzione acquosa. Il passaggio di tali onde crea, attraverso lo stesso principio della cavitazione idrodinamica, dei gradienti di pressione, che, modificando la composizione della biomassa, migliorano la distruzione (depolimerizzazione) della lignina durante il processo.

Uno studio sul pretrattamento di biomassa da canna da zucchero tramite irradiazione ad ultrasuoni (“F.D. Martinez-Jimenez, et.al.; 2017”) ha osservato un incremento del 60–80% del contenuto di CH<sub>4</sub> nel biogas, in AD a due stadi, utilizzando 180 W di potenza ultrasonica a 37 kHz per 30 min.

#### 4.1.4 Pretrattamenti chimici

I pretrattamenti chimici determinano invece, servendosi di agenti ossidanti come l'ozono ( $O_3$ , dose ottimale 0,1 - 0,2 g  $O_3$ /g TS) e il perossido di idrogeno ( $H_2O_2$ ), fenomeni di ossidazione nella biomassa. L'azione ossidativa di tale processo in realtà va contro il processo stesso di AD, essendo questo un processo riducente e non ossidante. Per tale ragione, tali pretrattamenti sono spesso affiancati ad altri di tipo termico in modo da incrementare il rilascio di acidi organici che contrasti la salita di pH indotta dall'ossidazione, oppure si servono di agenti alcalini (basificanti) in alternativa a quelli ossidanti.

Il *pretrattamento alcalino* permette una efficace rimozione della lignina rompendo il legame tra questa e l'emicellulosa, portando quindi al disimballaggio della cellulosa.

Uno studio ("P.K. Rai, et.al.; 2014") sul pretrattamento di biomassa da SCB (Bagassa di Canna da Zucchero, residuo di fibra vegetale composto principalmente da cellulosa) ha evidenziato come circa il 2% in volume di acido solforico ( $H_2SO_4$ ) a 121 °C risulta essere la migliore condizione per effettuare l'idrolisi della SCB e produrre biogas. La produzione cessa però con concentrazioni crescenti di  $H_2SO_4$  a causa del continuo aumento di acido acetico e di un composto naturale detto furfurale (prodotto derivato dalla disidratazione dello xilosio, zucchero presente in grande quantità nelle LCB) con conseguente inibizione del processo di AD. Successivamente, si è anche osservato che il pretrattamento combinato di SCB con nano- $TiO_2$ , insieme all'irradiazione con  $H_2SO_4$  e UV, ha migliorato la produzione di  $CH_4$  fino al 74% rispetto alla bagassa grezza ("O. Jafari, et.al.; 2016").

In riferimento ai fanghi di depurazione, la digestione anaerobica non risulta essere un processo completamente efficace per la degradazione dei fanghi derivati da rifiuti (WAS) a causa dell'elevata complessità del substrato che limita l'efficacia del processo biologico. Le cellule microbiche, le pareti cellulari e le membrane nel WAS e le sostanze polimeriche extracellulari (EPS) contenute, tendono ad ostacolare la penetrazione e quindi l'azione degli enzimi idrolitici.

## 4.2 Pretrattamenti sull'inoculo

La progressiva esigenza di miglioramento delle rese di produzione di biogas può essere raggiunta, a seconda delle caratteristiche del substrato utilizzato nel processo, mediante un apporto di cellule microbiche (inoculi). L'inoculo può essere utilizzato, principalmente, sia per la fase di avviamento dell'impianto ("start-up"), sia come inoculo "di soccorso" in modo da contrastare possibili rallentamenti e inibizioni del processo di AD; ma soprattutto come inoculo "di rinforzo", avente il compito di incrementare le cinetiche di produzione e le rese di biogas ("Impianto e metodo di ottenimento di inoculi microbici per la produzione di biogas, CREA").

Nei processi di digestione anaerobica, in funzione del substrato utilizzato, il trattamento dell'inoculo, così come quello del substrato, risulta essere un aspetto importante da considerare nel primo reattore acidogenico a causa della presenza di produttori e consumatori di H<sub>2</sub>.

I pretrattamenti dell'inoculo possono prevedere processi di tipo chimico (acido o alcalino), trattamenti con shock di carico (LST) e trattamenti con shock termico (HST).

Il *trattamento LST* prevede carichi via via maggiori con variazione dei nutrienti e con inoculo a pH leggermente acido (5,0–6,0); Mentre, il *trattamento HST* tratta l'inoculo a temperature più elevate, per poi effettuare un raffreddamento fino a temperature ambiente in modo da disattivare i consumatori di H<sub>2</sub> sensibili al calore.

Recenti studi hanno riferito come, analizzando le due tipologie di pretrattamento LST e HST, i risultati migliori, in termini di resa di biogas tramite l'AD, spettino al pretrattamento con shock di carico.

## 4.3 Valutazione dell'efficacia dei pretrattamenti

Una prima valutazione dell'efficacia dei pretrattamenti effettuati prevede la determinazione di un parametro conosciuto come "Disintegration Rate" (DR). La sua valutazione richiede circa 2 giorni e si effettua come segue:

$$DR = \frac{COD_{liberato}}{COD_{potenz. liberabile}} = \frac{COD_{fraz. liquida post tratt.} - COD_{fraz. liquida pre tratt.}}{COD_{tot.} - COD_{fraz. liquida pre tratt.}}$$

Dove:

- COD: Domanda Chimica di Ossigeno.

Un ulteriore verifica prevede, invece, il monitoraggio della Produzione Specifica di Biogas (SGP) e metano (SMP), ottenuta rapportando il volume di biogas prodotto dall'AD (Nm<sup>3</sup>) con la quantità, in peso, dei Solidi Volatili (SV) caratterizzanti il substrato. Tali analisi verranno trattate nel dettaglio in seguito nel “CAPITOLO 7 – ANALISI SPERIMENTALI”

## CAPITOLO 5 - IL PROCESSO DI DIGESTIONE ANAEROBICA BISTADIO

In caso di AD a due stadi, le prime tre fasi del processo (idrolisi, acidogenesi ed acetogenesi) vengono eseguite in un unico reattore, come nel caso di singolo stadio, mentre la quarta ed ultima fase, ovvero la metanogenesi, ha luogo in un secondo reattore, distinto e separato.

Nel primo reattore i batteri idrolitici idrolizzano i complessi polimeri organici in monomeri, gli acidogeni convertono poi le molecole organiche monomeriche in  $H_2$ ,  $CO_2$  e VFA ed infine i batteri acetogeni convertono tutti gli acidi organici in acido acetico,  $H_2$  e  $CO_2$  (Eqs. (1), (2), (3), (4), (5), (6), (7), (8), (9) e (10) riportate in Figura 3.2).

Nel secondo reattore invece, i batteri metanigeni sfruttano gli effluenti e i prodotti relativi al primo stadio (VFA, inclusi  $CH_3COOH$ ,  $H_2$  e  $CO_2$ ) per produrre  $CH_4$  e  $CO_2$  (Eqs. (11), (12), e (13) riportate in Figura 3.2).

Nel caso di digestione anaerobica a due stadi, l'accumulo di VFA che erano considerati metaboliti inibitori nella configurazione monostadio per i problemi legati all'eccessiva acidità del sistema, giocano adesso un ruolo essenziale venendo infatti forniti ai batteri metanigeni per migliorare la resa di  $CH_4$  nel secondo stadio.

Uno studio sul trattamento di RSU tramite entrambe le configurazioni di AD ("G. Kvesitadze et al.; 2012") ha registrato, rispetto alla configurazione monostadio, in AD bistadio un aumento del 26% della produzione di  $CH_4$ . Nonostante il processo di AD monostadio mostri a suo favore una migliore flessibilità a condizioni di stress, causate da fattori esterni quali ad esempio una variazione del carico organico volumetrico di alimentazione (OLR), adottando una tecnologia bi-stadio è possibile ottenere una maggiore produzione di metano.

Considerando inoltre che il tempo di ritenzione idraulica (HRT) della fase acidogenica, necessario per la produzione degli acidi e di  $H_2$ , è di soli 1–3 giorni, sfruttando la tecnologia bistadio, tramite un secondo reattore separato, l' $H_2$  potrebbe essere raccolto immediatamente dopo la sua produzione e gli effluenti possono essere forniti al reattore metanigeno, che richiede invece circa 10-15 giorni per la produzione di  $CH_4$ .

Alla luce di ciò, la AD bistadio nel suo complesso richiede un minor tempo per la produzione di metano.

Adattare il processo di digestione anaerobica ad una configurazione bi-stadio è quindi vantaggioso in termini di HRT brevi, ma anche in termini di:

- Migliore efficienza energetica e di recupero;
- Coproduzione di due combustibili di valore (CH<sub>4</sub> e H<sub>2</sub>);
- Elevata riduzione del COD;
- Minori preoccupazioni ambientali a seguito di un minore rilascio di GHC;
- Capacità di autoregolazione del pH e maggiore resistenza agli shock di carico organico;
- Migliore prevenzione da eventuali guasti dovuti all'accumulo di VFA in eccesso.

Un processo a due fasi consente quindi la selezione di diversi batteri in entrambi i digestori di I e II stadio, controllando, in modo indipendente, le condizioni operative del processo. Il primo stadio può fungere da tampone metabolico prevenendo lo shock del pH e l'accumulo di materiale tossico che potrebbe essere trasferito al reattore metanigeno, stabilendo un processo più efficiente (“Ventura et al.; 2014”).

Un recente studio effettuato sui fanghi primari (tenore di secco 2–3% ST), generati da un grande impianto di trattamento delle acque reflue a Brisbane, in Australia, ha testato l'effetto dei TPAD (50 - 65 °C e HRT = 2 giorni ; 35 °C e HRT = 15 giorni) rispetto alla convenzionale digestione mesofila (35 °C) a singolo stadio (“H. Ge et al.; 2009”).

I risultati hanno dimostrato come il TPAD effettuato abbia all'incirca raddoppiato la capacità di degradazione dei solidi volatili (VS) rispetto alla classica digestione anaerobica a singolo stadio.

Durante lo studio sono stati analizzati due sistemi di pretrattamento (I stadio) differenti, entrambi con HRT di 2 giorni, il primo prevedeva condizioni termofile (TP1) a temperature via via crescenti da 50 a 65 °C in periodi differenti (periodo 1-2-3-4), mentre il secondo è stato condotto in condizioni mesofile a 35 °C (MP1). In entrambi i casi analizzati la digestione principale (II stadio) è stata condotta in condizioni mesofile, ad una temperatura di 35 °C e un HRT di 13 – 14 giorni. Come mostrato in figura 5.1, Il

pretrattamento termofilo (TP1) è quello che ha incrementato maggiormente il consumo di SV, con conseguente maggiore conversione dei componenti organici in metano.

Alla luce di ciò, la produzione di metano registrata nella configurazione termofila ha registrato un incremento di circa il 25% rispetto al sistema mesofilo. In entrambi i casi si è registrato che la produzione di metano dalle fasi di pretrattamento (I stadio) erano comunque trascurabili rispetto a quella della fase metanogenica (II stadio) e che, innalzando la temperatura relativa allo stadio di pretrattamento TP fino a 65 °C non è stato registrato un incremento significativo sul consumo di VS.

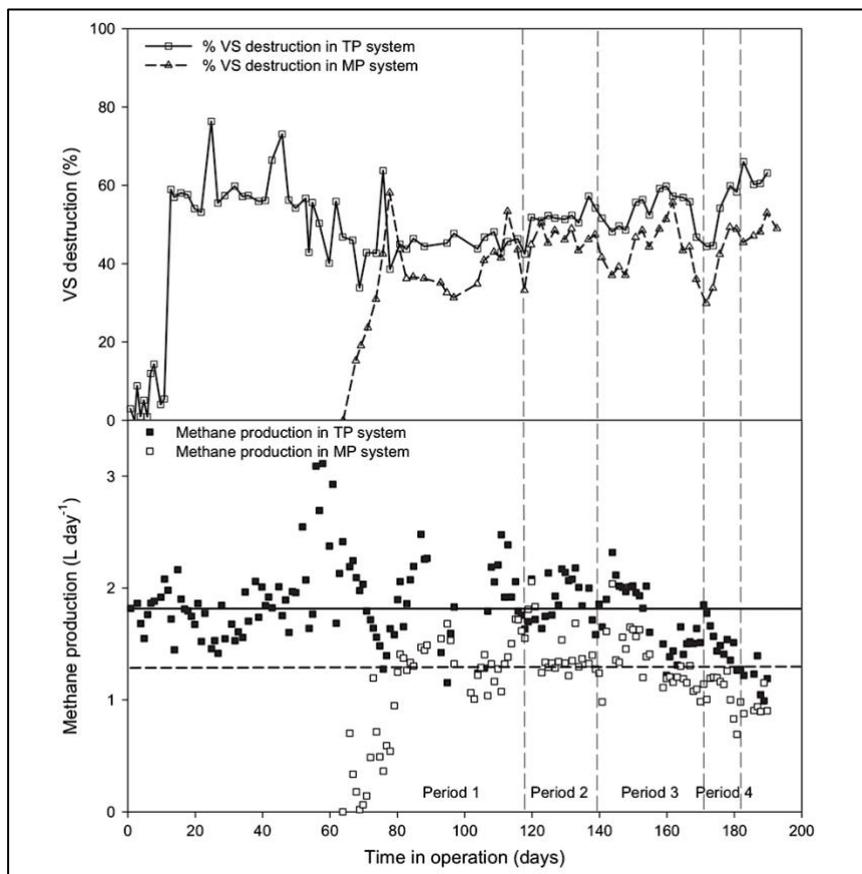


Figura 5.1: Consumo di SV (in alto) e produzione giornaliera di metano (in basso) nei sistemi TP e MP analizzati dallo studio ("H. Ge, et al.; 2009")

Lo studio proposto ha infine determinato un incremento di circa il 67 % del tasso di idrolisi  $K_{hyd}$  in condizioni di pretrattamento termofili rispetto a quelle mesofile. Monitorando invece le concentrazioni di acidi organici, si è notato che questi non seguivano un simile incremento in condizioni termofili; ciò indica che il pretrattamento

termofilo apporti si un incremento della velocità di degradazione, ma non influenza in modo consistente il processo di degradazione in se.

L'effetto di tale pretrattamento è simile alla sonicazione, che agisce alterando le proprietà fisiche del substrato trattato per migliorare i tassi di idrolisi ("Tiehm et al.; 2001"). Nel caso invece di pretrattamenti termici, quelli ad alta temperatura apportano miglioramenti sia sulla velocità che sull'estensione della degradazione ("Neyens e Baeyens; 2003").

Da un punto di vista biologico, i possibili meccanismi coinvolti nei TPAD includono una crescita delle colonie microbiche o la produzione di enzimi idrolitici extracellulari che vengono poi trasmessi a valle nei reattori metanigeni, andando ad influenzare le produzioni di metano indotte.

## **5.1 Diversità microbica che interessa il processo**

I processi di digestione anaerobica sfruttano una serie di microrganismi capaci di vivere e riprodursi in assenza di ossigeno disciolto e, per l'appunto, essi vengono generalmente chiamati organismi anaerobici.

Il processo idrolitico termofilo di I stadio è mediato da batteri idrolitici e fermentativi, mentre la digestione del secondo stadio è guidata da una miscela di batteri acetogenici e una popolazione archaea metanogenica che si trovano comunemente nei digestori anaerobici, nelle lagune anaerobiche, negli stagni e nell'intestino di molti animali.

I Metanigeni sono un gruppo di batteri specifico che interviene nella fase finale del processo di degradazione del substrato organico; Essi sono in grado di utilizzare solo un ristretto gruppo di substrati per la produzione finale di CH<sub>4</sub>, e cioè: acetati, formiati, miscele di idrogeno e anidride carbonica.

Data la maggiore complessità strutturale dei materiali di partenza contenuti nei residui organici (polimeri complessi come cellulosa, amido, grassi e proteine), già riportati nel paragrafo "1.2 Biomasse come fonte di energia", occorre allora che altri microrganismi fermentativi prendano parte al processo di degradazione del substrato nelle prime fasi del processo.

Un primo gruppo di questi microrganismi trasforma i polimeri dell'amido, della cellulosa, dei grassi e delle proteine, in acidi organici, alcoli, acqua e anidride carbonica.

Un secondo gruppo converte invece gli acidi grassi e gli alcoli in acido acetico, idrogeno e anidride carbonica. Si tratta di reazioni endotermiche (trasferimento di calore dall'ambiente al sistema e conseguente aumento dell'entalpia) associate alla riduzione della CO<sub>2</sub> a CH<sub>4</sub>.

### 5.1.1 Batteri coinvolti nel processo di I stadio

In natura, i produttori di idrogeno coesistono con i metanigeni in quanto quest'ultimi sfruttano l'idrogeno molecolare (H<sub>2</sub>) come fonte di energia.

I microrganismi che partecipano alla produzione di H<sub>2</sub> possono essere suddivisi in tre famiglie: anaerobi, anaerobi facoltativi ed aerobi.

I batteri più importanti impiegati nella produzione industriale di H<sub>2</sub> sono i *clostridi* ("M.J. Lee, et al.; 2009").

Si tratta di una famiglia di batteri strettamente anaerobi, Gram-positivi (con maggior spessore della parete cellulare esterna), a forma di bastoncino, in grado di formare spore se sottoposti a condizioni avverse di stress. Dal punto di vista fermentativo sono batteri estremamente attivi.

Un'altra importante famiglia di batteri produttori di H<sub>2</sub> è L'*enterobacter*, anaerobi facoltativi a forma di bastoncino, Gram-negativi (con minor spessore della parete cellulare esterna) e caratterizzati da un tasso di crescita più elevato rispetto ai strettamente anaerobi, tuttavia sono resistenti alle tracce più basse di ossigeno disciolto.

Gli *escherichia coli* sono Gram-negativi, a forma di bastoncino, e producono H<sub>2</sub> principalmente da formiato (sale dell'acido formico). Fanno parte di tale famiglia gli *E. coli*, organismo chiave per il raggiungimento di rese migliori di H<sub>2</sub> che utilizza glicerolo come substrato organico. Il glicerolo rappresenta il principale sottoprodotto dell'industria del biodiesel e con l'aumento della produzione di biodiesel, lo smaltimento dei rifiuti di glicerolo è diventato un grave problema.

Per tale motivo, i ricercatori hanno tentato di utilizzare il glicerolo come substrato per la produzione di idrogeno ottenendo risultati promettenti ("K. T. Tran et al.; 2014").

Un altro batterio coinvolto è il *Bacillus*, anaerobico facoltativo Gram-positivo che forma spora e tollera condizioni sfavorevoli.

### 5.1.2 Batteri coinvolti nel processo di II stadio

L'ultima fase del processo di digestione, cioè la metanogenesi, viene eseguito dalla famiglia degli Archea, batteri strettamente anaerobi che consumano  $H_2$  e  $CO_2$  per produrre  $CH_4$ .

In genere, i processi di AD coinvolgono due tipologie di batteri metanigeni a seconda che questi utilizzino  $H_2$ ,  $CO_2$  o acido acetico per la produzione finale di  $CH_4$ . La classe di metanigeni che consumano  $H_2$  e  $CO_2$  vengono chiamati “idrogenotrofi”, mentre quelli che consumano acido acetico sono chiamati “acetoclastici” (ad es. *Methanoculleus*).

Nell'AD a due stadi, gli “idrogenotrofi” non sono desiderabili in quanto  $H_2$  è richiesto come prodotto finale insieme a  $CH_4$ , pertanto vengono disattivati. Al contrario, il processo tende a preservare i produttori di  $H_2$  e a sfruttare l'azione di metanigeni “acetoclastici” nella consumazione di acido acetico.

Sotto il regno Archaea, i metanigeni erano classificati in *Euryarchaeota*, che comprende anche estremofili ad es. i *Thermoplasma*. In genere si tratta di metanigeni Gram-positivi a forma di bastoncino che utilizzano  $CO_2$  come fonte di energia per ridurre il metanolo a  $CH_4$ . Questi organismi riescono a sopravvivere e proliferare anche in ambienti con condizioni estreme (“M. Hans et al.; 2018”).

Tuttavia, i *Methanosphaera*, sono un'eccezione al gruppo sopra indicato a causa della forma sferica che li caratterizza, chiamati per questo cocchi, e dell'utilizzo di  $H_2$  come fonte di energia. Comprendono principalmente due famiglie, *Methanobacteriaceae* e *Methanothermaceae*.

La prima risulta essere molto diversificata comprendendo a sua volta diversi generi come *Methanobacterium*, *Methanothermobacter*, *Methanobrevibacter* e *Methanosphaera*.

Sono stati effettuati numerosi studi sulla diversità delle comunità microbiche per entrambe le fasi del processo di produzione di biohythane. I microrganismi responsabili della produzione di  $H_2$  dominano nel reattore acidogenico, mentre il dominio microbico si trasforma in metanigeni nel reattore metanogenico.

Uno studio sulla produzione di biohythane da olio di palma (“C. Mamimin, et.al., 2015”) ha mostrato come i reattori acidogenici e metanogenici siano dominati rispettivamente da *Thermoanaerobacterium thermosaccharolyticum* e acetoclastico *Methanoculleus*.

Mettendo a confronto le due possibili configurazioni di AD, un ulteriore studio studio sull'ottimizzazione di AD da RSU contenenti solfati (“S.Zahedi, et. al., 2013”) ha

registrato inoltre che i batteri idrolitici e acidogenici costituiscono il 44-77% della popolazione totale e che, la presenza di Archaea, acetogeni e di quei batteri riducenti i solfati erano insignificanti nel primo stadio, mentre dominati nel secondo stadio. La popolazione relativa di acidogeni, la famiglia delle *Clostridiaceae* si è ridotta mentre gli acetogeni (*Syntrophaceae*, *Syntrophomonadaceae* e *Desulfovibrionaceae*) e i batteri ossidanti dell'acetato (*Spirochaetes*) sono aumentati nel sistema bistadio rispetto al sistema AD a stadio singolo. Gli archei sono rimasti stabili costituiti da metanogeni acetoclastici della famiglia delle *metanosetaeae*.

La conoscenza delle diversità e dinamiche microbiche nell'AD a due stadi resta ancora limitata.

## **5.2 Fattori che influenzano il processo di digestione**

La digestione anaerobica risulta essere un processo molto delicato. Questa sua caratteristica è dovuta, soprattutto, alla elevata sensibilità verso i parametri chimici del processo che caratterizzano la molteplicità di batteri coinvolti.

Inoltre, essendo qualsiasi prodotto originato da ogni fase il punto di partenza delle fasi successive, risulta necessario un attento e continuo monitoraggio di tali parametri, in modo da evitare l'instaurarsi di qualsiasi squilibrio.

Entrambi gli stadi nell'AD sono controllati da microrganismi specifici e con differenti condizioni ottimali di processo. Per una ottimale produzione di biogas è pertanto necessario un equilibrio sensibile tra parametri di processo come:

Tipologia di substrato organico, temperatura, pH, Domanda Chimica di Ossigeno (COD), giusto apporto di nutrienti (in particolar modo C/N), parametri di dimensionamento dei digestori (HRT, SRT, ORL, CF), pretrattamenti, riduzione di equivalenti, ecc.

Di seguito, in figura 5.1 è riportato uno schema semplificato rappresentante alcuni tra i più importanti parametri di processo.

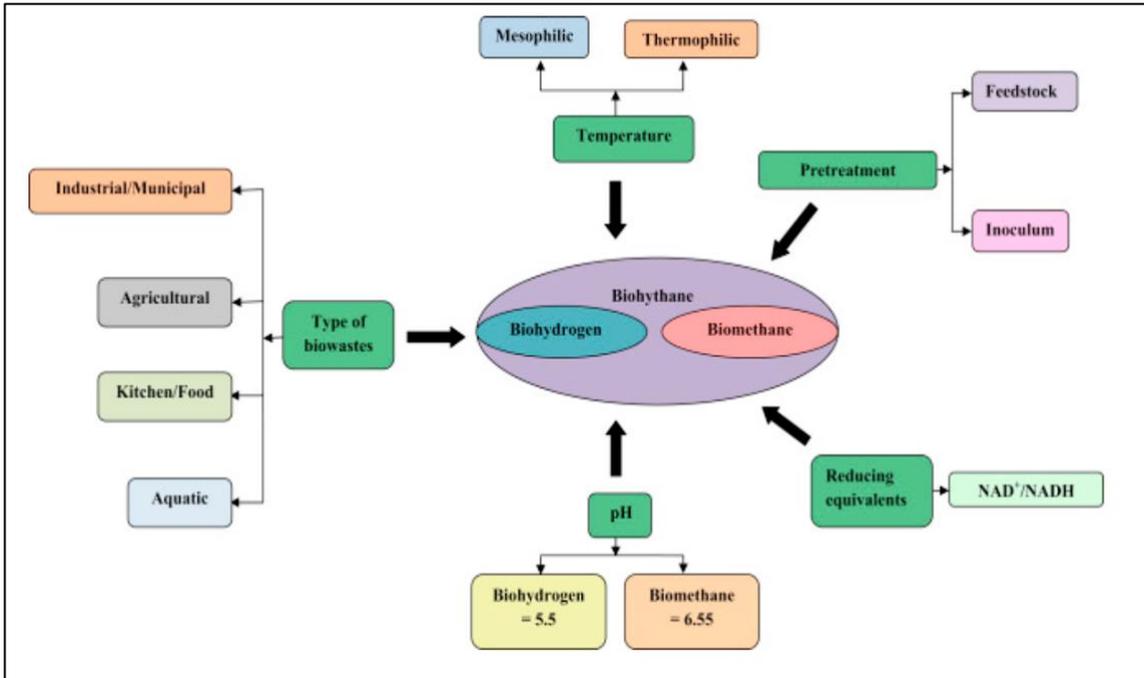


Figura 5.1: Parametri che influenzano il processo (“Meenu Hans, Schin Kumar et al., 2018”)

### 5.2.1 Tipologia di substrato organico

La composizione del substrato di partenza influenza significativamente la produzione di Biogas. In precedenza, la produzione di biogas si concentrava principalmente su substrati semplici e puri come amido, glucosio o saccarosio. Tuttavia, fonti naturali più complesse di carboidrati e altre biomolecole come grassi e proteine si sono dimostrate più efficaci nella produzione di biogas grazie al minor costo, rispetto allo zucchero puro e alla facile reperibilità.

I rifiuti organici, grazie alla loro diffusione, associata sempre più ad una difficile gestione ambientale, risultano essere la materia prima più promettente per la produzione di Biogas, sia da un punto di vista strutturale/economico che ambientale.

La maggior parte dei substrati ha una composizione complessa costituita da molecole organiche come carboidrati, proteine e lipidi. Recenti studi hanno evidenziato come, tra queste molecole, i lipidi presentino un potenziale di produzione di CH<sub>4</sub> più elevato, mentre i carboidrati siano più orientati verso la produzione di H<sub>2</sub> (“L. Alibardi, R. Cossu; 2016”). Tuttavia, è stato anche mostrato come una minore concentrazione di amido nei

substrati di partenza induce a una maggiore produzione di H<sub>2</sub> a causa dell'idrolisi incompleta di questo e della formazione di più VFA (“P. Khongkliang, et.al.; 2015”).

Secondo uno studio sull'AD bistadio (“R. Hasyim, et. al.; 2011”) la digestione di un substrato da rifiuti alimentari da cucina (FW) riesce a produrre ottime quantità di CH<sub>4</sub>. Durante la digestione dei FW è stato osservata la presenza di un importante VFA: Il Lattato. Si ritiene che la causa principale di tali rese sia proprio collegata alla degradazione del lattato, ma il processo nello specifico è fino ad ora sconosciuto.

Per migliorare le rese di Biogas in un processo di AD, la codigestione di vari substrati organici è stata presa in considerazione da molti ricercatori. Uno studio sulla produzione di biogas dalla co-digestione di Palm Oil Mill Effluent (POME, effluenti della produzione di olio di palma) con Decanter Cake (DC, decantatore) e Empty Fruit Bunches (EFB, particolare biomassa che si ottiene durante il processo di produzione di olio di palma) ha mostrato valori di resa massima di CH<sub>4</sub> circa pari a 391,62 L / Kg-VS, riportata dalla co-digestione di POME con DC (“W. Suksong, et.al.; 2015”).

Pulp and Paper Sludge (PPS, fanghi da carta e polpa) vengono usati raramente per la produzione di biogas a causa del loro elevato contenuto di lignina (20–58%) rispetto ai carboidrati (0–23%), alle proteine (22–52%) ed ai lipidi (2-10%). Tuttavia, la co-digestione anaerobica di PPS e FW può effettivamente produrre rese CH<sub>4</sub> elevate.

A causa del loro elevato tasso di crescita, lo sfruttamento di erbe acquatiche come substrato organico per l'AD sta attirando sempre più l'attenzione. L'*Eichhornia crassipes* è un esempio di erba acquatica, di natura atossica e disponibile in molte parti del mondo. Diversi studi hanno dimostrato il grande potenziale per la produzione di biogas posseduto da questa tipologia di piante acquatiche, con rendimenti di CH<sub>4</sub> riportati pari a 853,9 GJ/ha/y (“S. Sarkar et.al.; 2013”).

Le alghe sono pertanto considerate il biocarburante di terza generazione e il loro elevato potenziale di produttività di biogas è anche dovuto al loro basso contenuto di lignina.

Più della metà della popolazione mondiale consuma riso come fonte di nutrizione. La raccolta di ogni tonnellata di riso prodotto comporta la permanenza in campo di circa 1,35 tonnellate di residui di paglia di riso. Ciò rende la paglia di riso uno dei residui agricoli, ad elevato potenziale energetico, più grande al mondo.

Nel 2014, secondo l'Organizzazione delle Nazioni Unite per l'alimentazione e l'agricoltura, sono stati prodotti in totale 679 milioni di tonnellate di riso, il che equivale a circa 916 milioni di tonnellate di residui di paglia. Di tali residui solamente il 47% è stato poi sfruttato per scopi energetici.

E' stato altresì stimato che l'interramento di una tonnellata di paglia di riso possa determinare in un anno l'emissione di circa 60 kg di CH<sub>4</sub> ("Fraunhofer Institut, 1989"). Tale interrimento, generalmente stimato a 6 ton/ettaro, comporta quindi l'emissione di 360 kg/ettaro/anno di metano, equivalenti a più di 7,5 tonnellate/ettaro/anno di CO<sub>2</sub>eq. ("Hydrlica, A. Giordano; 2011").

Attraverso un processo di AD è quindi possibile produrre, tramite degradazione della sostanza organica contenuta nella paglia di riso, biogas ad elevato contenuto di CH<sub>4</sub>.

Nello specifico, da una tonnellata di paglia è possibile ottenere circa 190 Nm<sub>3</sub> di CH<sub>4</sub> potenziali che, a sua volta, hanno la capacità di produrre circa 684 kWh e 855 kWh di energia elettrica e termica rispettivamente.

Di seguito, in tabella 5.1, vengono elencati i risultati, in termini di Biogas prodotto, di diversi studi su particolari processi di AD sfruttando sia la digestione di un unico substrato che la co-digestione di più substrati.

Tabella 5.1: Produzione di biogas e metano da differenti rifiuti organici tramite AD ("S.K.Bhatia. et al., 2018")

Substrato	Commenti	Biogas prodotto [l/d]	CH <sub>4</sub> prodotto [l/kg]
<b>Digestione Anaerobica</b>			
<i>Rifiuti da macello di bovini</i>	Elevato contenuto di grassi	-	641
<i>Rifiuti animali</i>	La digestione non miscelata produce rese di CH <sub>4</sub> maggiori	0,45	-
<i>Letame da pollai</i>	Eccessivo contenuto di NH <sub>3</sub> , rimossa tramite stripping	1,08	-

<b>Substrato</b>	<b>Commenti</b>	<b>Biogas prodotto [l/d]</b>	<b>CH<sub>4</sub> prodotto [l/kg]</b>
<i>Letame da bestiame</i>	Fango attivato da POME	12,10	184
<i>Liquame suino</i>	Pretrattato con tecnologia ad ultrasuoni	-	394
<i>Rifiuti da macello di pollame</i>	-	-	595
<i>Sterco di pollo</i>	Pretrattati con riscaldamento e macinazione	4,60	138
<b>Co-digestione Anaerobica</b>			
<i>Escrementi di bovini</i>	Co-dig. con scarti di frantoio (rapporto 3:1), in reattore ad agitazione continua	1,10	179
<i>Letame di bestiame</i>	Co-dig. con rifiuti agricoli in condizioni termofile (55 °C)	2,40	620
<i>Rifiuti da frutta e verdura</i>	-	2,50	-
<i>RSU</i>	Co-dig. con rifiuti di grasso e olio da impianti di trattamento acque reflue	13,60	350
<i>Rifiuti agroindustriali</i>	Co-dig. con letame di maiale, scarti di tonno e rifiuti da bio-diesel	16,40	620
<i>Rifiuti solidi da patate</i>	Co-dig. con barbabietola da zucchero ha portato un incremento di CH <sub>4</sub> tra il 31-62%	1,63	680

<b>Substrato</b>	<b>Commenti</b>	<b>Biogas prodotto [l/d]</b>	<b>CH<sub>4</sub> prodotto [l/kg]</b>
<i>Rifiuti solidi da macello</i>	Co-dig. con RSU ha portato ad un raddoppio della resa di biogas	8,60	500
<i>Letame da latte</i>	Co-dig. con FW, quelli con un maggior contenuto lipidico hanno incrementato maggiormente la produzione di CH <sub>4</sub>	-	496
<i>FW</i>	Co-dig. con paglia (rapporto 5:1) ha incrementato la resa di biogas del 150%	72,00	392
<i>FW</i>	Co-dig. con percolato da incenerimento RSU migliora la resa di biogas	6,60	506
<i>Rifiuti da cucina</i>	Co-dig con rifiuti da frutta e verdura (rapporto 8:5 )	3,24	725
<i>Fanghi di depurazione non trattati</i>	Co-dig. con RSU ha aumentato la produzione di biogas del 36%	6,40	499
<i>Rifiuti da buccia di aloe</i>	Co-dig. con rifiuti da latte (rapporto 3:1) ha aumentato la produzione di CH <sub>4</sub> del 44%	8,50	195
<i>RSU</i>	Co-dig. con frazione liquida di fanghi di depurazione ha incrementato la produzione di CH <sub>4</sub> di 2,4 volte	-	453

Substrato	Commenti	Biogas prodotto [l/d]	CH <sub>4</sub> prodotto [l/kg]
<i>FW</i>	Co-dig. con letame di bovini ha aumentato la capacità tamponante del sistema	13,00	388
<i>Sterco di pecora</i>	Co-dig. con rifiuti dalla produzione di carta (rapporto 2:3)	-	199

## 5.2.2 Influenza della temperatura

In un processo di AD, la temperatura influenza le esigenze nutrizionali, la formazione metabolica del prodotto finale e le caratteristiche delle cellule microbiche nei processi di conversione.

In base alla temperatura con cui viene condotto il processo di AD, possono essere raggiunti diversi rendimenti in termini di resa di biogas. L'instaurarsi di condizioni ottimali al processo può comunque verificarsi solamente tramite temperature di processo superiori a quella ambiente.

In generale è possibile distinguere tre regimi termici principali:

- Regime psicrofilo, raramente adottato, caratterizzato da una temperatura che varia dai 10 °C ai 25 °C circa.
- Regime mesofilo, in cui la temperatura è di solito compresa tra i 25 °C e i 45 °C.
- Regime termofilo, in cui si raggiungono temperature di processo più elevate che possono variare dai 45 °C fino ai 60 °C, superando in certi casi anche la soglia dei 70 °C.

Le strutture delle comunità microbiche risultano largamente differenti per ognuno di tali regimi in quanto, essendo i processi di conversione biochimica fortemente influenzati dalla temperatura, i microrganismi e gli enzimi interessati hanno una propria soglia

termica ottimale in cui mostrano la loro massima produttività. Qualsiasi deviazione da tale intervallo ottimale può provocare la disattivazione degli enzimi e delle cellule, portando all'inibizione dell'intero processo.

La temperatura gioca quindi un ruolo fondamentale sull'avanzamento del processo di AD sia monostadio che bistadio.

E' pertanto necessario prestare sempre attenzione alla tipologia di comunità microbica durante la scelta delle condizioni termiche del processo. Numerosi studi hanno evidenziato i seguenti intervalli di temperatura ottimale per i batteri metanigeni: 30-35 ° C e 50-65 ° C, rispettivamente per le condizioni mesofile e termofile.

In generale, la modalità di processo mesofila risulta essere quella più largamente diffusa su scala industriale. Questo grazie ad una maggiore varietà microbica da essa ricoperta, e ad un minor consumo energetico che ne deriva.

Tuttavia, il regime termofilo, come di seguito discusso, comporta diversi vantaggi, rispetto al regime mesofilo, in termini di: Maggiore cinetica di crescita della biomassa microbica e conseguente attenuazione dei tempi di residenza, maggiore solubilizzazione del substrato da trattare, maggiore efficienza di rimozione del COD, maggiori rese nella produzione di biogas.

In figura 5.2 è mostrato l'andamento della produzione relativa di biogas, in funzione del tempo di residenza (HRT), per entrambi i regimi dell'AD a singolo stadio, mesofilo e termofilo.

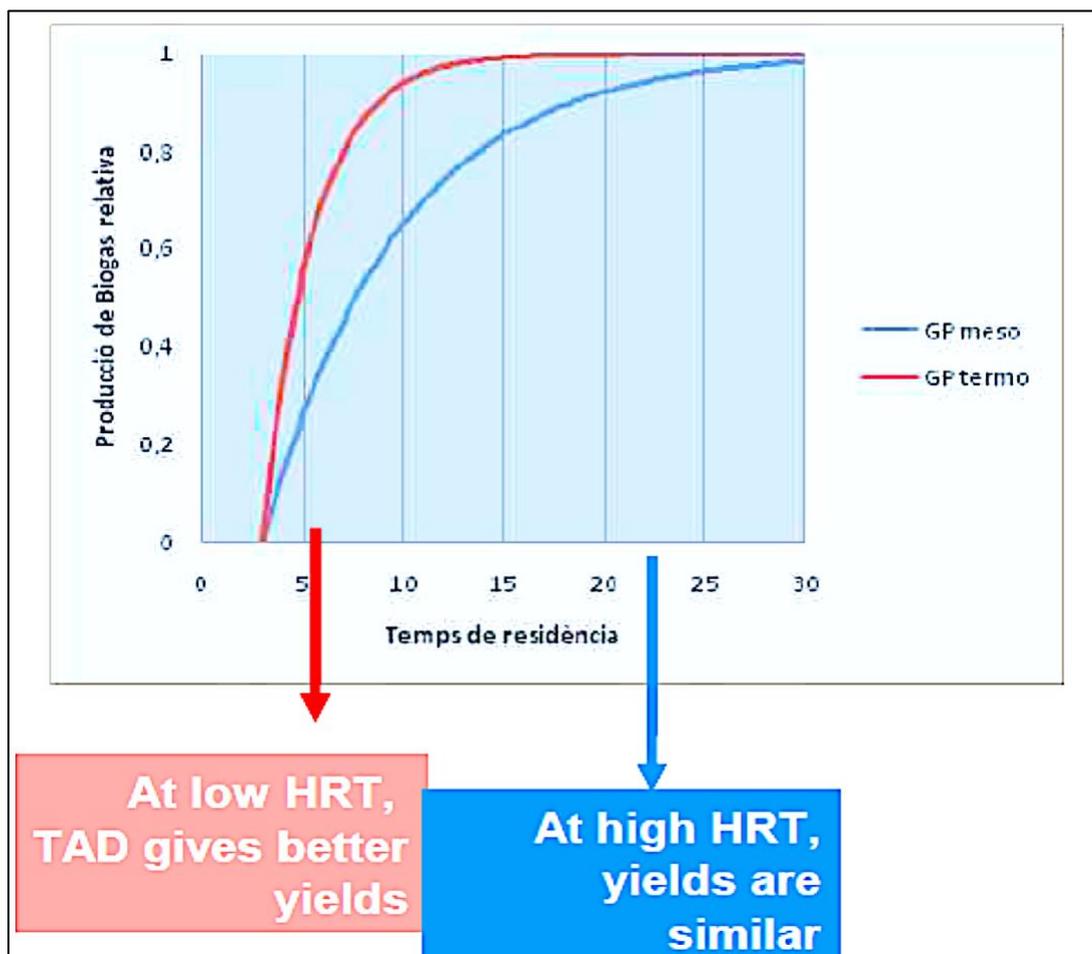


Figura 5.2: Regime Mesofilo vs regime Termofilo ("Mata Alvarez, Labartino, 2010")

Come si evince dal grafico, vi è un netto discostamento tra i due regimi. Nello specifico, il regime termofilo per bassi HRT risulta nettamente vantaggioso in termini di resa di biogas, e solamente dal ventesimo giorno i due andamenti tendono all'incirca a bilanciarsi.

D'altra parte, la ristretta varietà microbica che ricopre il regime termofilo, fa sì che questo sia esposto a maggiori squilibri operativi inoltre, i costi relativi al mantenimento di tali livelli di temperatura risultano più elevati.

E' stato altresì mostrato che, il tasso di idrolisi della cellulosa in condizioni termofile è più elevato rispetto alle condizioni mesofile, richiedendo quindi un volume di reattore minore.

Inoltre, le condizioni termofile risultano vantaggiose in quanto migliorano la degradazione dei lipidi, essendo questi più solubili alle alte temperature, e ostacolano la

caduta di pH nel reattore acidogenico, evitando quindi il problema relativo all'eccessiva acidificazione da sovraccumulo di VFA.

I vantaggi derivanti dal regime termofilo dell'AD bistadio sono anche relativi alla elevata sensibilità dei consumatori di H<sub>2</sub> indesiderabili verso le temperature più elevate. Questi infatti, raggiunto tale stress termico, vengono disattivati contrariamente alla maggior parte dei produttori di H<sub>2</sub> che, in tali condizioni, riescono invece a formare delle spore in modo da assicurarsi l'adattamento alle condizioni termofile.

Tra tutti i microrganismi coinvolti nel processo di AD, i metanigeni sono considerati quelli più sensibili agli sbalzi di temperatura nel processo. Questi possono infatti essere soppressi anche con una variazione di temperatura di 2-3 °C portando poi al conseguente accumulo di VFA nel reattore e quindi ad una caduta di pH. La crescita di metanigeni con la temperatura potrebbe essere osservata monitorando il tasso di sostanza organica o di degradazione dei solidi volatili (VS), l'abbattimento del COD e la produzione di CH<sub>4</sub> durante la fase di metanogenesi.

Un recente studio ("B. Trisakti, et.al.; 2017") ha messo in evidenza l'effetto della temperatura sulla fase di metanogenesi nell'AD a due stadi, osservando un notevole aumento del tasso di degradazione dei VS e di abbattimento del COD con l'aumento di temperatura. La degradazione di VS, la rimozione di COD e la resa di biogas sono state riportate pari al 67,44%, 79,16% e 37,03 L/kg-VS, rispettivamente in condizioni termofile mentre, le condizioni mesofile hanno portato a degradazione di VS, rimozione di COD e resa di biogas pari a circa il 79,82%, 51,56% e 31,77 L/kg-VS, rispettivamente. E' stato effettuato un ulteriore studio ("J.R.S. Ventura, et.al.; 2014") sull'efficienza di AD bistadio di FW, analizzando 3 differenti regimi termici sui reattori acidogenici e metanogeni: mesofilo-mesofilo; mesofilo-termofilo e termofilo-mesofilo; ed osservando la distinta comunità microbica. Il sistema che ha mostrato i migliori risultati è stato il reattore termofilo-mesofilo. Tale sistema ha permesso di raggiungere la massima rimozione del COD (86,6%) associata ad una maggiore resa di metano e tasso di produzione (440 L / Kg-VS e 1,23 L / L-day rispettivamente).

### 5.2.3 Ruolo del pH e dell'alcalinità

In qualsiasi processo di conversione biochimica il pH rappresenta un parametro di riferimento fondamentale e sensibile in quanto determinando la stabilità dell'intero processo, influenza l'attività e la crescita microbica.

Durante la fase di acidogenesi, come già riportato nelle sezioni precedenti, vengono generati acidi grassi volatili (VFA), la cui concentrazione è espressa in mg di acido acetico nel volume di substrato (mg  $\text{CH}_3\text{COOH/L}$ ) che, dissociandosi, portano ad una acidificazione del sistema (riduzione del pH in seguito ad un aumento di ioni idrogeno  $\text{H}^+$ ). Tra le cause principali di un loro eccessivo accumulo possono esserci: Sovraccarichi di sostanza organica da trattare (OLR), squilibri tra batteri acidogeni e metanigeni, variazioni della temperatura di processo, sbilanciamenti nell'apporto di nutrienti e tempi di residenza ridotti.

In generale, una diminuzione repentina di pH può essere sinonimo di un processo sbilanciato verso la fase di acidogenesi in un substrato con scarso potere tampone, al contrario, un aumento di pH può essere connesso ad un eccessivo accumulo di sostanze basiche come l'azoto ammoniacale.

Nel caso di AD a due stadi, l'accumulo continuo di VFA durante la produzione di  $\text{H}_2$  nel primo reattore disgrega le membrane microbiche e, in mancanza di una buona capacità tamponante (es. carbonati, bicarbonati,  $\text{NH}_3$ ), può portare ad una inibizione dell'intero processo e ad un arresto della produzione di  $\text{H}_2$  con valori di pH circa 3,8 – 4,2. Questo in quanto il ruolo dei batteri metanigeni, che operano meglio a pH neutro (6,8 e 7,6), viene ostacolato dall'incremento di acidità che ne consegue.

Inoltre, un pH eccessivamente basso durante la fase di acidogenesi può portare alla formazione, con successivo accumulo, di solventi indesiderati, fenomeno descritto con il termine solventogenesi.

Nell'AD a due stadi, un pH basso è quindi tossico per i batteri metanigeni del secondo reattore, ma allo stesso tempo vantaggioso per i produttori di  $\text{H}_2$  del primo reattore (il valore di pH ottimale per l'attività dell'idrogenasi è 5,5).

E' quindi necessario mantenere il pH nel primo reattore in un intervallo di 5-6, mentre per la metanogenesi, ovvero nel secondo reattore, l'intervallo ottimale risulta essere di 6,5–7,5.

L'alcalinità, che in genere esprime la tendenza ad opporsi ai cambiamenti di pH che acidificano il sistema, legata alla porzione di sali disciolti aventi proprietà di alcali (basi, ovvero sostanze che dissociandosi in acqua liberano ioni ossidrilici OH<sup>-</sup>) ed espressa in mg di carbonato di calcio nel volume, in un digestore anaerobico viene determinata dalla coesistenza di NH<sub>3</sub> e bicarbonato.

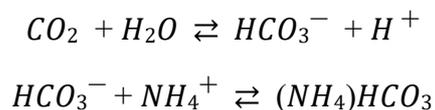
La prima, come già riportato nelle sezioni precedenti, è generata per degradazione proteica, mentre il bicarbonato deriva dal dissolvimento di CO<sub>2</sub>.

L'alcalinità, nei processi di AD assume un ruolo fondamentale in quanto, data la lentezza che caratterizza la crescita dei microorganismi metanigeni, in caso di un incremento del carico organico (OLR), può riscontrarsi un aumento delle capacità idrolitiche ed acidificanti del sistema che causa, a sua volta, un eccessivo incremento della popolazione batterica acidogenica, a discapito di quella metanigena.

Alla luce di ciò, per far sì che il pH si mantenga su valori stabili e ottimali, opponendosi all'eccessiva acidificazione nel processo, dovrebbero essere presenti delle specie tampone. I tamponi risultano essere soluzioni in cui sono presenti contemporaneamente un acido e la sua base coniugata che tendono ad opporsi a variazioni di pH, una volta aggiunti acidi o basi alla soluzione. I composti alcalini che in tal senso meglio contribuiscono al potere tampone del substrato risultano essere soprattutto i carbonati.

Ammoniaca e bicarbonato, insieme, riescono a formare un sistema tampone in grado di ostacolare l'abbassamento del pH dovuto all'eccessivo accumulo di VFA.

Nello specifico, facendo reagire del biossido di carbonio con acqua si ha la formazione del sistema tampone costituito dalla simultanea presenza di ammonio e acido carbonico. Si ha quindi la formazione di bicarbonato d'ammonio (NH<sub>4</sub>)HCO<sub>3</sub>, un sale acido che una volta disciolto induce una elevata alcalinità del sistema. Il tutto è schematizzato in formula:



La concentrazione di VFA e l'alcalinità sono quindi due parametri molto sensibili alle variazioni del sistema e il loro rapporto può fornire indicazioni sulla presenza di condizioni di instabilità.

Viene quindi effettuato un semplice test per titolazione automatica o semiautomatica, messo a punto per la prima volta da una organizzazione di ricerca tedesca, che monitora in continuo il rapporto tra due parametri di fondamentale importanza: FOS e TAC.

L'acronimo FOS sta per "Flüchtige Organische Säuren" ovvero Acidi Organici Volatili (VFA), punta alla determinazione della concentrazione acida (relativa ai VFA della fase di acidogenesi) ed è misurato in mg/L di acido acetico. Al contrario, l'acronimo TAC sta per "Totales Anorganisches Carbonat" ovvero Capacità Tamponante Alcalina del substrato (relativa ai bicarbonati), espressa invece in mg CaCO<sub>3</sub>/L.

La determinazione di tale parametro permette di identificare, a tempo opportuno, una eventuale eccessiva acidificazione e sbilanciamento del sistema, fornendo altresì utili informazioni sulla porzione di materiale già digerito e materiale fresco, non ancora digerito, in via di degradazione (VFA).

Il rapporto ottimale tra i due parametri risulta essere:  $0,3 < FOS/TAC < 0,4$

Un valore di  $FOS/TAC < 0,3$  è indicativo del fatto che l'impianto di digestione richiede un aumento del carico organico da digerire, al contrario, un valore  $FOS/TAC > 0,3$  può indicare problemi di "indigestione" relativi ad una sovralimentazione del digestore e/o problemi di stabilità a causa di un eccessivo accumulo di VFA.

Spesso, sebbene il test per titolazione fornisca valori di FOS/TAC ottimali, l'intero processo può essere caratterizzato comunque da malfunzionamenti. Ciò accade quando la misura del FOS considera tutto ciò che è acido un acido acetico, vero propulsore del metano, e quindi fornisce indicazioni errate.

Tuttavia, per evitare l'utilizzo di sostanze chimiche tamponanti, spesso eccessivamente costose, e per favorire un ridimensionamento impiantistico, è buona prassi sfruttare un sistema di ricircolo dell'effluente, con immissione di ulteriori nutrienti, per il mantenimento del pH nell'AD a due stadi. In tal caso, il fango digerito dal secondo digestore metanigeno viene rispedito al primo digestore acido, fungendo da soluzione tampone per il primo reattore ed aumentando notevolmente l'alcalinità del sistema, riuscendo così a favorire un bilanciamento di pH verso valori ottimali per i batteri metanigeni.

Tuttavia, l'ammonio accumulato durante il processo potrebbe rompere l'equilibrio metabolico tra i batteri idrolitici e quelli metanigeni, specialmente in condizioni di OLR critico. Pertanto, il controllo appropriato dei sistemi AD a due stadi con ricircolo del

digestato è limitato non solo alla regolamentazione OLR ma anche alla prevenzione dell'accumulo di ammonio.

Tuttavia, un recente studio sugli effetti del ricircolo di digestato nella AD bistadio da rifiuti alimentari (FW) (“C. Wu, et al.; 2018”) ha mostrato come un eccessivo ricircolo di digestato possa risultare tossico per il processo a causa del conseguente accumulo di ammoniaca che distruggerebbe l'equilibrio metabolico tra i batteri idrolitici e quelli metanigeni, specialmente in caso di sovralimentazione da OLR critici, riducendo a sua volta le rese di CH<sub>4</sub>. Alla luce di tale problematica, è necessario sia l'utilizzo di un sistema di controllo semi-automatico per il monitoraggio della concentrazione di ammoniaca, che di un flusso di ricircolo regolabile in modo da avere maggior controllo nel processo. Nello specifico, la regolazione di tale flusso dovrà impedire l'inibizione di ammoniaca nel primo reattore e l'accumulo di VFA nel secondo reattore.

Si è dimostrato che una regolazione ottimale del flusso di ricircolo può essere raggiunta mantenendo un rapporto FOS/TAC inferiore a 0,3.

Un recente studio sulle dinamiche di ricircolo del digestato da AD di FW (“M. Gottardo et. al.; 2017”), basandosi su tali valori di FOS/TAC, ha mostrato una significativa produzione di biogas (composizione del 40% di H<sub>2</sub> e 67% di CH<sub>4</sub>) con rese di CH<sub>4</sub> pari a circa 750 L/kg SV.

Pertanto, il ricircolo, se effettuato secondo tali criteri, rappresenta il metodo più efficiente ed economico per il controllo del pH nell'AD a due stadi, senza fornitura esterna di prodotti chimici.

#### **5.2.4 Chemical Oxygen Demand (COD):**

La domanda chimica di ossigeno rappresenta la quantità di ossigeno (in mg) necessaria per ossidare chimicamente le sostanze, organiche e non, presenti in un litro di acqua. Prendendo in riferimento il processo di AD, tale parametro permette di quantificare la frazione di sostanza organica della biomassa da trattare suscettibile all'ossidazione chimica.

Il valore del COD è di fondamentale importanza in quanto risulta strettamente connesso al potenziale di produzione di biogas.

Il COD viene anche utilizzato come misura degli inquinanti nelle analisi delle acque di scarico e superficiali, negli impianti di trattamento delle acque reflue, assumendo così il ruolo di indicatore dell'efficacia dei processi di trattamenti.

### **5.2.5 Rapporto tra i nutrienti carbonio ed azoto (C/N):**

Una corretta esecuzione del processo di digestione anaerobica prevede la presenza di una sostanziale quantità di nutrienti (C, N, P, Na, K etc..).

L'azoto (N) risulta essere uno dei principali nutrienti dei microrganismi coinvolti nel processo di digestione anaerobica, va quindi posta in esso particolare attenzione.

Una condizione ottimale del processo di AD prevede un rapporto tra carbonio ed azoto pari a:  $20 < C/N < 30$

Nello specifico, in caso di deficit di azoto ( $C/N > 30$ ) si avranno problemi nell'accrescimento microbico e quindi di biomassa, nel caso, invece, di un eccesso di azoto ( $C/N < 20$ ) si registrerà una conseguente crescita di proteine nel substrato che, una volta degradate, in funzione del valore di pH, verranno convertite in ammoniaca ( $NH_3$ ) e ione ammonio ( $NH_4^+$ ).

Precisamente, come mostrato in figura 5.3, in presenza di un ambiente acido ( $pH < 8$ ) si registrerà un accumulo di  $NH_4^+$ ; contrariamente, in ambiente basico ( $pH > 10$ ) si osserverà un accumulo di  $NH_3$ .

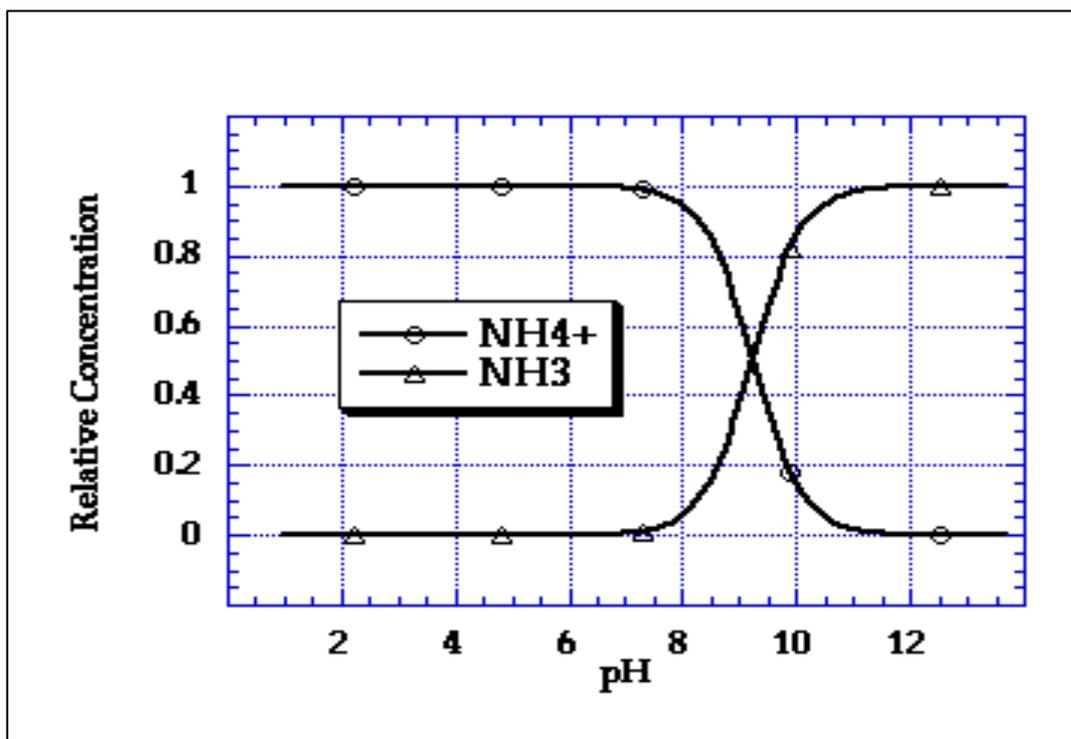


Figura 5.3: Influenza del pH sulla concentrazione di  $\text{NH}_3$  e  $\text{NH}_4^+$

La presenza di ammoniaca libera (FA) nel sistema, come riportato nelle sezioni precedenti, risulta essere necessaria in quanto questa agisce da soluzione tamponante nei confronti dei VFA, compensandone un loro eccessivo accumulo, e mantenendo il pH stabile. Contrariamente, un suo eccesso può inibire i batteri, sia acidogeni che metanigeni, in quanto questi ne sono altamente permeabili. Precisamente a partire da concentrazioni di FA di circa 3 mg/l si riscontra un alto rischio di inibizione del processo, e per concentrazioni di 0,5-0,6 g/l, questa riesce ad oltrepassare totalmente le membrane protettive dei microrganismi e a recare danni in essi, inibendo a sua volta l'intero processo.

Affinchè il processo di AD avvenga con elevate efficienze, la regolazione dell'apporto di nutrienti, in particolare l'azoto, risulta quindi essere un passaggio fondamentale.

### 5.2.6 Parametri di dimensionamento del digestore (HRT, SRT, ORL, CF):

Uno dei parametri che, oltre la temperatura, più influenza la produzione di biogas è il tempo di permanenza del substrato all'interno del digestore. Nello specifico, tempi lunghi di residenza risultano favorevoli al processo di metanogenesi e quindi al raggiungimento di rese maggiori di CH<sub>4</sub>.

Tale condizione determina però, al contempo, un netto incremento dei volumi dei reattori che può essere tradotto, a livello economico, come una crescita dei costi di installazione dell'impianto.

Nello specifico si distinguono due tipologie di tempi di residenza:

Il Tempo di Residenza Idraulica (HRT, Hydraulic Retention Time), ovvero il tempo che intercorre tra l'ingresso e l'uscita di una particella di fluido dal reattore; ed infine il Tempo di Residenza dei Solidi (SRT, Solid Retention Time) o dei fanghi (Sludge), indicato anche come "età del fango".

HRT può semplicemente essere calcolato, per via analitica, tramite il rapporto tra il volume del reattore (V) e la portata in ingresso (Q) come segue:

$$HRT = \frac{V}{Q} \quad [giorni]$$

Mentre SRT è definito come il rapporto tra la quantità totale di solidi volatili presenti nel reattore (V · X) e la porzione, di questi, allontanata nell'unità di tempo (W).

$$SRT = \frac{V \cdot X}{W} \quad [giorni]$$

Dove:

- V: Volume del reattore [m<sup>3</sup>];
- Q: Portata in ingresso [m<sup>3</sup>/giorno];
- X: Concentrazione di solidi volatili (VS) interni al reattore [kgVS/m<sup>3</sup>];
- W: Portata di sostanza volatile allontanata dal reattore [kg VS/giorno].

Spesso, nei processi di digestione anaerobica, HRT coincide con SRT, cosa che invece non accade negli impianti di trattamento delle acque reflue per via del ricircolo.

Oltre ai tempi di residenza, il carico organico volumetrico (ORL, Organic Loading Rate) e il carico del fango (CF) rappresentano i restanti parametri di dimensionamento del digestore indicativi del corretto funzionamento del processo di AD.

ORL viene definito come il rapporto tra la quantità di substrato in ingresso nell'unità di tempo ( $Q \cdot S$ ) e il volume del reattore ( $V$ ).

$$ORL = \frac{Q \cdot S}{V} \quad [KG_{substrato}/m^3_{reattore} \cdot giorno]$$

Mentre CF, parametro che trova però maggiore utilizzo nei processi aerobici, può essere definito come il rapporto tra la quantità di substrato in ingresso nell'unità di tempo ( $Q \cdot S$ ) e la quantità totale di microrganismi presenti nel reattore ( $V \cdot X$ ).

$$CF = \frac{Q \cdot S}{V \cdot X} \quad [KG_{substrato}/KgVS \cdot giorno]$$

### **5.3 I limiti della Digestione anaerobica monostadio in relazione ad una configurazione bistadio**

Come già riportato nelle sezioni precedenti, sulla base dei prodotti finali desiderati, il processo di AD può essere condotto secondo due modalità: AD a singolo stadio, grazie alla quale si ottiene CH<sub>4</sub> come prodotto finale predominante, insieme a CO<sub>2</sub> ed altri prodotti in tracce; e AD bi-stadio, da cui è possibile ottenere CH<sub>4</sub> e H<sub>2</sub> contemporaneamente come prodotti finali.

Le principali differenze tra le due configurazioni sono schematizzate in figura 5.4.

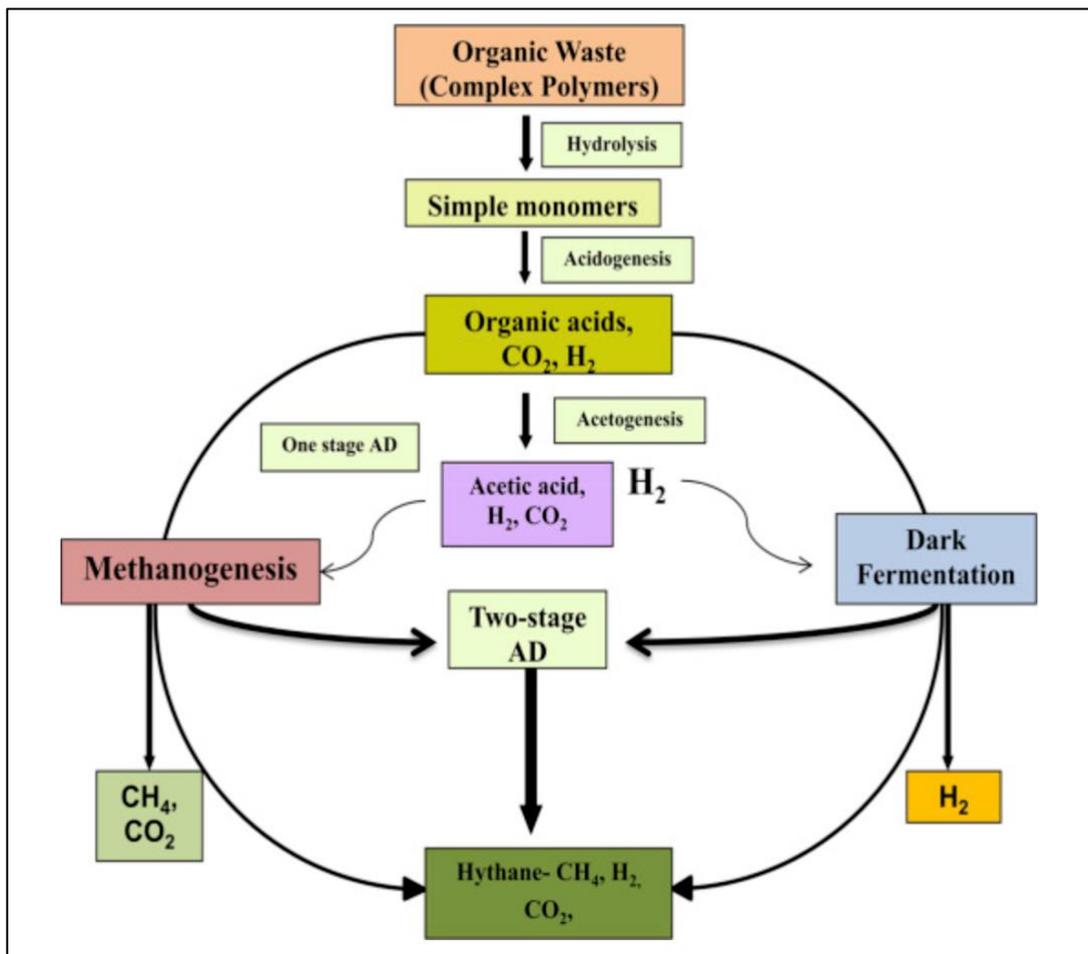


Figura 5.4: Schema semplificato di AD monostadio e AD bistadio (“M. Hans et.al; 2018”)

Come riportato nelle sezioni precedenti, nel processo di AD a singolo stadio tutte e quattro le fasi costitutive hanno luogo in un singolo reattore che, a fronte di una maggiore semplicità gestionale, consente però rese produttive inferiori rispetto all’ AD bistadio. Nello specifico il processo di AD monostadio porta ad una resa di circa il 60-65% di CH<sub>4</sub> come prodotto finale tra cui anche H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, ecc. in tracce. Questo risulta essere un processo naturale ed efficiente, tuttavia spesso associato ad un inconveniente legato alla formazione di acidi grassi volatili (VFA) come metaboliti inibitori durante le fasi di acidogenesi e acetogenesi che causano una eccessiva acidificazione del reattore.

Una eccessiva concentrazione di VFA e la loro conseguente dissociazione, come già visto nelle sezioni precedenti, porta ad una diminuzione del pH, provocando un’alta tossicità per i microrganismi e con conseguente riduzione della resa di CH<sub>4</sub>. I VFA dominanti nel processo risultano essere l’acido acetico (CH<sub>3</sub>COOH), l’acido butirrico

( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ ) e l'acido propionico ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ ), e le loro concentrazioni limite, tollerabili, sono rispettivamente: 2400 mg/L, 1800 mg/L e 900 mg/L (“M. Hans, et. al.; 2018”).

Oltre alla produzione di  $\text{CH}_4$ , il processo di AD monostadio fornisce un 30-40% di  $\text{CO}_2$  come prodotto finale costituente il biogas il cui rilascio in atmosfera, pur derivante da biomasse considerate fonti rinnovabili, avviene in modo incontrollato.

Oltre alla possibile produzione di bio-etano, l'AD a due stadi risulta essere vantaggiosa rispetto all'AD a stadio singolo grazie ai minori HRT, elevato recupero di energia, elevata rimozione di COD, rese più elevate di  $\text{CH}_4$  e riduzione del biossido di carbonio ( $\text{CO}_2$ ) nel biogas.

## CAPITOLO 6 - IL DIGESTATO

Uno dei prodotti finali del processo di digestione anaerobica, oltre il biogas, risulta essere il digestato, che trova il suo maggiore utilizzo come fertilizzante.

Il DM 25/02/2016 sulle politiche agricole alimentari e forestali, stabilisce le condizioni attraverso il quale il digestato possa essere considerato semplicemente un sottoprodotto, escludendolo dalla disciplina dei rifiuti.

- Viene prodotto da impianti di digestione anaerobica autorizzati ed alimentati con effluenti di allevamento, scarti vegetali e agroindustriali (art. 22);
- Vi è certezza riguardo un suo impiego agronomico;
- E' possibile un suo utilizzo diretto, senza cioè ulteriori trattamenti differenti da quelli di uso comune quali disidratazione, sedimentazione, chiarificazione, centrifugazione ed essiccazione, filtrazione, separazione solido liquido, strippaggio, nitrificazione denitrificazione, fitodepurazione;
- Soddisfa i requisiti di qualità indicate all'Allegato IX, nonché le norme igienico-sanitarie e di tutela ambientale.

La legislazione italiana ne vieta, però, l'uso agronomico quando questo deriva da colture ubicate in siti inquinati, disciplinando a sua volta divieti, modalità di stoccaggio nonché i monitoraggi necessari per la verifica delle concentrazioni di inquinanti nelle acque. I requisiti di qualità del digestato, relativi al suo utilizzo come fertilizzante, vengono definiti in base a caratteristiche essenziali come:

- contenuto di nutrienti (N, Na, K, ecc.);
- pH;
- Contenuto di sostanza secca (ST);
- Sostanza organica volatile (SV);
- Purezza, ovvero assenza di impurità inorganiche (plastica, pietre, vetro ecc.);
- Omogeneità della pezzatura (garantita dal mescolamento);
- Sicurezza per l'ambiente e per gli organismi viventi, ovvero assenza di contaminanti chimici e agenti patogeni;

In base agli effluenti utilizzati in ingresso, il digestato viene definito:

- agrozootecnico, prodotto cioè con materiale derivante da colture agrarie, da attività di allevamento e da materiale agricolo/forestale non destinato al consumo alimentare;
- agroindustriale, prodotto cioè da acque reflue, residui di attività agroalimentare, acque di vegetazione e sottoprodotti di origine animale.

## **6.1 Processi e usi del digestato**

Affinchè il digestato venga valorizzato per un suo successivo utilizzo, a causa del suo elevato contenuto di umidità, è necessario separare la frazione liquida da quella solida. Tale separazione rappresenta la tecnologia più semplice per concentrare la sostanza organica ed i nutrienti in una frazione più densa e soprattutto meno voluminosa, andando ad inficiare pesantemente sui costi di immagazzinamento e trasporto.

Inoltre, il digestato sottoposto a separazione solido-liquido, genera una frazione chiarificata contenente elevati livelli di azoto in forma ammoniacale che ne permettono un efficiente utilizzo sostitutivo del concime, limitando, a sua volta, le emissioni ammoniacali in atmosfera.

Tale separazione, in funzione della presenza di trattamenti aggiuntivi, su entrambe le frazioni, può essere eseguita tramite due tipologie di processi: Processi Parziali e completi.

### **6.1.1 Processi di separazione parziali**

Attraverso tali processi il prodotto finale viene ottenuto tramite semplici operazioni senza prevedere trattamenti aggiuntivi sulle due frazioni, sfruttando due possibili tipologie di macchinari:

- *Separatore a coclea*, vite a pressione dai costi di investimento e dai consumi energetici contenuti (circa 20.000 € per 500 KWel di biogas e 0,4-0,5 KWh/m<sup>3</sup> rispettivamente), rappresentata in modo semplificato in figura 6.1.

Tale macchinario presenta però delle difficoltà nel separare le particelle più fini dal digestato.

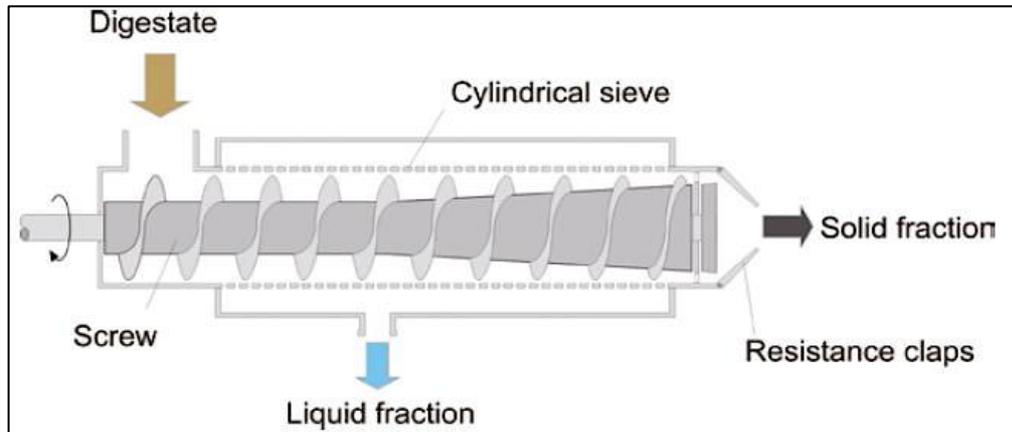


Figura 6.1: Separatore a vite, "Drosg et al., 2015"

- *Separatore a centrifuga*, utilizzato, invece, anche per la separazione di particelle più fini dal digestato. Tale macchinario, rappresentato in figura 6.2, richiede, contrariamente al separatore a vite, dei costi di investimento superiori associati ad elevati consumi energetici (3-5 KWh / m<sup>3</sup>).

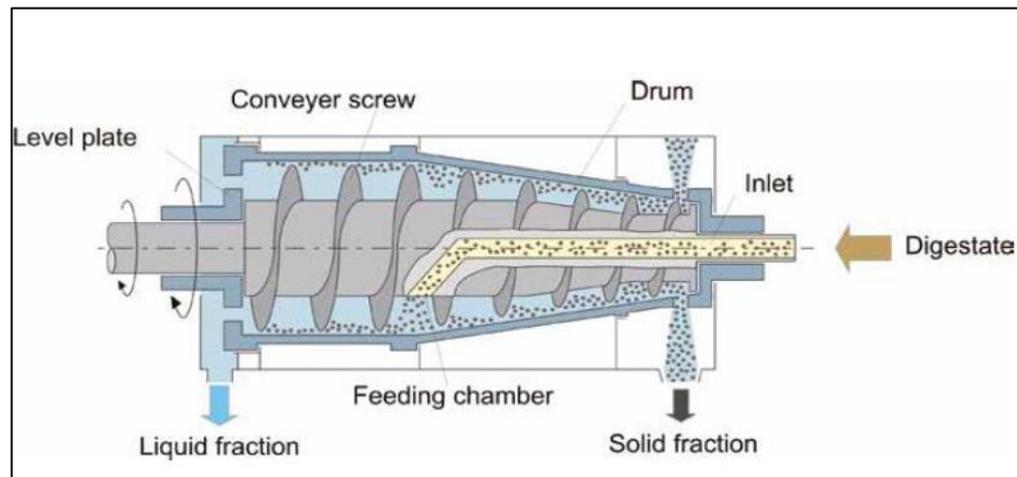


Figura 6.2: Separatore a centrifuga, "Drosg et al., 2015"

Una volta terminato il processo di separazione, molteplici vantaggi possono caratterizzare gli usi specifici delle due frazioni prese singolarmente.

Prima di tutto, l'uso, per scopi agricoli della frazione solida, risulterà vantaggioso in funzione della maggior semplicità di conservazione, e soprattutto per la notevole riduzione dei costi di trasporto, e di semplificazione di tale servizio, conseguenti alla riduzione del contenuto di acqua.

La frazione solida può, inoltre, essere utilizzata per scopi di valorizzazione termica nella produzione di pellet anche se tale utilizzo risulta essere tuttora associato a problemi legati ad elevati contenuti di azoto e ad eccessive emissioni di NOx.

Qualora la frazione solida del digestato, a seguito del processo di separazione, non presenti caratteristiche di stabilità (COD, Solidi Volatili, umidità ecc.) tali da poterne consentire un suo utilizzo come fertilizzante, possono essere previsti ulteriori trattamenti: il compostaggio e/o l'essiccamento.

Il *compostaggio* altro non è che un trattamento aerobico, in cui la sostanza organica residua della frazione solida di substrato viene ulteriormente degradata, tramite aerazione controllata (insufflaggio di bolle d'aria o rivoltamento meccanico), e convertita in un composto simile all'humus (complesso di sostanze organiche presenti nel suolo). Tale processo riesce ad assicurare una ulteriore riduzione del COD, di SV ed un corretto grado di umidità in uscita. Inoltre, il contenuto di frazione secca tende ad aumentare mentre il volume a diminuire, il che si traduce anche in un abbattimento dei costi relativi alle vasche di stoccaggio. Durante tale processo vengono rilasciati calore (raggiungendo temperature anche superiori ai 70 °C), acqua, CO<sub>2</sub> e composti odorosi.

L'*essiccamento* della frazione solida di digestato viene invece effettuato facendo scorrere il digestato attraverso specifici rulli di essiccazione. Tramite tale processo, la frazione solida perde per evaporazione quasi la totalità di acqua in esso contenuta, riducendo considerevolmente il proprio volume. Poiché i gas di scarico degli essiccatori contengono polveri, ammoniaca e altre sostanze volatili (ad esempio acidi volatili), al fine di ridurre le emissioni ed abbattere i principali elementi odorigeni, è necessario applicare opportuni sistemi di filtraggio. Di seguito in figura 6.3 – 6.4, vengono schematizzati i principi di funzionamento dell'essiccamento e di un nastro essiccatore.

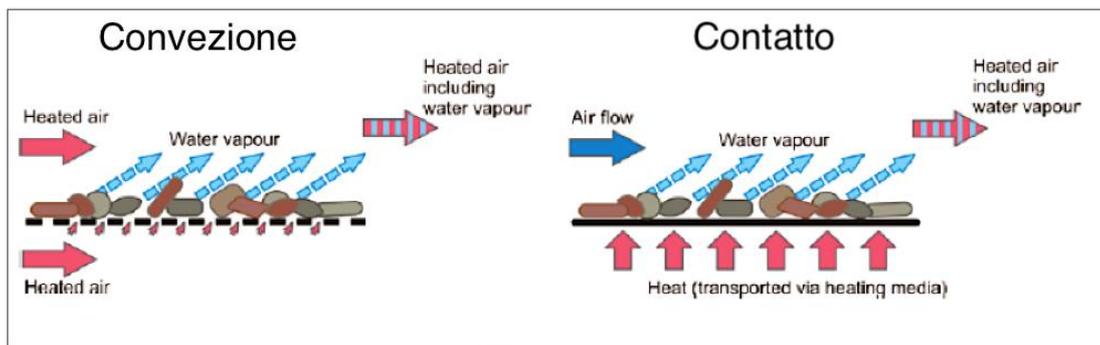


Figura 6.3: Essiccamento da convezione e da contatto, "Fuchs, Drosg; 2010"

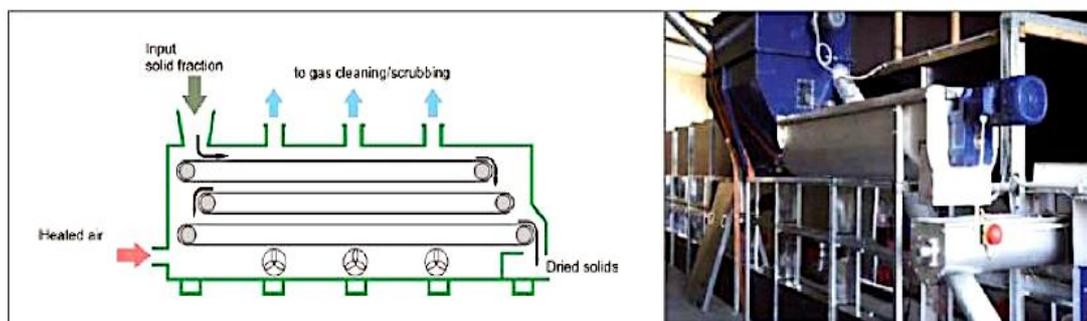


Figura 6.4: nastro essiccatore, "Fuchs, Drosg; 2010"

Per quanto riguarda, invece, l'utilizzo della frazione liquida del digestato, questa trova, entro certi limiti, applicazione nei processi di ricircolo dell'effluente tramite miscelazione con altri substrati di alimentazione organici per regolare le concentrazioni di sostanza secca, prima del suo ingresso nel digestore. In tal caso si eviterebbe un'ulteriore aggiunta di acqua che influenzerebbe di parecchio i volumi da gestire. D'uso comune risulta essere anche l'utilizzo della frazione liquida per regolare l'umidità della frazione solida quando sottoposta a compostaggio.

L'esecuzione di entrambe le pratiche richiedono però, tramite processi di tipo completo analizzati in seguito, una prima rimozione di  $\text{NH}_3$ .

Infine, la frazione liquida chiarificata contiene un basso tenore di solidi sospesi e conserva interessanti livelli di azoto (principalmente ammoniacale) ed altri fertilizzanti, tanto da suggerirne l'uso come fertilizzante agricolo.

Di seguito, in figura 6.5, è rappresentato uno schema riassuntivo sui principali utilizzi delle due frazioni di digestato.

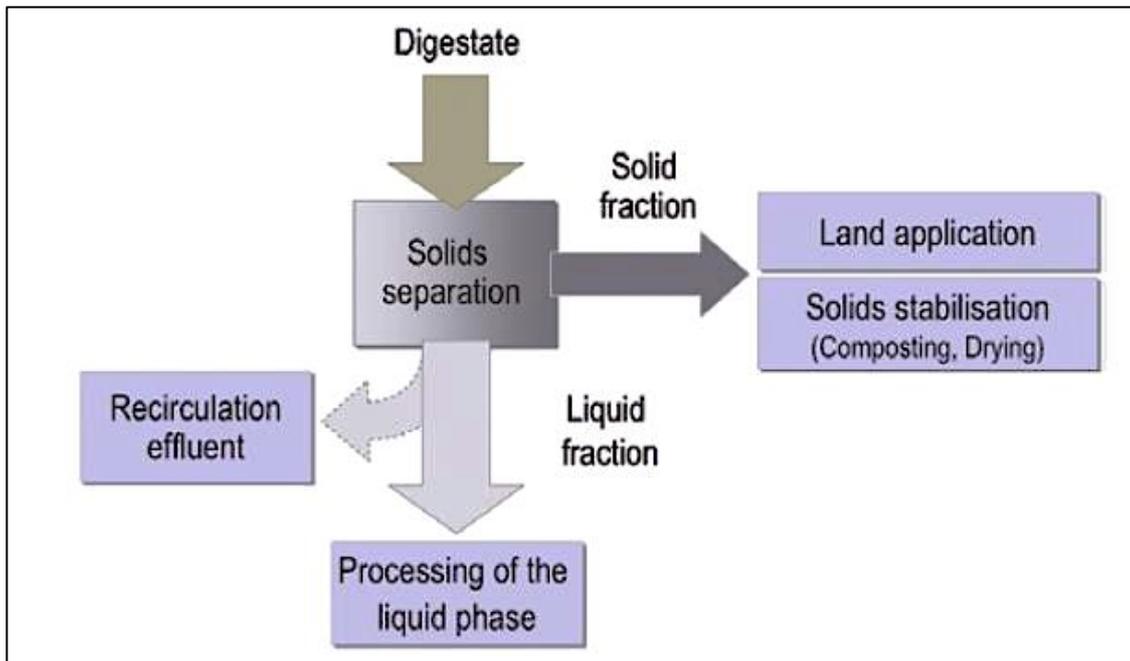


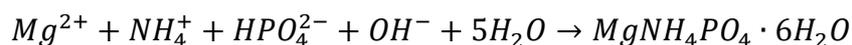
Figura 6.5: Schema riassuntivo sui vari utilizzi della frazione liquida e solida del digestato

### 6.1.2 Processi di separazione completi

Una volta terminata la fase di separazione delle due frazioni, tali processi prevedono ulteriori trattamenti finalizzati al recupero di azoto dal digestato (evitando nel contempo una sua dispersione in atmosfera), presente nei liquami grezzi principalmente sotto forma organica, infine mineralizzato, tramite processi biologici, in forma ammoniacale.

Tale recupero può essere effettuato secondo due principali modalità: Struvite precipitation, Ammonia stripping.

Il processo di *Struvite precipitation* prevede la cristallizzazione, e successiva separazione, dei sali di azoto dal digestato aggiungendo reattivi a base di magnesio e fosforo e facendo reagire questi (magnesio con ione idrogenofosfato  $\text{HPO}_4^{2-}$ ) con ione ammonio ( $\text{NH}_4^+$ ) presente in soluzione. Di seguito si riporta la reazione considerata.



Il prodotto della reazione risulta essere per l'appunto la struvite, definibile come Magnesio Ammonio Fosfato (MAP) esaidrato, molecola molto pregiata per il suo elevato potere fertilizzante, poco solubile in acqua, altamente solubile in soluzioni acide e insolubile in soluzioni basiche.

Al fine di permettere la precipitazione di MAP è necessario avere il seguente rapporto stechiometrico di Magnesio, Azoto e Fosforo: Mg : N : P = 1,3 : 1 : 0,9

Inoltre, data la forte dipendenza dalle condizioni operative del trattamento e l'elevata quantità di sostanze chimiche necessarie (spesso è necessario aumentare il contenuto di magnesio e fosforo solubili in soluzione) la precipitazione di struvite risulta essere un processo parecchio delicato e costoso. Questo può essere effettuato in appositi reattori, in modo continuo o discontinuo ed il precipitato sotto forma cristallina può facilmente essere raccolto come sedimento.

Essendo la struvite altamente insolubile in soluzioni basiche, un parametro importante che garantisce o meno l'idoneità di una precipitazione controllata risulta essere il pH. Per l'esattezza, valori di pH compresi tra 8,5-9 risultano essere ottimali per il processo e potrebbero essere ottenuti tramite aggiunta nei reattori di composti alcalini come calce, soda, idrato di magnesio ecc.

Il processo di *Ammonia stripping* prevede invece l'abbattimento di azoto dal digestato attraverso un processo di desorbimento chimico che porta alla formazione di una fase gassosa ricca di ammoniaca e alla successiva produzione di solfato di ammonio.

Tramite tale tecnica, basata sullo stripping a caldo di NH<sub>3</sub>, tramite aerazione continua del digestato (insufflazione di aria) si riesce a convertire lo ione ammonio in ammoniaca e ad ottenere un passaggio di quest'ultima dal digestato in fase acquosa, all'aria in fase gassosa.

La fase gassosa viene poi intercettata in una colonna di lavaggio (scrubber) che riesce a trattenere l'NH<sub>3</sub> contenuta e facendo reagire questa con acido solforico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) si riesce a produrre solfato di ammonio in forma di sale, dall'elevato valore di mercato (circa 100 €/ton), il cui uso principale è come fertilizzante per terreni alcalini.

La quantità di azoto ammoniacale potenzialmente estraibile dal digestato dipende soprattutto dal pH e dalla temperatura. Lo stripping di  $\text{NH}_3$  avviene a temperature di circa 60-70°C, sfruttando il calore residuo di un impianto di cogenerazione CHP connesso ai digestori; mentre la correzione del pH della fase liquida avviene tramite una prima fase di stripping di  $\text{CO}_2$  per insufflazione di aria che dirige questo verso valori di 10-10,5. Con questi valori di pH e temperatura, il processo può convergere verso efficienze dell'ordine del 90%.

In generale, più elevati sono i due parametri, maggiore sarà l'ammontare di  $\text{NH}_3$  libera ovvero la porzione trasferibile dal digestato all'aria e, di conseguenza maggiore sarà l'efficienza di rimozione dell'azoto dal digestato. Di seguito, in figura 6.6 è rappresentata la dipendenza del processo da tali parametri, mentre in figura 6.7 si mostra schematicamente un esempio di impianto di amonia stripping.

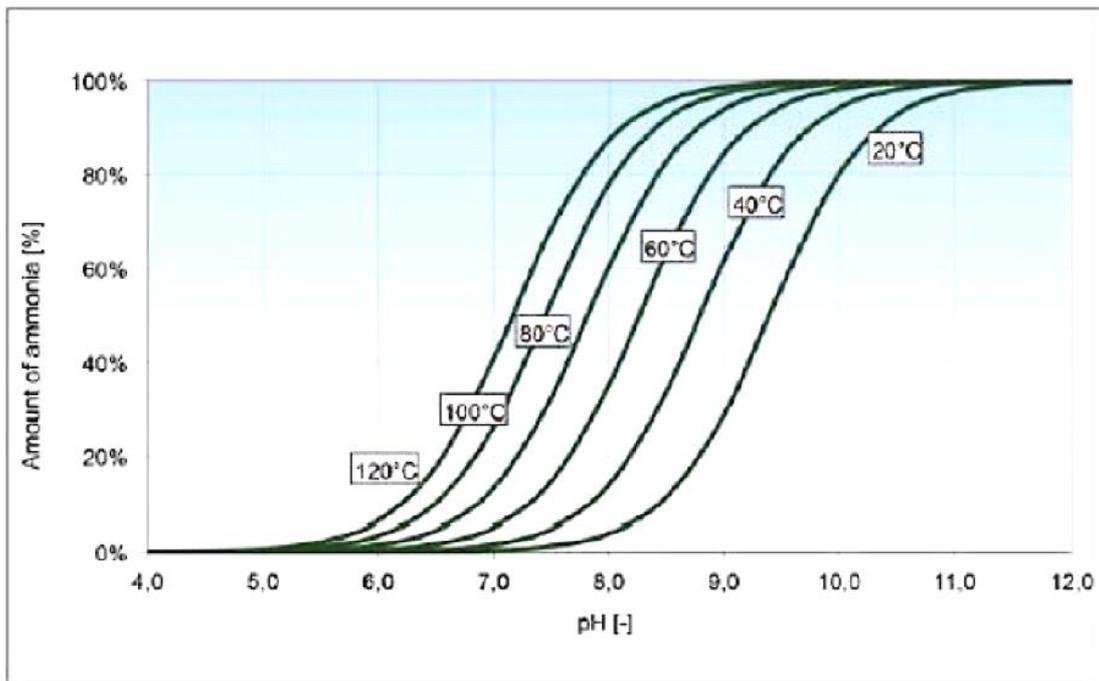


Figura 6.6: Dipendenza da pH e temperatura dell'ammoniaca in acqua "Fuchs and Drosig, 2010"

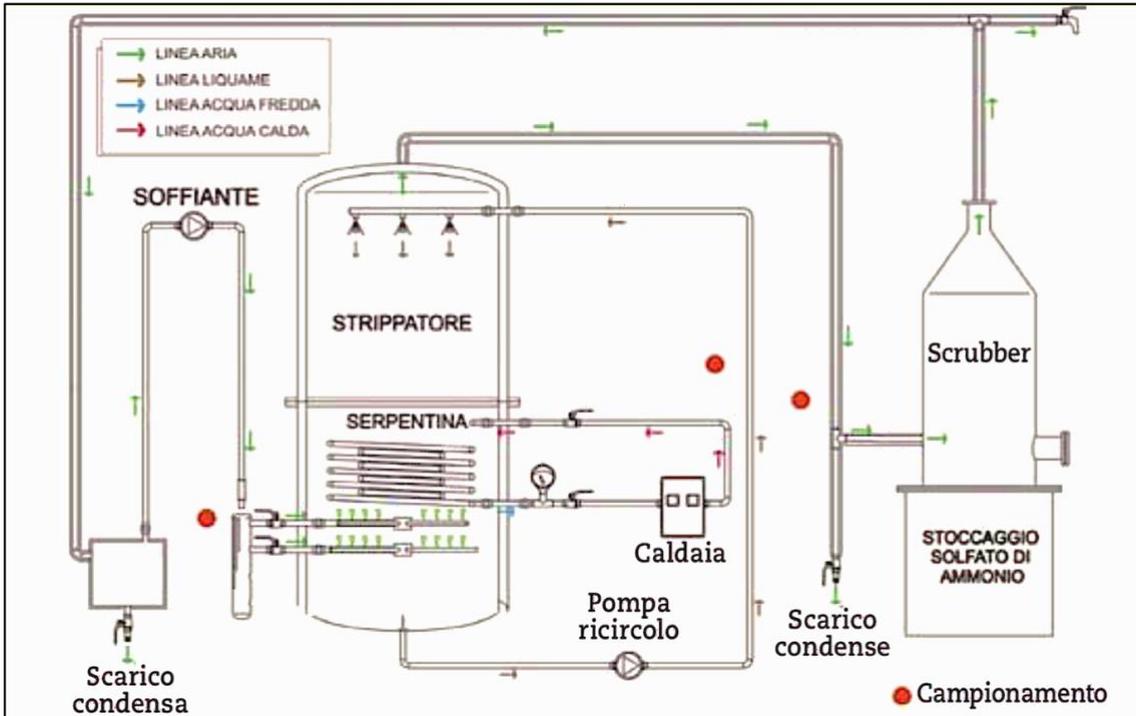


Figura 6.7: Impianto di Ammonio stripping con torre di lavaggio e strumentazione di controllo  
 ("www.crpa.it")

## CAPITOLO 7 - ANALISI SPERIMENTALI

L'analisi sperimentale riportata nel seguente elaborato è stata effettuata presso il laboratorio di chimica ambientale del Politecnico di Torino ed ha avuto come obiettivo principale la valutazione degli effetti indotti, in termini di biogas prodotto, al processo di digestione anaerobica attraverso un pretrattamento di tipo biologico sui fanghi primari generati dall'impianto di Castiglione Torinese. I pretrattamenti biologici, come già riportato nelle sezioni precedenti, denominati con TPAD, mirano a migliorare la fase di idrolisi del processo di AD sfruttando una tecnologia bi-stadio ovvero, facendo precedere al digestore principale un secondo digestore caratterizzato da tempi di ritenzione (HRT) inferiori e temperature di processo superiori.

Si sono quindi confrontati i risultati ottenuti (in termini di abbattimento della sostanza secca volatile, produzioni specifiche di metano (SMP) e bilancio energetico) relativi al processo di AD bi-stadio considerato nell'elaborato trattato con quelli relativi invece ad una classica AD mono-stadio mesofila tipica della gestione SMAT nell'impianto di Castiglione Torinese.

La sperimentazione ha avuto inizio nel mese di settembre del 2019 ed è terminata nel mese di dicembre dello stesso anno e nello specifico ha previsto l'esecuzione di un processo di AD bi-stadio, come pretrattamento biologico, tramite l'ausilio di due reattori pilota (figura 7.1), installati presso l'impianto di Castiglione Torinese, entrambi operanti in semi-continuo e completamente miscelati meccanicamente tramite agitatori ad elica azionati da un motore elettrico posto in testa ai reattori. Il primo reattore di pretrattamento, denominato come "reattore acido", opera in condizioni termofile ad una temperatura di 50 °C mentre, il secondo, denominato invece come "reattore metanigeno", in condizioni mesofile ad una temperatura di 38 °C.

Inoltre, le fasi di alimento e scarico vengono effettuate manualmente una volta al giorno eccetto il sabato e la domenica e, trattandosi di una configurazione bi-stadio, l'alimentazione del secondo reattore sarà rappresentata dal digestato del primo reattore del medesimo giorno.

Il monitoraggio del seguente processo di AD bi-stadio ha precisamente avuto inizio il 23/09/2019 e termina il 13/12/2019.



*Figura 7.1: I due reattori pilota utilizzati da SMAT*

Di seguito, in tabella 7.1 – 7.2 vengono rappresentate le caratteristiche del primo e del secondo reattore, rispettivamente.

*Tabella 7.1: Caratteristiche del primo reattore di pretrattamento.*

<b>Reattore I stadio</b>					
<b>Volume tot. [L]</b>	<b>Volume utile [L]</b>	<b>Volume spazio di testa [L]</b>	<b>HRT [giorni]</b>	<b>Volume fango immesso [L]</b>	<b>Volume digestato estratto [L]</b>
12	10	2	3 - 2	3,33 - 5	3,33 - 5

Si tenga presente che un HRT pari a 3 giorni ed un carico di fango primario t.q. immesso pari a 3,33 L caratterizzano il processo in un primo arco temporale compreso dal 23/09/2019 al 22/11/2019.

Tabella 7.2: Caratteristiche del secondo reattore pilota (“metanigeno”)

<b>Reattore II stadio</b>					
<b>Volume tot. [L]</b>	<b>Volume utile [L]</b>	<b>Volume spazio di testa [L]</b>	<b>HRT [giorni]</b>	<b>Volume fango immesso [L]</b>	<b>Volume digestato estratto [L]</b>
12	10	2	20	0,5	0,5

Le portate di alimentazione (Q) che caratterizzano giornalmente i due digestori sono state semplicemente valutate tramite la formula analitica inversa utilizzata per la determinazione dell’HRT, come segue:

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

Presso lo stabilimento vengono quindi prelevati giornalmente una serie di campioni relativi al fango primario tal quale e ai digestati prodotti dai due digestori sopra citati. Questi, una volta inseriti in appositi porta-campioni plastici e mantenuti ad una temperatura di 4°C in modo da impedire l’insorgere di possibili fenomeni degradativi che ne alterino le caratteristiche, vengono inviati presso il laboratorio di ingegneria ambientale del Politecnico di Torino e sottoposti ad analisi per la loro caratterizzazione chimico fisica.

Al fine di valutare gli effetti del TPAD sulle prestazioni della digestione, tale caratterizzazione ha previsto una approfondita analisi, sia in ingresso che in uscita dall’impianto di digestione, finalizzata alla valutazione dei seguenti parametri:

- Solidi totali (ST), solidi volatili (SV) e solidi non volatili (SNV);
- pH e determinazione del FOS/TAC;
- COD totale e COD solubile.

## **7.1 Metodo per la determinazione dei solidi totali (ST), dei solidi volatili (SV) e dei solidi non volatili (SNV):**

L'insieme di tutte le sostanze solide, disciolte e/o in sospensione, presenti nei fanghi di depurazione ne identificano il tenore di secco e vengono identificate come Solidi Totali (ST).

Possedendo un certo tenore di umidità, la determinazione di tale parametro avviene sottoponendo ad essiccamento, in accordo con gli standard APHA (*American Public Health Association*), i campioni di fango, immessi in appositi crogioli, all'interno di una stufa termostata a temperatura di 105 °C per un tempo necessario all'evaporazione del contenuto d'acqua e fino al raggiungimento di un peso costante del campione stesso (circa 12 ore).

Infine, tali campioni vengono quindi pesati mediante la bilancia analitica KERN (caratterizzata da sensibilità pari a  $10^{-5}$  g) e, sottraendo semplicemente ai valori forniti dalla bilancia il peso dei crogioli vuoti, si determina direttamente il peso dei solidi totali presenti nel fango. Prima della fase di pesatura, risulta necessario raffreddare i campioni, per circa due ore, in appositi essiccatori in vetro in modo da non esporli ad umidità.

Una volta determinato il contenuto di ST, i campioni essiccati vengono sottoposti a combustione all'interno di un forno a muffola ad una temperatura di 600°C, per una durata pari a 3 ore. Una volta estratti dal forno, a seguito di ulteriore raffreddamento, i campioni vengono nuovamente pesati, tramite medesima bilancia analitica utilizzata per la valutazione dei ST, e sottraendo ai valori forniti il peso dei crogioli vuoti si determina così il peso dei solidi non volatili (SNV) nel fango.

Essendo i solidi volatili (SV) quella frazione solida che, a seguito di una combustione a 600 °C, non permane sotto forma di cenere ma volatilizza, la sua determinazione si effettua tramite semplice differenza tra solidi totali e solidi non volatili valutati precedentemente. Maggiore sarà la biodegradabilità dei VS, maggiore sarà il loro contributo al processo in termini di rese di biogas e metano finali.

Di seguito, vengono mostrate le espressioni analitiche utilizzate per determinare le percentuali di ST, SNV ed SV presenti nei campioni di fango analizzati.

$$\% ST = \frac{P_{105^{\circ}C} - P_{crog.}}{P_{camp.} - P_{crog.}}$$

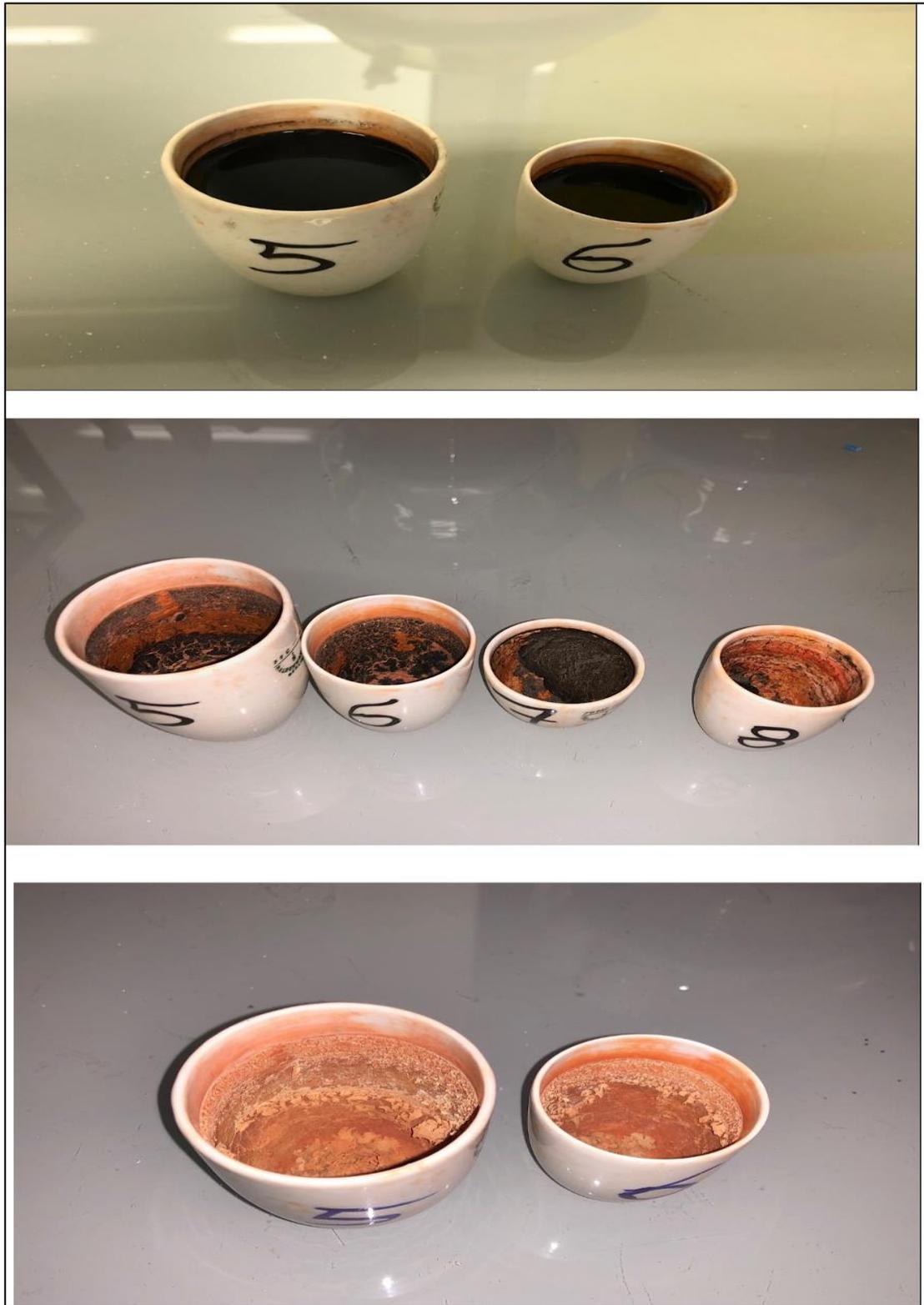
$$\% SNV = \frac{P_{600^{\circ}C} - P_{crog.}}{P_{camp.} - P_{crog.}}$$

$$\% SV = \frac{P_{105^{\circ}C} - P_{600^{\circ}C}}{P_{camp.} - P_{crog.}}$$

Dove:

- $P_{105^{\circ}C}$  = Peso del campione di fango a seguito dell'essicamento a  $105^{\circ}C$  [g];
- $P_{600^{\circ}C}$  = Peso del campione di fango a seguito dell'incenerimento a  $600^{\circ}C$  [g];
- $P_{camp.}$  = Peso del crogiolo con il campione di fango [g];
- $P_{crog.}$  = Peso del crogiolo vuoto [g].

Di seguito, figura 7.2 vengono rappresentati rispettivamente i crogioli contenenti i campioni di fango da sottoporre ad analisi, quelli in uscita dalla stufa termostata a  $105^{\circ}C$  relativi al calcolo dei ST e quelli in uscita dal forno a muffola a  $600^{\circ}C$  relativi al calcolo dei SNV. Infine in figura 7.3 si riporta la bilancia analitica utilizzata per le varie pesature.



*Figura 7.2: Crogioli contenenti i campioni di fango primario, rispettivamente, tal quale, in uscita dalla stufa a 105°C (ST) ed in uscita dal forno a muffola a 600°C (SNV)*



*Figura 7.3: Bilancia analitica KERN fornita dal Politecnico di Torino per effettuare le pesature*

### 7.1.1 Risultati ottenuti relativi alla determinazione di ST ed SV

Di seguito, in tabella 7.3 vengono riportati i risultati relativi alla determinazione dei ST e SV del fango primario tal quale sottoposto al TPAD considerato.

Tabella 7.3: Percentuali di ST, SV e SV/ST del fango primario tal quale, sottoposto al TPAD considerato ed in ingresso al reattore di I stadio

Data campionamento	Fango primario t.q.		
	ST [%]	SV [%]	SV/ST [%]
23/09/2019	2,16	1,7	79
01/10/2019	2,37	1,8	76,2
07/10/2019	3,64	2,86	78,6
14/10/2019	0,91	0,71	77,9
21/10/2019	3,79	2,88	76
28/10/2019	2,61	1,87	71,7
05/11/2019	1,6	1,01	63,3
12/11/2019	3,0	1,88	62,4
18/11/2019	1,11	0,82	73,7
25/11/2019	5,03	3,31	65,8
02/12/2019	4,13	3,02	73,1
09/12/2019	3,79	2,86	75,5

Infine, in figura 7.4 – 7.5 vengono riportati i rispettivi andamenti dei risultati ottenuti relativi altresì alla caratterizzazione dei digestati in uscita dal reattore di pretrattamento termofilo (I stadio) e da quello metanigeno mesofilo (II stadio) in modo da rendere osservabile l'effetto indotto dal processo di AD bi-stadio. Si tenga presente che, come riportato nella sezione precedente, il digestato risultante dal primo reattore coincide con l'alimento del secondo reattore.

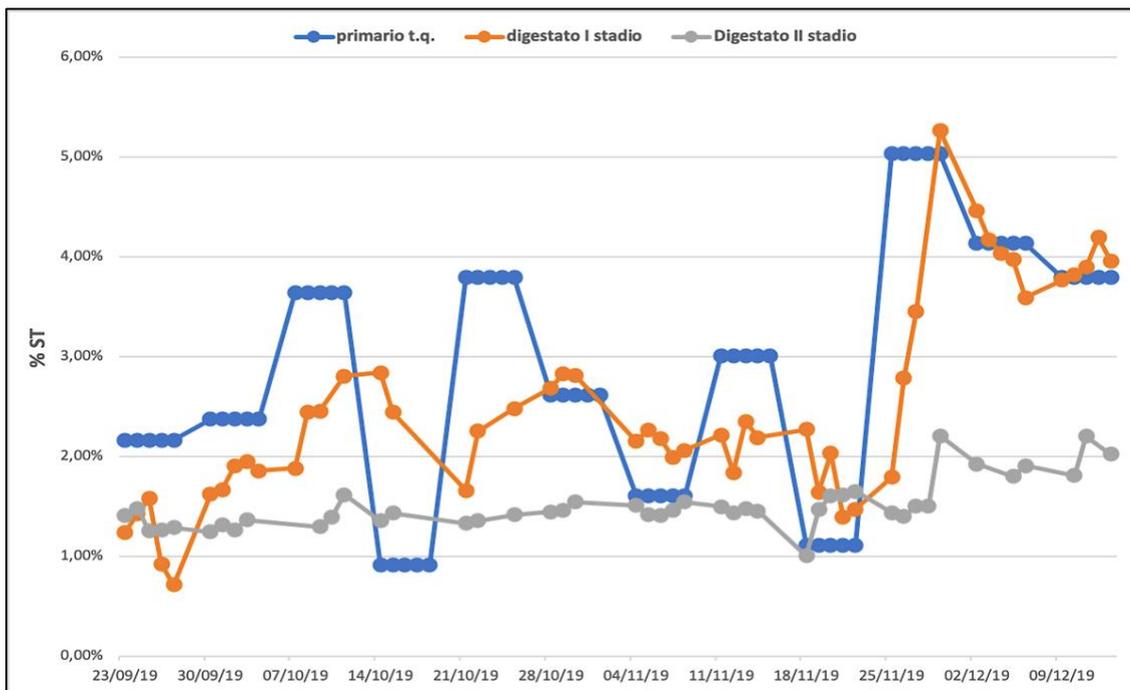


Figura 7.4: Andamento dei ST caratterizzanti il fango primario t.q. in ingresso ed i digestati di I e II stadio

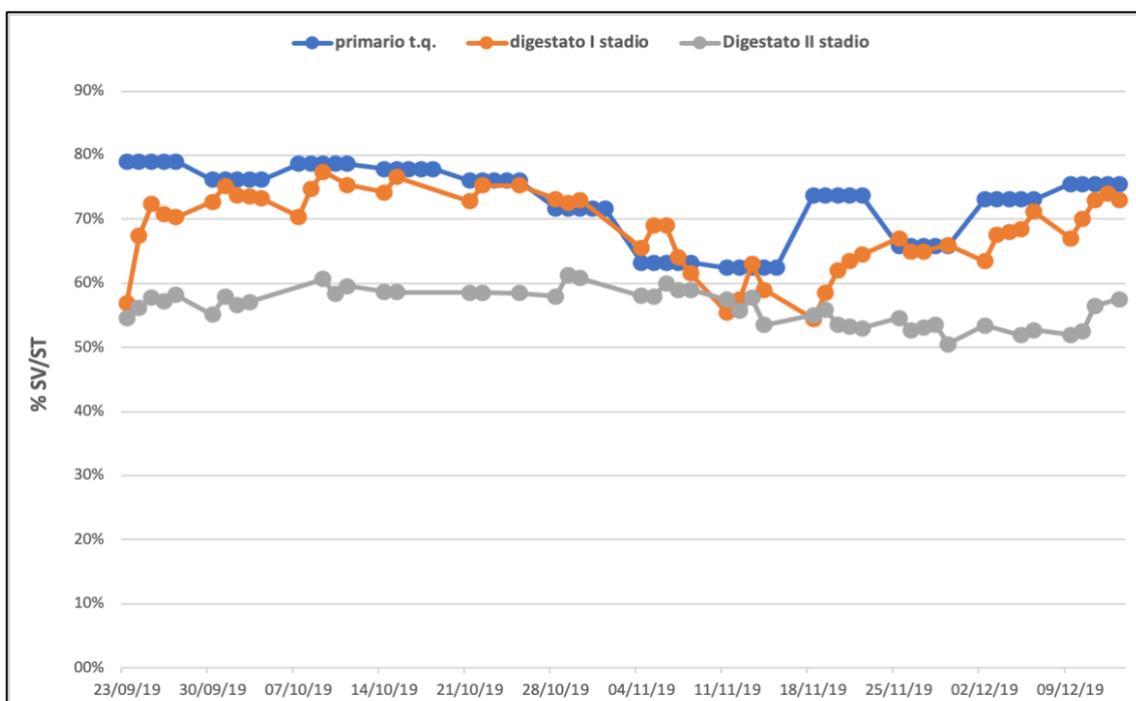


Figura 7.5: Andamento di SV/ST caratterizzante il fango primario t.q. in ingresso ed i digestati di I e II stadi

Dalle figure sopra riportate risulta evidente come entrambi i digestori di I e II stadio dell'impianto pilota apportino al fango primario abbattimenti della frazione solida organica via via crescenti. Inoltre, analizzando la quantità di SV alimentati giornalmente all'impianto e quella dei SV rinvenuta nel digestato finale di II stadio (figura 7.6) è altresì possibile determinare un valore medio di efficienza di abbattimento della sostanza secca volatile, parametro strettamente connesso alle rese di biogas potenzialmente raggiungibili dall'impianto. Nello specifico, un incremento della produzione specifica di metano (SMP) è sempre legato ad una maggiore efficienza di abbattimento dei SV.

In tal senso, in tabella 7.4 vengono riportate le quantità medie (g) dei SV registrate in alimentazione e nel digestato di II stadio.

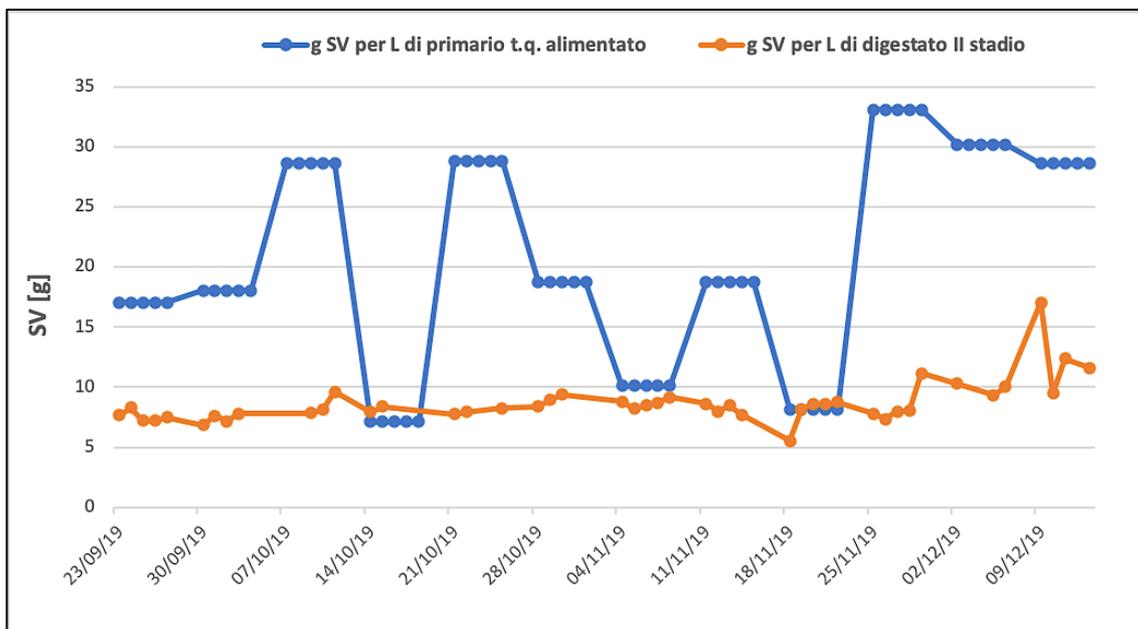


Figura 7.6: g di SV alimentati giornalmente per ogni L di fango primario t.q. e rinvenuti in ogni L di digestato di II stadio

Tabella 7.4: *Quantità medie di SV caratterizzanti il fango primario t.q. in alimentazione ed il digestato di II stadio*

SV medi primario t.q. [g/L]	SV medi digestato II stadio [g/L]
20,6	8,65

Analizzando i valori medi sopra riportati è possibile dedurre che, il pretrattamento biologico TPAD termofilo – mesofilo considerato apporti complessivamente ai fanghi primari un'efficienza di abbattimento media di ST e SV di circa il 46 e del 58 % rispettivamente. Di tali efficienze, circa il 12 % ed il 17,5 % rispettivamente di ST e SV vengono già raggiunte tramite il digestore di pretrattamento di I stadio.

## **7.2 Determinazione del pH e del FOS/TAC:**

Oltre alla valutazione dei Solidi Totali (ST), dei Solidi Volatili (SV), e dei Solidi Non Volatili (SNV) sono stati altresì effettuate delle analisi sull'acidità e alcalinità dei campioni di fango determinando, tramite la stessa strumentazione, i valori del pH e del FOS/TAC. Come già visto nel paragrafo “5.2.3 Ruolo del pH e dell'alcalinità”, con il parametro FOS/TAC, si intende il rapporto tra i VFA relativi alla fase acidogenica e la capacità tampone alcalina del substrato organico. La determinazione di tale parametro, seguendo quanto riportato dal metodo di titolazione di *Nordmann* (“W.Nordmann 1977”), prevede, inizialmente, la preparazione di una soluzione contenente 20 ml di sola frazione solubile di fango campionato e 20 mL di acqua ultra-pura. Per prelevare la frazione solubile dal fango, il campione viene inserito all'interno di una provetta plastica e centrifugato, tramite l'ausilio della centrifuga ALC PK110, a 4000 giri/min, per una durata di dieci minuti. Tale azione permette di separare, per l'appunto, la componente solubile del fango da quella corpuscolare che tende, a causa del proprio peso, a sedimentare sul fondo della provetta. Ultimata la fase di preparazione della soluzione, questa viene sottoposta a titolazione tramite una soluzione di acido solforico ( $H_2SO_4$ ) 0,05 M, con l'ausilio del titolatore automatico TitroLine 6000, pervenendo alla rappresentazione in monitor dei valori di pH e FOS/TAC.

Di seguito, in figura 7.7 – 7.8 vengono rappresentati la centrifuga utilizzata per prelevare la frazione solubile di fango, una provetta contenente il campione di fango a seguito della centrifugazione ed il titolatore automatico utilizzato per determinare il pH ed il FOS/TAC.



Figura 7.7: Centrifuga ALC PK110 fornita dal Politecnico di Torino e campione di fango post-centrifugazione

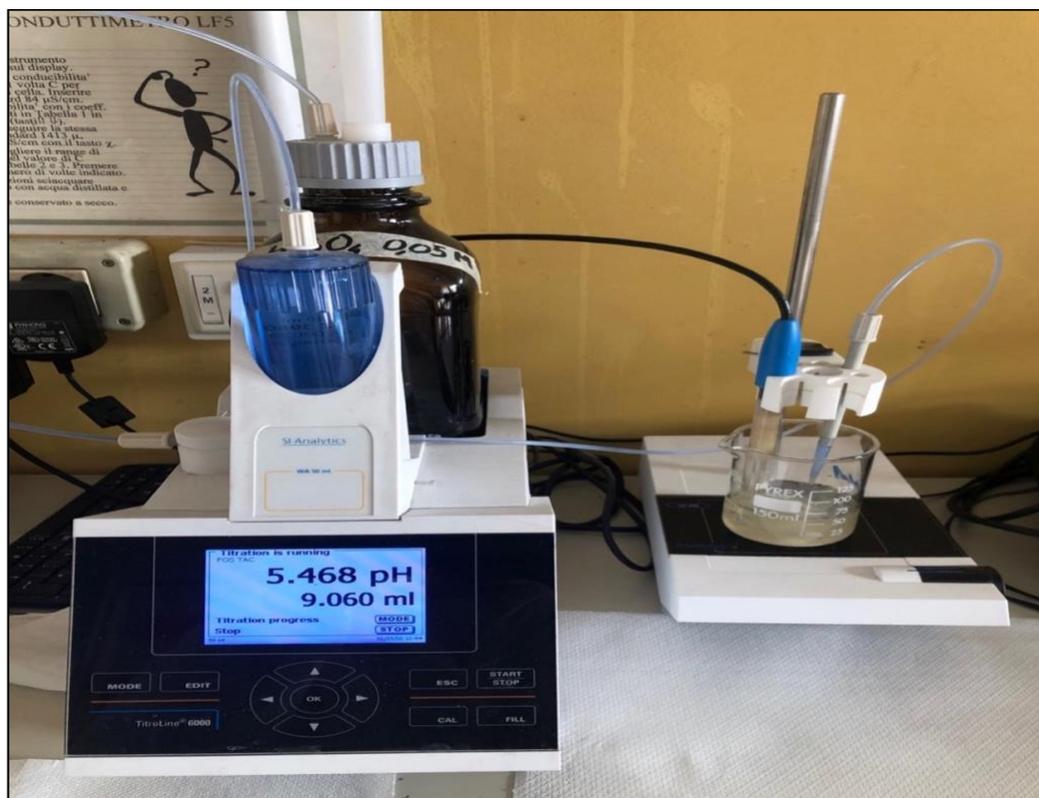


Figura 7.8: Titolatore automatico TitroLine 6000 fornito dal Politecnico di Torino per determinare il pH e il FOSTAC

Di seguito, in tabella 7.5 – 7.6 – 7.7 vengono rispettivamente indicati i valori ottenuti, tramite il titolatore TitroLine 6000, di pH e FOS/TAC, relativi ai fanghi in ingresso (primari t.q.) ed in uscita (fanghi 1° stadio) dal primo reattore acido, nonché quelli in ingresso (fango 1° stadio) ed in uscita (fango 2° stadio) dal secondo reattore metanigeno, dell’impianto di AD bi-stadio. Da notare che i risultati riportati considerano un arco temporale compreso tra il 05/11/2019 ed il 09/12/2019.

*Tabella 7.5: Valori di ph, TAC, FOS e FOS/TAC relativi al fango primario t.q. in entrata al digestore di primo stadio dell'impianto; determinati tramite la strumentazione TitroLine 6000.*

Fango primario t.q.				
Data campionamento	pH	TAC [mg/L]	FOS [mg/L]	$\frac{FOS}{TAC}$
05/11/2019	6,53	181,5	184,79	1,02
12/11/2019	5,49	137,5	188,94	1,37
18/11/2019	7,19	271,75	193,09	0,71
25/11/2019	5,396	290,75	1.689,58	5,81
02/12/2019	5,791	431,75	983,25	2,28
09/12/2019	5,303	266,5	2.073,04	7,78

*Tabella 7.6: Valori di ph, TAC, FOS e FOS/TAC relativi ai fanghi di 1° stadio in uscita dal primo digestore acido dell'impianto; determinati tramite la strumentazione TitroLine 6000.*

Digestato 1° stadio				
Data campionamento	pH	TAC [mg/L]	FOS [mg/L]	$\frac{FOS}{TAC}$
05/11/2019	7,31	428,25	758,32	1,77
12/11/2019	7,115	440,75	533,39	1,21
18/11/2019	6,013	610	1.682,11	2,76
25/11/2019	7,058	890	985,75	1,11
02/12/2019	6,378	1.096,75	3.484,87	3,18
09/12/2019	6,063	1.058,5	3.757,11	3,55

Tabella 7.7: Valori di pH, TAC, FOS e FOS/TAC relativi ai fanghi di 2° stadio in uscita dal secondo digestore metanigeno dell'impianto; determinati tramite la strumentazione TitroLine 6000.

Data campionamento	Digestato 2° stadio			
	pH	TAC [mg/L]	FOS [mg/L]	$\frac{FOS}{TAC}$
05/11/2019	8,185	1157,25	61,95	0,05
12/11/2019	8,265	1125,5	48,65	0,04
18/11/2019	7,714	2197,75	207,2	0,09
25/11/2019	7,724	2162,75	175,66	0,08
02/12/2019	7,197	2295,5	283,76	0,1
09/12/2019	7,209	2538,75	331,7	0,13

Infine, in figura 7.9 – 7.10 vengono diagrammati gli andamenti dei valori di pH e FOS/TAC relativi alle tre tipologie di fanghi considerati (primario t.q., di 1° stadio e di 2° stadio).

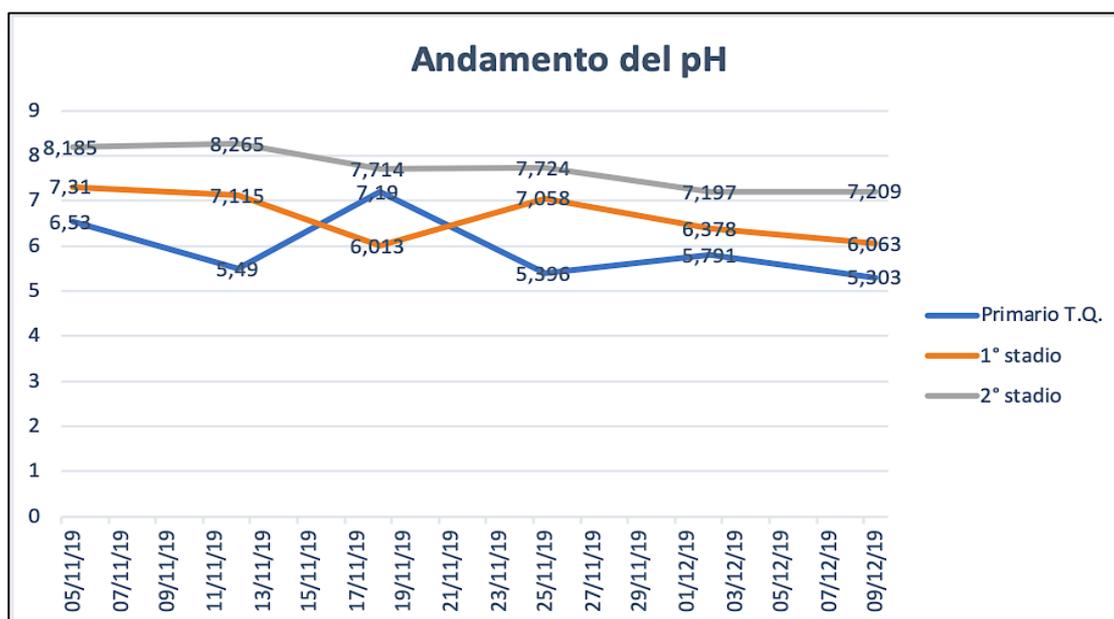


Figura 7.9: Andamento del pH caratterizzante i fanghi primari T.Q., di 1° stadio e di 2° stadio

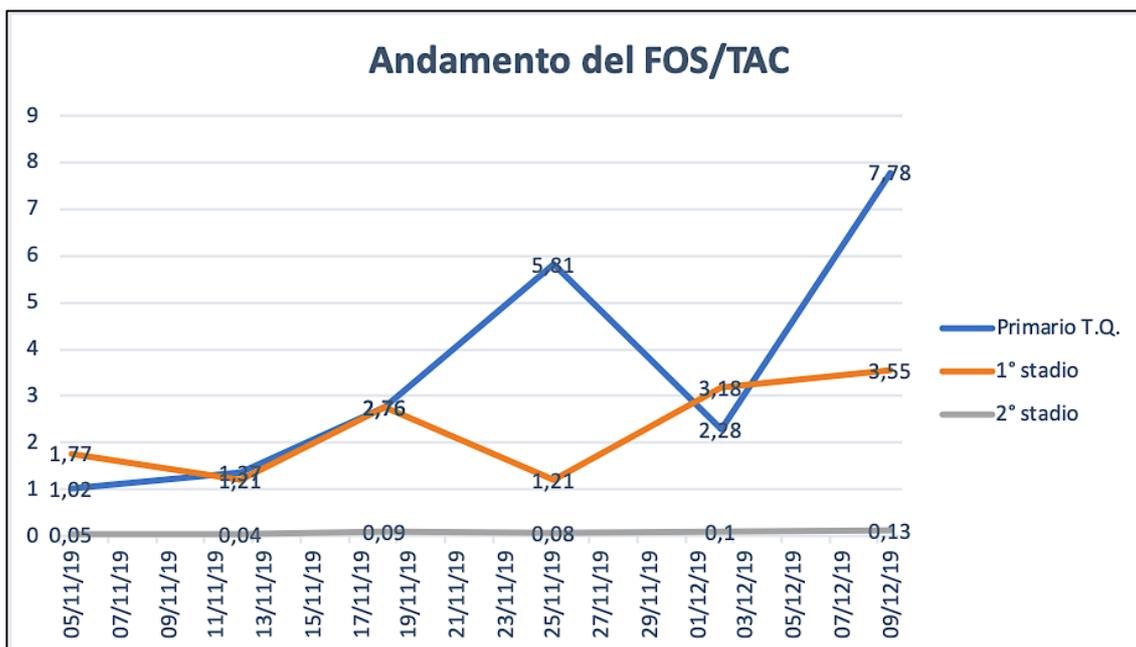


Figura 7.10: Andamento del FOS/TAC caratterizzante i fanghi primari T.Q., di 1° stadio e di 2° stadio

Dai valori mostrati in tabella si può osservare una crescita del parametro FOS, espresso in mg di  $\text{CH}_3\text{COOH}$  su L di fango, relativo alla concentrazione di Acidi Grassi Volatili (VFA). Questo passa infatti da un valore medio di circa 885 mg/L, caratteristico dei fanghi primari tal quali, ad a valore di circa 1867 mg/L relativo ai fanghi in uscita dal digestore acido di I stadio dell'impianto di AD.

La crescita della concentrazione di VFA, in termini di FOS, è altresì abbinata ad una crescita del TAC, espresso in mg di  $\text{CaCO}_3$  su L di fango, relativo alla presenza di specie alcaline. Tale parametro passa infatti da un valore medio di circa 262 mg/L, caratteristico dei fanghi primari tal quali, ad un valore di circa 754 mg/L relativo ai fanghi di 1° stadio in uscita dal primo reattore.

### 7.3 Determinazione del COD totale (tCOD) e solubile (sCOD) e calcolo del Disintegration Rate (DR)

Come già riportato nel paragrafo “5.2.4 Chemical Oxygen Demand (COD)”, la valutazione del COD, (Domanda Chimica di Ossigeno), permette di quantificare implicitamente la frazione di sostanza organica presente nel fango analizzato e trattato

tramite l'AD bistadio suscettibile all'ossidazione chimica ed altresì la quantità di ossigeno equivalente utile ad ossidare totalmente tale frazione organica.

Prima di effettuare l'analisi del COD vera e propria, il campione di fango, inserito all'interno di un porta-campione plastico, viene centrifugato a 10000 giri/min per dieci minuti., in modo da separare la frazione solubile da quella particolata, così come effettuato nell'analisi del FOS/TAC. La frazione solubile, così ottenuta, viene poi asportata e sottoposta a filtraggio a 0,45 µm, tramite l'ausilio di 3 tipologie di filtro a diametri via via minori (1,2 µm, 0,8 µm ed infine 0,45 µm).

Infine, il campione così ottenuto viene inserito all'interno di apposite provette con l'aggiunta di acido solforico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), reagente in grado di bloccare l'avanzamento di fenomeni degradativi che andrebbero a compromettere le analisi.

Una volta terminata l'analisi del tCOD e del sCOD è possibile proseguire con la determinazione del grado di disintegrazione cellulare (DR, Disintegration Rate).

Tale parametro riesce fornire un'indicazione riguardo l'efficacia della lisi cellulare apportata dal trattamento TPAD termofilo – mesofilo sui fanghi primari ed è quindi strettamente connesso alle rese raggiungibili dal processo in termini di biogas prodotto.

Nello specifico, tale parametro quantifica l'incremento di sCOD, relativo cioè alla frazione di COD totale del fango a seguito del filtraggio a 0,45 µm, e di conseguenza l'incremento apportato dal pretrattamento di sostanza organica realmente disponibile alla degradazione anaerobica.

Di seguito, viene mostrata l'equazione analitica utilizzate per la determinazione del DR ("B.Ruffino et al., 2019"):

$$DR = \frac{COD_{liberato}}{COD_{potenz. liberabile}} = \frac{COD_{finale} - COD_{iniziale}}{COD_{tot.} - COD_{iniziale}}$$

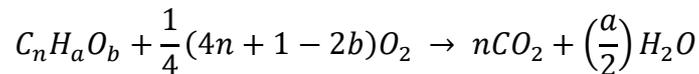
Dove:

- COD<sub>finale</sub> = COD relativo al sCOD del campione di fango in uscita dal primo digestore acido;

- COD<sub>iniziale</sub> = COD relativo al sCOD del campione di fango in entrata al primo digestore acido;
- COD<sub>tot.</sub> = COD totale del campione di fango.

In funzione dei differenti composti chimici considerati, Il COD di un generico composto può variare di parecchio. In generale, al variare del numero di ossidazione posseduto dal carbonio, da -4 (stato più ridotto, caratteristico del CH<sub>4</sub>) a +4 (stato più ossidato, caratteristico della CO<sub>2</sub>). Minore sarà lo stato di ossidazione del carbonio del composto considerato, maggiore sarà l'ossigeno che può essere legato dal composto e di conseguenza maggiore sarà il valore del COD.

Il COD totale (tCOD) di un generico composto organico  $C_nH_aO_b$  può essere calcolato, per bilancio stechiometrico, sulla base della reazione di ossidazione chimica (“Jules B. van Lier, et al., 2008”):



L'equazione mostra come 1 mole di un generico composto organico richiede  $\frac{1}{4}(4n + 1 - 2b)$  moli di O<sub>2</sub> oppure  $8(4n + a - 2b)$  gO<sub>2</sub>.

La Domanda Chimica di Ossigeno (COD) del generico composto organico può quindi essere espressa come (“Jules B. van Lier, et al., 2008”):

$$COD_{tot.} = \frac{8(4n+a-2b)}{(12n+a+16b)} \quad \text{espresso in termini di } \left(\frac{gCOD}{gC_nH_aO_b}\right)$$

Nel caso di composti contenenti azoto (proteine e aminoacidi), tipici dei fanghi di supero oggetto di studio, l'equazione da considerare risulta essere la seguente (“Jules B. van Lier, et al., 2008”):

$$COD_{tot.} = \frac{8(4n+a-2b-3d)}{(12n+a+16b+14d)} \quad \text{espresso in termini di } \left(\frac{gCOD}{gC_nH_aO_bN_d}\right)$$

Grazie all'analisi elementare (CHNS) dei fanghi primari fornita da SMAT, si è potuto procedere al calcolo dei rapporti ponderali in moli per ciascun elemento caratterizzante la frazione di SV del fango primario campionato. Infine, dividendo il numero di moli di ciascun elemento per il minor valore osservato, si perviene alla determinazione dei coefficienti stechiometrici sopra enunciati (n, a, b e d) necessari per il calcolo del COD totale.

Di seguito, in tabella 7.8 si riportano i risultati ottenuti relativi al tCOD dei fanghi primari utilizzati nelle analisi, a seguito dell'analisi elementare fornita da SMAT.

*Tabella 7.8: COD totale relativo ai fanghi primari, derivato dall'analisi CHNS fornita da SMAT*

<b>Fanghi primari SMAT</b>					
<b>SV</b>	<b>C</b>	<b>H</b>	<b>O</b>	<b>N</b>	<b>tCOD</b>
<b>[%]</b>	<b>[%]</b>	<b>[%]</b>	<b>[%]</b>	<b>[%]</b>	<b>[gCOD/gCnHaObNd]</b>
75,06	55,53	7,97	29,88	6,08	<b>1,72</b>
	<b>n</b>	<b>a</b>	<b>b</b>	<b>d</b>	
	10,64	18,34	4,29	1	

Si tenga presente che, per il calcolo del COD tot., le percentuali degli elementi riportati in tabella fanno riferimento ad una media di tre campionamenti differenti effettuati da SMAT e che, in tale analisi, è stato trascurato il contenuto di zolfo. Questo in quanto dall'analisi CHNS fornita da SMAT, risulta evidente come lo zolfo sia presente in percentuali altamente inferiori rispetto agli altri elementi (%S media = 0,53). Data la dipendenza del valore di tCOD dalla percentuale di solidi volatili SV presente nel fango, tale valore viene poi moltiplicato per la concentrazione (g/L fango) dei Solidi Volatili (SV) del fango campionato.

Di seguito, i risultati ottenuti del tCOD (in mg/L), in funzione del contenuto di SV, sono mostrati in tabella 7.9 ed oscillano all'incirca tra un valore di 14.100 mg/L e di 57.100 mg/L.

Tabella 7.9: Valori del COD totale in mg/L.

<b>Fanghi primari Tal Quali</b>		
<b>Data campionamento</b>	<b>SV [g/L]</b>	<b>tCOD [mg/L]</b>
18/11/2919	8,2	14.142
22/11/2919		
25/11/2919	33,1	57.085,8
26/11/2919		
27/11/2919		
29/11/2919		
02/12/2919	30,2	52.084,4
03/12/2919		
05/12/2919		
06/12/2919		
09/12/2919	28,6	49.325
10/12/2919		
11/12/2919		

Successivamente per il calcolo del Disintegration Rate (DR), si prosegue determinando il valore del COD solubile (sCOD), ovvero il COD che fa riferimento alla frazione di fango filtrata a 0,45  $\mu\text{m}$ , tramite l'analisi effettuata in laboratorio, descritta nella sezione precedente. Tale analisi è stata condotta, in modo analogo alle analisi dei solidi, sia sul fango in ingresso (fango primario t.q) che in uscita (fango 1° stadio) dal primo reattore dell'impianto di AD bi-stadio al fine di valutare l'efficienza della digestione acida, in termini di incremento di concentrazione della sostanza organica a seguito della disintegrazione cellulare.

Si tenga presente che, per il calcolo del DR, si è fatto riferimento ad un unico valore di sCOD del fango primario t.q. pari a 709,5 mg/L, ottenuto tramite media aritmetica di due letture effettuate in data 18/11/2019 mentre, come valori di sCOD del fango di 1° stadio,

si è considerato un range temporale che, come mostrato in figura 7.11, a partire dalla misura del 27/11/2019 (evidenziata in rosso) sembra prossimo a stazionarietà.

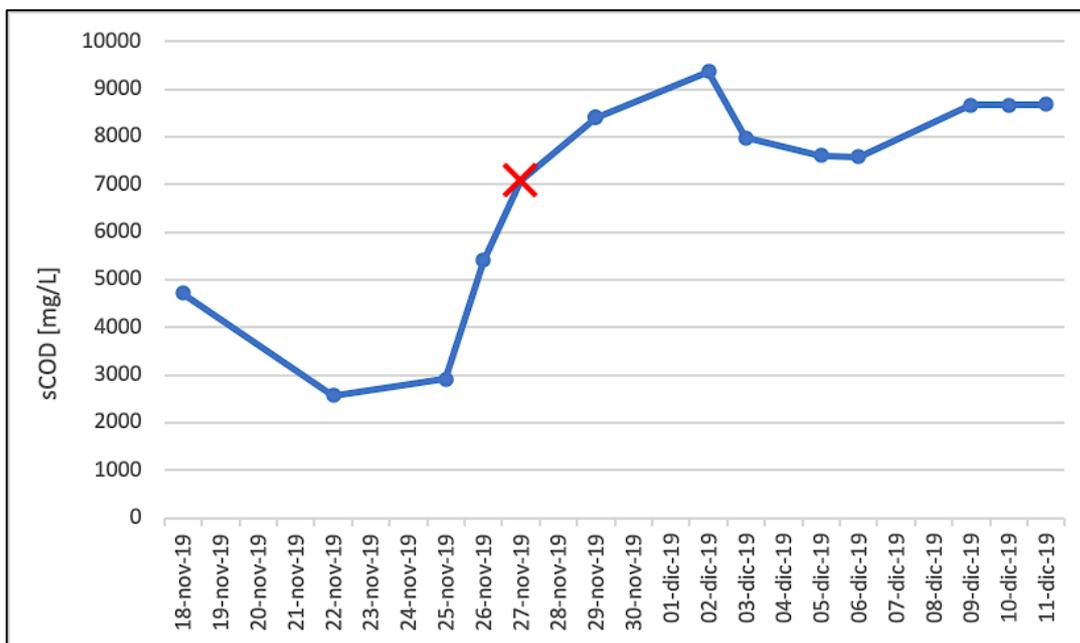


Figura 7.11: Valori sCOD a seguito del pretrattamento acido (fango 1° stadio), dal 18/11/2019 al 11/12/2019

In Tabella 7.10 vengono quindi mostrati i risultati dei valori di sCOD in mg/L, del fango di 1° stadio in uscita dal primo digestore, dal 27/11/2019 al 11/12/2019.

Tabella 7.10: Valori di sCOD del fango in uscita dal primo reattore acido (di 1° stadio).

Data di misurazione	sCOD [mg/L]
18/11/2019	4.723
22/11/2019	2.577
25/11/2019	2.913
26/11/2019	5.403
27/11/2019	7.072
29/11/2019	8.392
02/12/2019	9.376
03/12/2019	7.982

Data di misurazione	sCOD [mg/L]
05/12/2919	7.604
06/12/2919	7.586
09/12/2919	8.671
10/12/2919	8.662
11/12/2919	8.676

I risultati ottenuti del Disintegratrion Rate (DR), a seguito del pretrattamento termofilo biologico nel primo reattore dell'impianto pilota, sono infine diagrammati in figura 7.12.

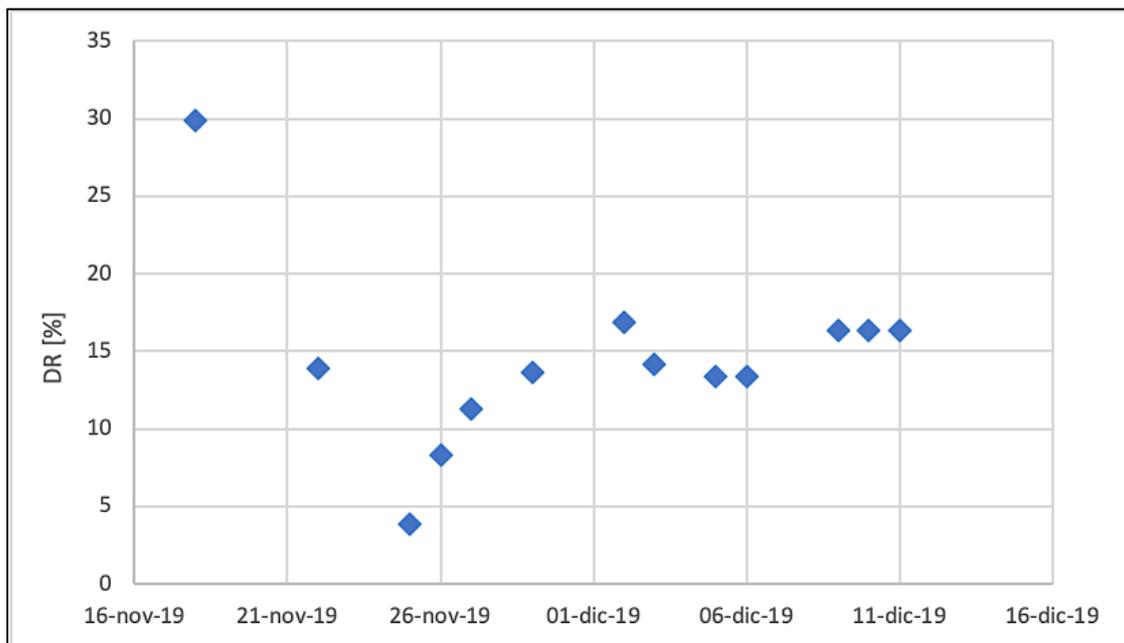


Figura 7.12: andamento del DR del in uscita dal primo reattore acido dal 18/09/19 al 11/12/19

#### 7.4 Analisi sulla produzione di biogas a seguito della digestione anaerobica bi-stadio.

Come già riportato nelle sezioni precedenti, l'obiettivo principale della seguente tesi è quello di valutare l'effetto del pretrattamento biologico sull'intera produzione di biogas raggiungibile dai fanghi di depurazione primari. E' stata quindi effettuata una analisi

sperimentale che prevede quindi il monitoraggio giornaliero del volume di biogas, prodotto dal processo, ai fini di una successiva valutazione in termini di produzione specifica nonché di un confronto diretto con i valori ottenuti da una classica AD monostadio mesofila. La sperimentazione ha quindi permesso di valutare le produzioni giornaliere di biogas e metano durante l'arco temporale compreso dal 23/09/2019 al 13/12/2019.

Il biogas generato dal processo viene accumulato su appositi sacchetti in Tedlar da 5 L opportunamente collegati ai reattori considerati. Si tenga presente che, in modo da non alterare la validità dei risultati, è stato necessario normalizzare i valori del volume di biogas giornalieri ottenuti in relazione alla temperatura presente durante le misurazioni, tramite la seguente formula:

$$V_{normaliz.} = V_{lettura} \left( \frac{273,15}{273,15 + T_{misurata}} \right)$$

Dove:

- $V_{normaliz.}$  = Volume normalizzato di biogas;
- $V_{lettura}$  = Volume di biogas misurato;
- $T_{misurata}$  = Temperatura in °C misurata.

Successivamente è stata effettuata una analisi di caratterizzazione della composizione del biogas generato dal processo, in termini di metano (CH<sub>4</sub>), anidride carbonica (CO<sub>2</sub>), ossigeno (O<sub>2</sub>) e balance (insieme di ulteriori gas presenti in minor quantità). Tale analisi, riportata in figura 7.13, è stata effettuata tramite l'analizzatore portatile Biogas Analyser Geotechnical Instrument.



Figura 7.13: Composizione media del biogas prodotto

Infine, in figura 7.14 – 7.15 si diagrammano, rispettivamente, i valori relativi alle produzioni globali (I stadio + II stadio) giornaliere di biogas (GP) e metano (MP) in Nm<sup>3</sup> dal 07/10/2019 al 13/12/2019, mentre in tabella 7.11 si riportano, in tal senso, i valori medi ottenuti singolarmente nei due digestori del processo di AD bistadio.

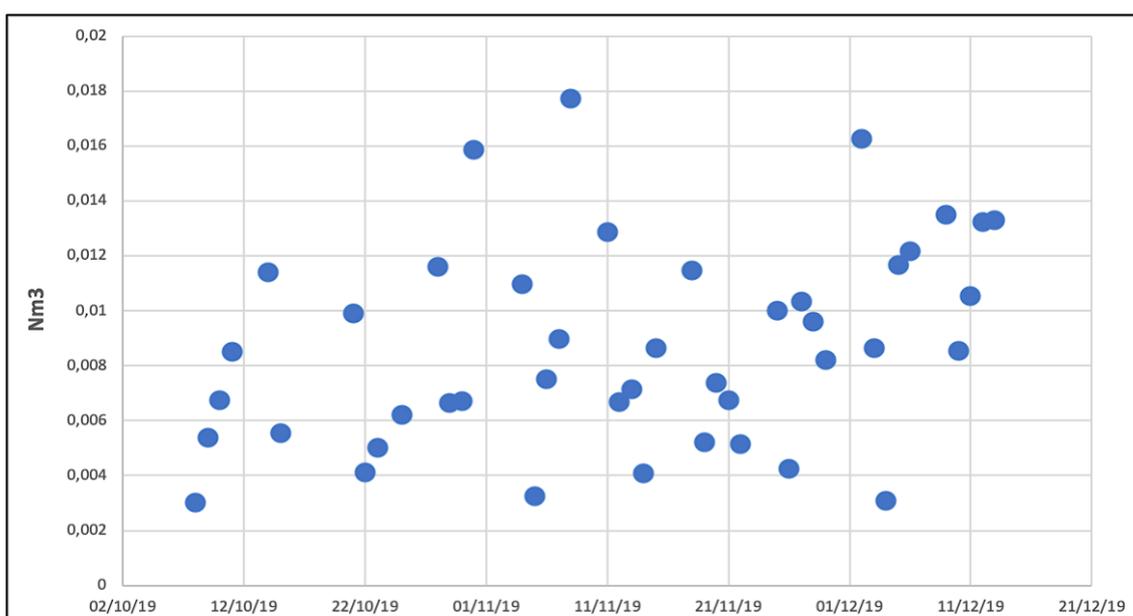


Figura 7.14: Produzione complessiva di biogas registrata dal processo di AD bistadio

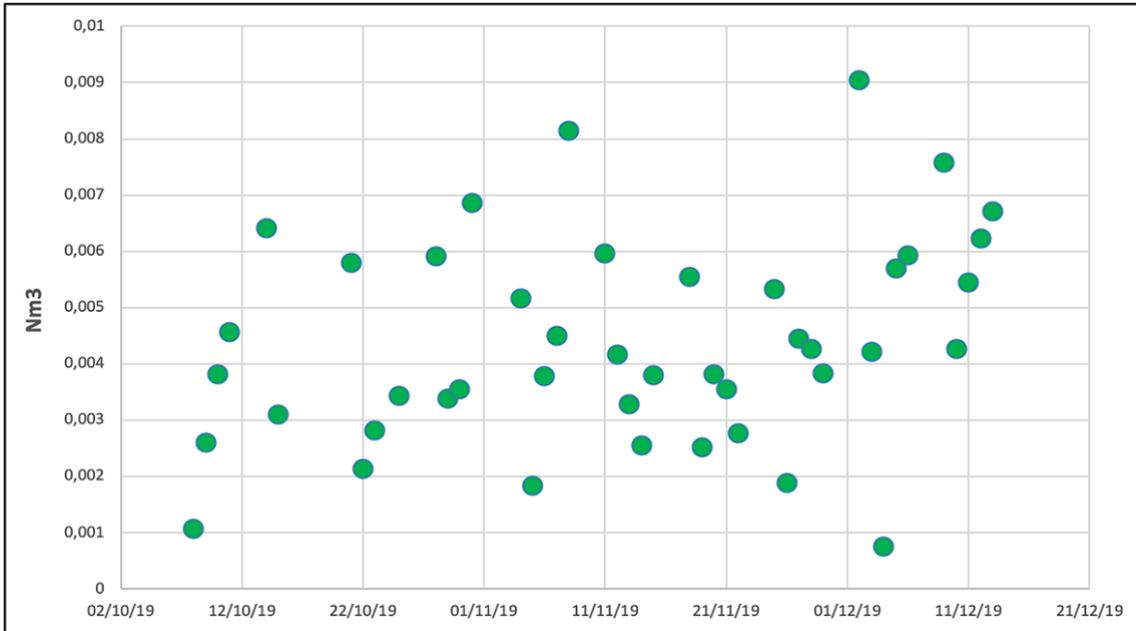


Figura 7.15: Produzione complessiva di metano registrata dal processo di AD bistadio

Tabella 7.11: Produzioni medie giornaliere di biogas (GP) e metano (MP) dal 23/09/2019 al 13/12/2019.

<b>Biogas medio generato [Nm3]</b>	
<b>Reattore 1° stadio</b>	<b>Reattore 2° stadio</b>
0,0034	0,006
<b>Metano medio generato [Nm3]</b>	
<b>Reattore 1° stadio</b>	<b>Reattore 2° stadio</b>
0,0012	0,0035

#### 7.4.1 Valutazione della produzione specifica di biogas (SGP) e di metano (SMP)

La produzione specifica di biogas (SGP) rappresenta la quantità di biogas prodotta giornalmente in funzione della frazione dei Solidi Volatili (SV) alimentati al digestore. Per la sua valutazione si è quindi determinato giornalmente, per l'arco temporale dal 23/09/2019 al 13/12/2019, il rapporto tra il Volume (espresso in Nm<sup>3</sup>) di biogas prodotto ed il peso (espresso in kg) dei SV in ingresso al digestore di I stadio.

Di seguito, in figura 7.16 – 7.17 vengono diagrammati i risultati ottenuti relativi agli andamenti delle produzioni specifiche complessive (I stadio + II stadio) di biogas e metano, a seguito del pretrattamento biologico considerato sui fanghi primari t.q.

Si tenga presente che, per far riferimento a dei valori delle produzioni specifiche di biogas e di metano affidabili andrebbe considerato un tempo:  $t = 3 \cdot HRT = 60$  giorni. In corrispondenza di tale tempo, si può per l'appunto supporre che i batteri metanigeni coinvolti si siano completamente adattati al processo anaerobico e che il processo di AD abbia raggiunto la stazionarietà.

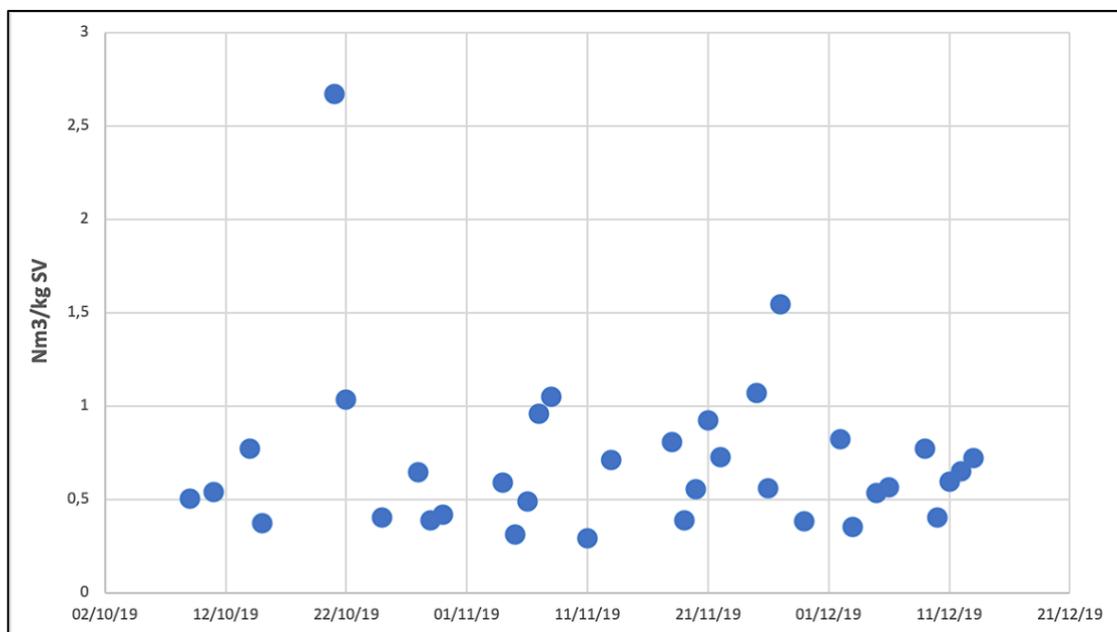


Figura 7.16: Produzione specifica complessiva di biogas (SGP) in Nm³/kgSV, ottenuta dal processo di AD bi-stadio del fango primario T.Q.

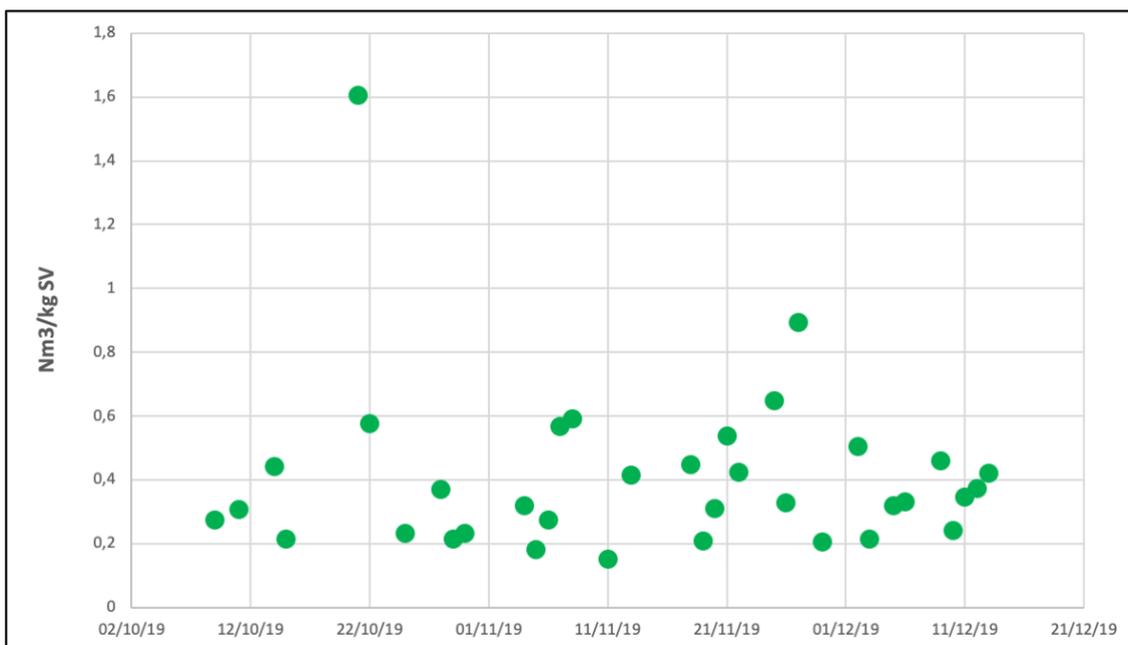


Figura 7.17: Produzione specifica complessiva di metano (SMP) in Nm<sup>3</sup>/kgSV, ottenuta dal processo di AD bi-stadio del fango primario T.Q.

Di seguito, in figura 7.18 vengono evidenziati gli andamenti relativi alle produzioni specifiche complessive di biogas (SGP) e metano (SMP) in funzione degli SV cumulati alimentati, ottenute seguito del pretrattamento biologico sui fanghi primari.

Un recente test su scala pilota, effettuato dal Politecnico di Torino, ha mostrato come un processo di digestione anaerobica dei fanghi primari t.q. generati dallo stesso impianto di Castiglione Torinese, non soggetti quindi ad alcun pretrattamento, effettuata tramite reattore operante in campo mesofilo, in semi-continuo e con HRT = 20 giorni, abbia generato una SMP nell'ordine di 0,28 Nm<sup>3</sup>/kgVS aggiuntivi (“B. Ruffino et al., 2019”).

Infine, per dare un'idea rappresentativa di quella che è l'efficacia del pretrattamento biologico trattato, alla luce della SMP ottenuta dalla classica digestione mesofila dei fanghi primari t.q. di cui sopra, in figura 7.19 si relaziona questa con l'andamento della SMP ottenuta mediante AD bi-stadio.

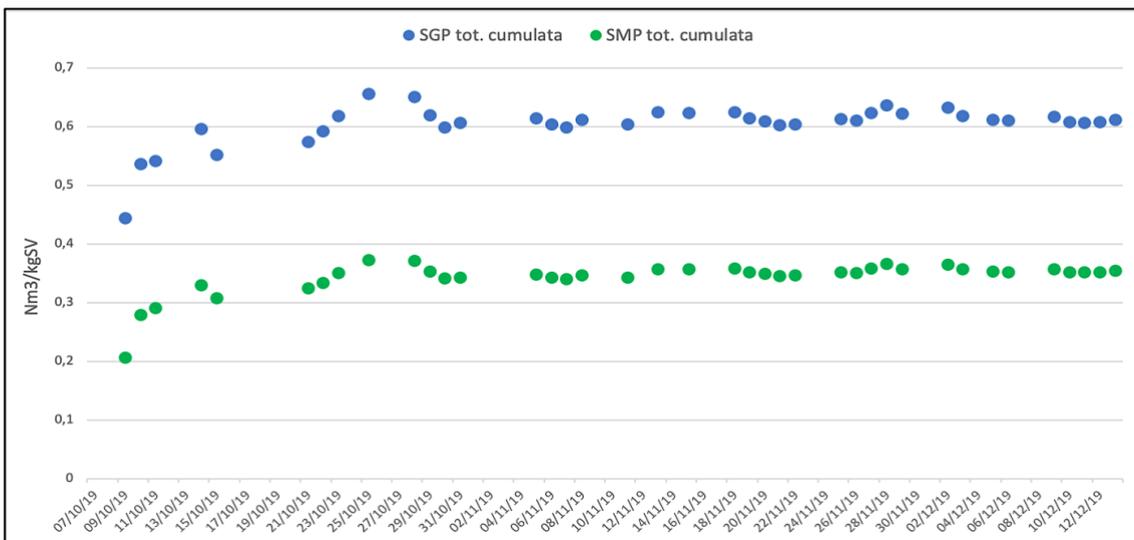


Figura 7.18: Produzioni specifiche complessive cumulate di biogas e metano a seguito di AD bi-stadio dei fanghi primari

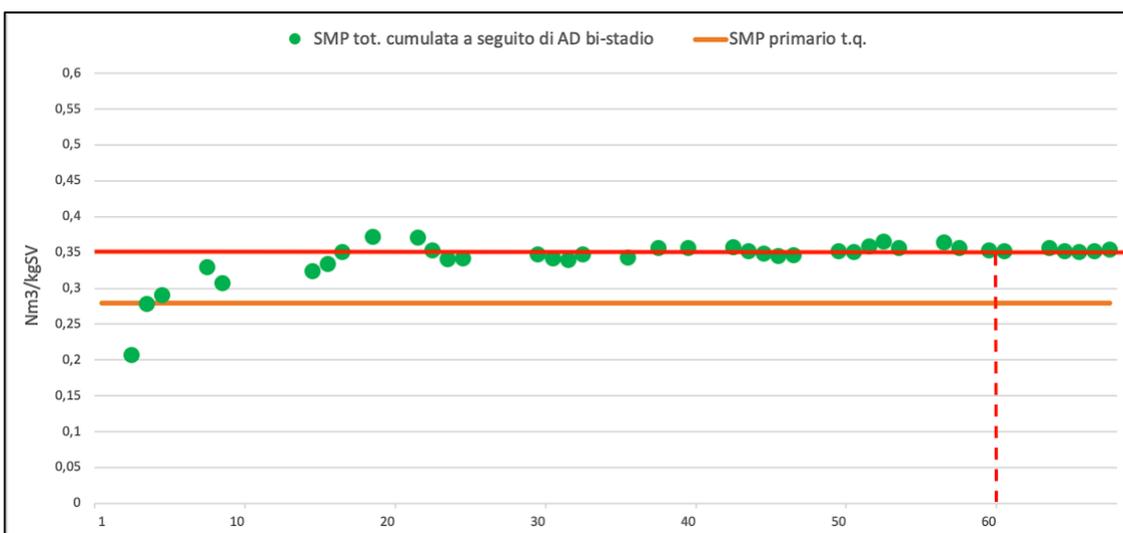


Figura 7.19: Andamento della produzione specifica complessiva di metano in funzione dei SV cumulati in ingresso a seguito di AD bi-stadio

Si tenga presente che, come mostrato in figura, è stato considerato 0,35 Nm<sup>3</sup>/kgVS come valore attendibile relativo alla SMP, a seguito dell'AD bi-stadio, dopo il raggiungimento di condizioni pressochè stazionarie, considerando ovvero un tempo di 60 giorni (3 volte HRT). Dai grafici sopra riportati è chiaro come l'effetto della digestione bi-stadio apporti un incremento della produzione specifica di metano passando infatti da un valore di 0,28 Nm<sup>3</sup>/kgSV, relativo alla SMP relativo ai fanghi primari t.q., ad un valore di circa 0,35 Nm<sup>3</sup>/kgSV, riscontrando quindi un incremento della SMP pari a circa il 25 %.

## **CAPITOLO 8 – BILANCIO TERMICO**

Si è già mostrato nelle sezioni precedenti come il pretrattamento biologico considerato, sfruttando una configurazione bi-stadio tramite due reattori in serie, apporti alla digestione dei fanghi primari prelevati dall'impianto di Castiglione Torinese un incremento delle produzioni specifiche di metano (SMP).

L'analisi sperimentale condotta sui fanghi primari prevede infine una valutazione termico-economica relativa al pretrattamento biologico considerato che dovrà tener conto del contributo energetico da fornire al sistema nel suo complesso per garantire le opportune temperature di processo, nonché dell'energia generata dal processo di digestione. Ciò al fine di poterne verificarne compiutamente l'autosufficienza energetica, in senso prettamente gestionale, nonché al fine di compararne i possibili vantaggi rispetto all'attuale configurazione messa in atto da SMAT spa.

Si è quindi inizialmente stimata la prestazione energetica del sistema ipotizzando che i digestori fossero alimentati con fango primario pretrattato biologicamente tramite AD bi-stadio e, successivamente, è stato analizzato il semplice caso di digestione mesofila tramite alimentazione con fanghi primari tal quali, non sottoposti cioè ad alcun pretrattamento.

### **8.1 Condizioni di digestione dei fanghi primari pretrattati biologicamente, tramite AD bi-stadio, e dei fanghi primari tal quali.**

Come già riportato nelle sezioni precedenti, il pretrattamento biologico considerato prevede che i fanghi primari prelevati dall'impianto di Castiglione Torinese vengano sottoposti a digestione in due reattori distinti, posti in serie, con temperature di processo e tempi di residenza idraulica (HRT) differenti.

I calcoli della seguente analisi di bilancio sono stati implementati, considerando un digestore da 12.000 m<sup>3</sup> (analogo a quello dell'impianto di Castiglione Torinese) sia per il II stadio di digestione dei fanghi primari sottoposti al pretrattamento biologico, sia per la digestione mesofila dei fanghi primari tal quali presa come riferimento. Tale digestore risulta caratterizzato, in entrambi i casi analizzati, da un tempo di residenza idraulica (HRT) pari a 20 giorni, un coefficiente di riempimento di 0,8 ed una temperatura di processo pari a 38 °C. Tramite il volume occupato effettivamente dai fanghi in tale

digestore ed il tempo di residenza è stata quindi stimata la portata volumetrica dei fanghi primari in ingresso, che risulta essere pari a 20 m<sup>3</sup>/h.

Per quanto riguarda invece il dimensionamento del digestore di I stadio del pretrattamento, alimentato con fanghi primari t.q., si è imposto una temperatura di processo pari a 50 °C ed un HRT pari a 2 giorni. Essendo a conoscenza della portata volumetrica di fanghi trattata, precedentemente stimata, è stato possibile determinare il volume necessario di tale reattore, che risulta essere pari a 1.200 m<sup>3</sup>. Dalle analisi di caratterizzazione dei solidi effettuate sui fanghi primari, riportate nel paragrafo “7.1 Determinazione dei solidi totali (ST), dei solidi volatili (SV) e dei solidi non volatili (SNV)”, è stato altresì possibile determinare le concentrazioni di sostanza secca dei fanghi che alimentano i digestori del processo di AD bi-stadio e quello della classica digestione mesofila di riferimento. Queste risultano essere pari a 28,4 kg/m<sup>3</sup> sia per il digestore di I stadio della configurazione bi-stadio che per il digestore mesofilo, mentre per il digestore di II stadio dell’AD bi-stadio risulta essere pari a 25 kg/m<sup>3</sup>.

Infine, una volta determinata, per ciascun digestore, la portata massica secca di alimentazione ( $M_s$ ) tramite la seguente relazione:  $M_s = q_f \cdot S_s$  (Con  $q_f$  ed  $S_s$  rispettivamente portata volumetrica e concentrazione di sostanza secca) ed essendo a conoscenza dei rapporti tra SV/ST dei fanghi alimentati, è stato possibile determinare i SV alimentati ad entrambi i digestori. Di seguito, in tabella 8.1 – 8.2 – 8.3 si riportano rispettivamente tutti i dati ottenuti caratteristici dei digestori considerati.

*Tabella 8.1: Caratteristiche di processo del digestore di I stadio alimentato con fango primario t.q.*

<b>Digestore I stadio</b>	
<b>Parametro</b>	<b>Valore</b>
Volume	1.200 [m <sup>3</sup> ]
Coefficiente di riempimento	0,8
Volume effettivamente occupato dai fanghi	960 [m <sup>3</sup> ]
Temperatura di processo	50 [°C]
HRT	2 [giorni]
Portata volumetrica di fanghi primari alimentata	20 [m <sup>3</sup> /h]
Concentrazione di sostanza secca	28,4 [kg/m <sup>3</sup> ]
SV alimentati	413,5 [kg/h]

Tabella 8.2: Caratteristiche di processo del digestore di II stadio alimentato con il digestato del I stadio.

<b>Digestore II stadio</b>	
<b>Parametro</b>	<b>Valore</b>
Volume	12.000 [m <sup>3</sup> ]
Coefficiente di riempimento	0,8
Volume effettivamente occupato dai fanghi	9.600 [m <sup>3</sup> ]
Temperatura di processo	38 [°C]
HRT	20 [giorni]
Portata volumetrica di fanghi primari alimentata	20 [m <sup>3</sup> /h]
Concentrazione di sostanza secca	25 [kg/m <sup>3</sup> ]
SV alimentati	342,2 [kg/h]

Tabella 8.3: Caratteristiche di processo del digestore mesofilo di riferimento alimentato con fango primario t.q.

<b>Digestore mesofilo</b>	
<b>Parametro</b>	<b>Valore</b>
Volume	12.000 [m <sup>3</sup> ]
Coefficiente di riempimento	0,8
Volume effettivamente occupato dai fanghi	9.600 [m <sup>3</sup> ]
Temperatura di processo	38 [°C]
HRT	20 [giorni]
Portata volumetrica di fanghi primari alimentata	20 [m <sup>3</sup> /h]
Concentrazione di sostanza secca	28,4 [kg/m <sup>3</sup> ]
SV alimentati	413,5 [kg/h]

## 8.2 Potenza termica spesa a favore del sostenimento dei processi considerati.

Per garantire ai fanghi trattati il raggiungimento delle rispettive temperature di processo, nello specifico 50 °C nel digestore acido di I stadio (condizioni termofile) e 38 °C sia nel digestore di II stadio che in quello mesofilo di riferimento (condizioni mesofile), è necessario fornire al sistema una certa quantità di energia, sotto forma di calore, in modo

da garantire il raggiungimento ed il mantenimento delle temperature di processo, nonché di bilanciare le dispersioni termiche tra le pareti dei digestori e l'atmosfera. Alla luce di ciò, l'impianto considerato può sfruttare opportuni scambiatori di calore ad acqua che, acquistando calore dai motori cogenerativi della sezione di recupero energetico dello stabilimento, permette il riscaldamento del fango fino alle temperature di processo desiderate. Inoltre, nel caso in cui si riscontrasse una condizione di deficit termico, è prevista l'attivazione di una caldaia a gas aggiuntiva alimentata con biogas ausiliario. Di seguito si procede quindi ai calcoli relativi alle dispersioni termiche da colmare, nonché delle potenze termiche richieste dagli scambiatori per il raggiungimento delle condizioni di processo sopra descritte per ciascun digestore.

**a) *Dispersioni di calore:***

La prima quota di energia considerata nel seguente bilancio tiene conto della potenza termica da fornire al sistema in modo da sopperire alle perdite di calore instaurate tra le pareti dei digestori e l'ambiente esterno a causa dei gradienti di temperatura esistenti tra questi. Per la determinazione di tale contributo energetico è opportuno possedere informazioni specifiche quali:

- temperature medie del sito su cui sono installati i digestori;
- temperatura media dei fanghi in ingresso ai digestori;
- Configurazione geometrica e materiali costituenti i digestori.

In tal senso si è considerata una temperatura media dei fanghi primari in ingresso al primo digestore dell'AD bi-stadio, nonché al digestore mesofilo di riferimento, pari a 15 °C; digestori con configurazioni cilindriche e pareti fuori terra in calcestruzzo coibentate mediante lana di vetro mentre, per i valori di temperature medie esterne mensili si è fatto riferimento alla norma UNI 100349 con localizzazione a Torino.

Di seguito per il calcolo delle perdite di calore si è utilizzata la seguente espressione analitica:

$$P_{disp,i} = K_{T,i} \cdot S_i \cdot \Delta T$$

Dove:

- $P_{disp,i}$ : Calore disperso nel tempo dalla parete i-esima del digestore considerato [kJ/h];
- $K_{T,i}$ : Coefficiente di dispersione globale della parete i-esima considerata [W/m<sup>2</sup> °C];
- $S_i$ : Superficie della parete i-esima considerata [m<sup>2</sup>];
- $\Delta T$ : Differenza di temperatura tra l'ambiente esterno ed interno al digestore considerato.

I coefficienti di dispersione globale  $K_{T,i}$  sono a sua volta funzione dei coefficienti di conduzione dei materiali costituenti i digestori e di quelli dei fluidi che lambiscono le pareti degli stessi ovvero aria, fango e biogas. Per la sua valutazione si è fatto riferimento ad un esempio di calcolo trattato dal manuale di “Metcalf & Eddy, 2006: Ingegneria delle acque reflue – trattamento e riuso” ed i valori vengono riportati in tabella 8.4 sottostante.

Tabella 8.4: Coefficienti di dispersione globale (“Metcalf & Eddy, 2006: Ingegneria delle acque reflue”)

Parete considerata	$K_T \left[ \frac{W}{m^2 \cdot C} \right]$
Parete laterale in cls. da 300 mm (fuori terra) coibentata	0,8
Fondo piano in cls. da 300 mm (fuori terra – terreno secco)	1,7
Copertura fissa in cls. da 100 mm coibentata con tavolato da 25 mm	1,6

Di seguito, in funzione dei dati sopra elencati, si riportano in tabella 8.5 i risultati ottenuti relativi alla potenza termica totale (parete laterale – fondo – copertura) dispersa con l'ambiente esterno mensilmente dai 3 digestori considerati.

Tabella 8.5: Potenza termica dissipata mensilmente dai con l'ambiente esterno

Gen. (0,4°C)	Feb. (3,2°C)	Mar. (8,2°C)	Apr. (12,7°C)	Mag. (16,7°C)	Giu. (21,1°C)	Lug. (23,3°C)	Ago. (22,6°C)	Set. (18,8°C)	Ott. (12,6°C)	Nov. (6,8°C)	Dic. (2°C)
<b><i>P disp. digestore I stadio [kJ/h]</i></b>											
118.281,9	111.604,7	99.681	88.949,9	79.411	68.918,3	63.671,9	65.341,2	74.403,1	89.188,4	103.019,7	114.466,4
<b><i>P disp. digestore II stadio [kJ/h]</i></b>											
502.258,4	464.856	398.066,5	337.956	284.524	225.749	196.362	205.712	256.472,4	339.291,6	416.767,6	480.886
<b><i>P disp. digestore mesofilo [kJ/h]</i></b>											
502.258,4	464.856	398.066,5	337.956	284.524	225.749	196.362	205.712	256.472,4	339.291,6	416.767,6	480.886

Si noti che, dall'analogia strutturale del digestore di II stadio con quello mesofilo di riferimento, i valori delle potenze termiche disperse da questi risultano coincidenti. Infine in figura 8.1 si riportano graficamente gli andamenti dei valori sopra riportati.

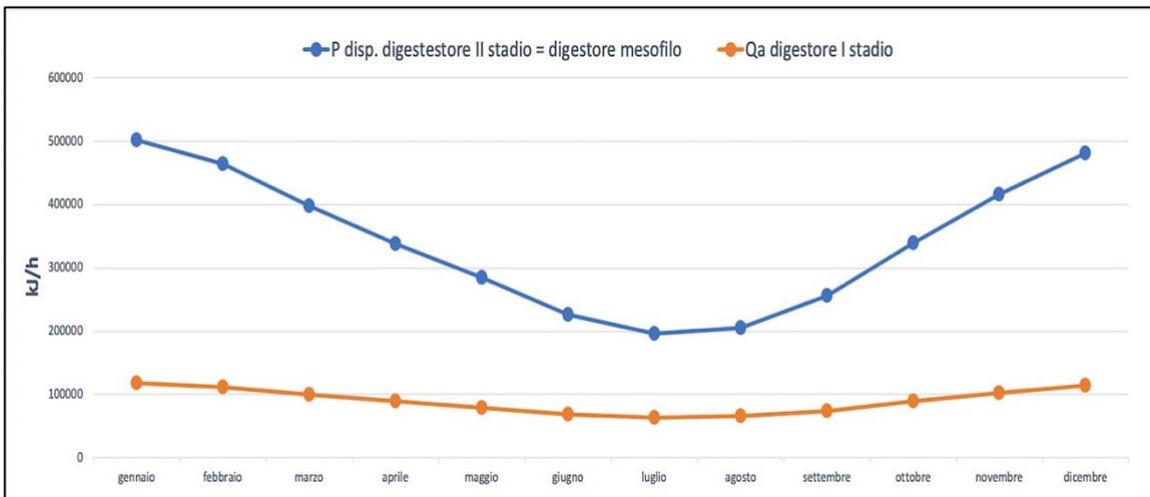


Figura 8.1: Andamento grafico dell'Energia termica oraria dissipata dai digestori dell'impianto di AD bi-stadio e di AD mesofila di riferimento.

Dal grafico sopra riportato appare evidente come nei mesi più caldi i digestori siano tutti caratterizzati da dispersioni di minore entità; questo alla luce dei minori gradienti di temperatura, tra processo ed ambiente esterno, che caratterizzano tali periodi dell'anno.

**b) Potenza termica da fornire al sistema per garantire le condizioni di processo:**

La seconda quota di energia considerata nel bilancio energetico tiene invece conto della potenza termica da spendere a favore del sistema per garantire il raggiungimento, nonché il mantenimento, delle temperature di processo nei digestori. Nello specifico, tale contributo dovrà permettere ai fanghi primari trattati il raggiungimento di una temperatura pari a 50 °C (condizioni termofile) nel digestore di I stadio e di una temperatura pari invece a 38 °C (condizioni mesofile) nel digestore di II stadio ed in quello mesofilo, rispettivamente.

Per il calcolo di tale contributo energetico si è utilizzata la seguente espressione analitica:

$$P_{fornita} = Q_f \cdot c_p \cdot (T_{proc.} - T_{f.ingr.})$$

Dove:

- $Q_f$ : Portata volumetrica di fango primario in ingresso al digestore considerato [m<sup>3</sup>/h];
- $c_p$ : Calore specifico a pressione costante del fango primario pari a 4.186 [kJ/m<sup>3</sup> °C];
- $T_{proc.}$ : Temperatura di processo considerata;
- $T_{f.ingr.}$ : Temperatura dei fanghi in ingresso al digestore considerato [°C], posta pari a 15 °C sia nel caso di digestione di I stadio che in quella mesofila.

Di seguito, in tabella 8.6 si riportano i risultati ottenuti relativi ai digestori considerati.

*Tabella 8.6: Valori di potenza termica necessari per garantire il raggiungimento, nonché il mantenimento, delle temperature di processo nei digestori.*

<b>Digestore di I stadio da 1.200 m<sup>3</sup></b>
<b>Potenza termica da fornire [kJ/h]</b>
2.930.200
<b>Digestore di II stadio da 12.000 m<sup>3</sup></b>
<b>Potenza termica da fornire [kJ/h]</b>
0
<b>Digestore mesofilo da 12.000 m<sup>3</sup></b>
<b>Potenza termica da fornire [kJ/h]</b>
1.925.560

Il valore nullo relativo alla potenza termica da fornire al digestore di II stadio deriva dal fatto che il fango in uscita dal I stadio, trovandosi già ad una temperatura maggiore (50 °C) rispetto a quella di processo relativa al II stadio (38 °C), non necessita di essere riscaldato. Il salto termico che caratterizza l'uscita e l'ingresso dai due digestori può quindi essere sfruttato per trasferire, tramite opportuno scambiatore di calore, una quota di energia termica in testa al primo digestore. Così facendo, si otterrà una notevole riduzione del valore di potenza termica da fornire al digestore di I stadio precedentemente determinato (2.930.200 kJ/h). Tale caso di studio verrà comunque analizzato in seguito.

Infine, il calcolo della potenza termica totale di cui necessita il processo di AD bi-stadio e quello di AD mesofila di riferimento, dovrà quindi tener conto dei due contributi energetici, precedentemente riportati, come segue:

$$P_{tot} = P_{disp.i.} + P_{fornita}$$

In tal senso i risultati ottenuti vengono riportati in tabella 8.7.

Tabella 8.7: Potenza termica totale da fornire ai digestori

Gen. (0,4°C)	Feb. (3,2°C)	Mar. (8,2°C)	Apr. (12,7°C)	Mag. (16,7°C)	Giu. (21,1°C)	Lug. (23,3°C)	Ago. (22,6°C)	Set. (18,8°C)	Ott. (12,6°C)	Nov. (6,8°C)	Dic. (2°C)
<i>P tot. digestore I stadio [kJ/h]</i>											
3.048.482	3.041.805	3.029.881	3.019.150	3.009.611	2.999.118	2.993.872	2.995.541	3.004.603	3.019.388	3.033.220	3.044.667
<i>P tot. digestore II stadio [kJ/h]</i>											
502.258,4	464.856	398.066,5	337.956	284.524	225.749	196.362	205.712	256.472,4	339.291,6	416.767,6	480.886
<i>P tot. digestore mesofilo [kJ/h]</i>											
2.427.818,4	2.390.416,2	2.323.626,5	2.263.516	2.210.084	2.151.309	2.121.921,6	2.131.272	2.182.032,4	2.264.851,6	2.342.327,6	2.406.445,7

### 8.3 Potenza termica sviluppata dai processi considerati

Oltre alla determinazione dei contributi energetici negativi, spesi cioè per il sostenimento del processo nel suo complesso, l'analisi di bilancio energetica del sistema prevede che venga determinata la quota di energia termica sviluppata dal processo di digestione in modo da valutare se verificare se questo sia in grado di autosostenersi energeticamente. Come già riportato nelle sezioni precedenti, attraverso il biogas generato dal processo di digestione è possibile alimentare motori cogenerativi, nella sezione di recupero energetico, attraverso il quale si riesce a produrre contemporaneamente energia meccanica, poi convertita in elettrica tramite opportuni alternatori, ed energia termica tramite combustione.

Poiché la società SMAT spa., grazie agli aumenti degli incentivi riguardanti la produzione di bio-metano da immettere in rete, è in procinto di dismettere la rete di produzione elettrica da biogas, la seguente analisi di bilancio verte principalmente sull'aspetto

termico, trascurando quindi le produzioni di energia elettrica. La quota di energia termica generata dalla combustione del biogas può, per l'appunto, essere sfruttata per scaldare i fanghi fino alle temperature richieste dal processo e contrastare le perdite di calore attraverso le pareti dei digestori. Nel caso in cui la quota di energia termica sviluppata dal processo non sia in grado di soddisfare il fabbisogno energetico del sistema, dovrà essere previsto l'uso di opportuna caldaia aggiuntiva alimentata con metano ausiliario prelevato dalla rete.

Essendo a conoscenza della quantità di SV alimentati ai digestori e delle produzioni specifiche di metano (SMP), pari a 0,35 Nm<sup>3</sup>/kgSV nel caso di fanghi primari soggetti al pretrattamento biologico considerato e 0,28 Nm<sup>3</sup>/kgSV (“B. Ruffino et.al.; 2019”) nel caso di fanghi primari non sottoposti invece ad alcun pretrattamento, si sono potute determinare le portate volumetrica di metano prodotte in Nm<sup>3</sup>/h. Infine, dal prodotto di quest'ultime ed il calore specifico inferiore (PCI) del metano, pari a 35.880 kJ/Nm<sup>3</sup> (“Bonomo, 2008”), si sono potute calcolare le potenze termica sviluppate complessivamente dai due processi presi in esame, ipotizzando un rendimento della caldaia del 90%.

Di seguito, in tabella 8.8 – 8.9 vengono riportati i risultati sopra descritti trascurando la produzione di energia elettrica e le potenziali dispersioni di calore lungo la rete.

*Tabella 8.8: Potenza termiche sviluppata dalla digestione del fango primario soggetto al pretrattamento biologico (AD bi-stadio)*

<b>Parametro</b>	<b>Valore</b>
<b><i>AD bi-stadio fango primario</i></b>	
Concentrazione di sostanza secca alimentata al I stadio	28,4 [kg/m <sup>3</sup> ]
SV alimentati al I stadio	413,5 [kg/h]
SMP	0,35 [Nm <sup>3</sup> /kgSV]
Portata volumetrica di CH <sub>4</sub> generata	144,73 [Nm <sup>3</sup> /h]
Energia oraria posseduta dal CH <sub>4</sub>	5.192.783,24 [kJ/h]
<b>Potenza termica sviluppata dal processo</b>	<b>4.673.504,9 [kJ/h]</b>

Tabella 8.9: Potenza termiche sviluppata dalla digestione del fango primario t.q. (AD mesofila)

Parametro	Valore
<b>AD mesofila fango primario t.q.</b>	
Concentrazione di sostanza secca alimentata	28,4 [kg/m <sup>3</sup> ]
SV alimentati	413,5 [kg/h]
SMP (“B. Ruffino et.al.; 2019”)	0,28 [Nm <sup>3</sup> /kgSV]
Portata volumetrica di CH <sub>4</sub> generata	115,78 [Nm <sup>3</sup> /h]
Energia oraria posseduta dal CH <sub>4</sub>	4.154.226,6 [kJ/h]
<b>Potenza termica sviluppata dal processo</b>	<b>3.738.803,9 [kJ/h]</b>

#### 8.4 Risultati finali del bilancio termico relativo ai fanghi primari sottoposti al pretrattamento biologico ed ai fanghi primari tal quali.

Di seguito, in tabella 8.10 – 8.11 sottostanti, si evidenziano i risultati finali relativi al bilancio termico, in termini di potenza termica residua, ottenuti sottraendo alla potenza termica sviluppata dal processo (energia guadagnata) quella totale da fornire complessivamente al sistema (energia spesa).

Tabella 8.10: Potenza termica residua a seguito della digestione del fango primario soggetto al pretrattamento biologico (AD bi-stadio)

<b>AD bi-stadio</b>											
<b>Potenza termica compless. sviluppata (I + II st) [kJ/h]</b>											
4.673.504,9											
Gen.	Feb.	Mar.	Apr.	Mag.	Giu.	Lug.	Ago.)	Set.	Ott.	Nov.	Dic.
<b>Potenza termica tot. spesa (I + II st) [kJ/h]</b>											
3.550.740,4	3.506.661	3.427.947,5	3.357.106	3.294.135	3.224.867	3.190.234	3.201.253	3.261.075,4	3.358.679,6	3.449.987,6	3.525.553
<b>Surplus di potenza termica sviluppata (I + II st) [kJ/h]</b>											
+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
1.122.764,5	1.166.844	1.245.557,2	1.316.399,2	1.379.369,8	1.448.637,5	1.483.271,3	1.472.251,4	1.412.429,4	1.314.824,9	1.223.517,5	1.147.952,8
<b>Vol. medio di CH<sub>4</sub> prodotto all'ora in surplus [Nm<sup>3</sup>/h]</b>											
+ 45,55											

Tabella 8.11: Potenza termica residua a seguito della digestione del fango primario t.q.(AD mesofila)

<b>AD mesofila</b>											
<b>Potenza termica compless. sviluppata [kJ/h]</b>											
3738803,9						3738803,9					
Gen.	Feb.	Mar.	Apr.	Mag.	Giu.	Lug.	Ago.)	Set.	Ott.	Nov.	Dic.
<b>Potenza termica tot. spesa [kJ/h]</b>											
2.427.818,4	2.390.416,2	2.323.626,5	2.263.516	2.210.084	2.151.309	2.121.921,6	2.131.272	2.182.032,4	2.264.851,6	2.342.327,6	2.406.445,7
<b>Surplus di potenza termica sviluppata [kJ/h]</b>											
+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
<b>1.310.985,5</b>	<b>1.348.387,7</b>	<b>1.415.177,4</b>	<b>1.475.288</b>	<b>1.528.720</b>	<b>1.587.494,8</b>	<b>1.616.882,2</b>	<b>1.607.531,7</b>	<b>1.556.771,5</b>	<b>1.473.952,3</b>	<b>1.396.476,3</b>	<b>1.332.358,2</b>
<b>Vol. medio di CH<sub>4</sub> prodotto all'ora in surplus [Nm<sup>3</sup>/h]</b>											
<b>+ 40,6</b>											

Come si può notare dai valori sopra riportati, si è in presenza di surplus termico in entrambi i sistemi analizzati. Ciò significa che questi, nel loro complesso, essendo in grado di autosostenersi termicamente, non necessitano di quantità ausiliarie di biogas da prelevare dalla rete. Risulta però evidente come la digestione mesofila di riferimento dei fanghi primari non soggetti ad alcun pretrattamento sviluppi, nel complesso, una maggiore potenza termica residua rispetto ad AD bi-stadio. Ciò è dovuto al fatto che, il pretrattamento biologico apportato ai fanghi primari, digerendo il fango tramite due reattori distinti e separati, seppur apportando un incremento delle produzioni specifiche di metano (SMP) e quindi della relativa potenza termica sviluppata, risulta comunque interessato da maggiori perdite di calore e maggiori dispendi energetici necessari a mantenere le temperature di processo. Tali risultati, in termini di efficienza energetica, sono anche riscontrabili andando ad osservare le quote

Alla luce di ciò, come già anticipato precedentemente, si analizza un terzo caso di bilancio energetico considerando un recuperatore di calore tra il primo ed il secondo digestore della configurazione bi-stadio.

### 8.4.1 Risultati di bilancio termico relativo ai fanghi primari sottoposti al pretrattamento biologico con recuperatore di calore.

Dovendo il digestato in uscita dal reattore di I stadio passare da una temperatura di 50 °C ad una di 38 °C, in accordo con le condizioni di regime mesofilo relativo al II stadio, si analizza nuovamente il bilancio energetico prevedendo l'utilizzo di un recuperatore di calore ad acqua tra i due digestori. Si è quindi previsto che lo scambiatore di calore, sfruttando tale salto termico (50 – 38 °C), sottragga parte del calore posseduto dal digestato di I stadio e lo trasferisca in testa al primo digestore in modo da riscaldare il fango primario t.q in ingresso al digestore di I stadio. In tal modo, si passa da un da una potenza termica da fornire al digestore di I stadio per garantirne la temperatura di processo, precedentemente determinata, di 2.930.200 kJ/h ad una di 2.176.720 kJ/h; con una riduzione quindi di circa il 25,7 %.

Di seguito, in tabella 8.12 vengono riportati i nuovi valori di potenza termica totale ( $P_{tot} = P_{disp.i.} + P_{fornita}$ ) da fornire ai due digestori di AD bi-stadio, a seguito del recupero di calore.

Tabella 8.12: Potenza termica totale da fornire ai digestori di AD bi-stadio a seguito del recupero di calore

Gen. (0,4°C)	Feb. (3,2°C)	Mar. (8,2°C)	Apr. (12,7°C)	Mag. (16,7°C)	Giu. (21,1°C)	Lug. (23,3°C)	Ago. (22,6°C)	Set. (18,8°C)	Ott. (12,6°C)	Nov. (6,8°C)	Dic. (2°C)
<i>P tot. digestore I stadio [kJ/h]</i>											
2.295.002	2288324,7	2276401	2265669,9	2256131	2245638,3	2240391,9	2242061,2	2251123,1	2265908,4	2279739,7	2291186,4
<i>P tot. digestore II stadio [kJ/h]</i>											
502.258,4	464.856	398.066,5	337.956	284.524	225.749	196.362	205.712	256.472,4	339.291,6	416.767,6	480.886

Si tenga presente che, a causa della non influenza con il processo di recupero termico considerato, i calcoli sono stati implementati considerando gli stessi valori relativi alle perdite di calore con l'ambiente esterno ( $P_{disp.}$ ) per entrambi i digestori e quelli relativi alla potenza termica totale ( $P_{tot.}$ ) da fornire al digestore di II stadio, già determinati nelle sezioni precedenti relative al bilancio privo di recuperatore di calore.

Per quanto riguarda invece il calcolo della potenza termica sviluppabile dal processo, dipendendo esclusivamente dalla SMP del processo, a sua volta non condizionata dalla

presenza del recuperatore di calore, si è tenuto conto dello stesso valore, precedentemente determinato, pari a 4.673.504,9 kJ/h.

Di seguito, in tabella 8.13 si riportano i risultati finali relativi al bilancio termico, in termini di potenza termica residua considerando il recupero termico tra il I ed il II stadio.

Tabella 8.13: Potenza termica residua a seguito della digestione del fango primario soggetto al pretrattamento biologico (AD bi-stadio) con recupero termico tramite scambiatore di calore

<i>AD bi-stadio a seguito di recupero termico</i>											
<i>Potenza termica compless. sviluppata (I + II st) [kJ/h]</i>											
4.673.504,9											
Gen.	Feb.	Mar.	Apr.	Mag.	Giu.	Lug.	Ago.)	Set.	Ott.	Nov.	Dic.
<i>Potenza termica tot. spesa (I + II st) [kJ/h]</i>											
2.797.260,3	2.753.180,9	2.674.467,6	2.603.625,7	2.540.655	2.471.387,4	2.436.753,6	2.447.773,4	2.507.595,5	2.605.200	2.696.507,4	2.772.072
<i>Surplus di potenza termica sviluppata (I + II st) [kJ/h]</i>											
+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
1.876.244,5	1.920.324	1.999.037,2	2.069.879,2	2.132.849,8	2.202.117,5	2.236.751,3	2.225.731,4	2.165.909,4	2.068.304,9	1.976.997,5	1.901.432,8
<i>Vol. medio di CH<sub>4</sub> prodotto all'ora in surplus [Nm<sup>3</sup>/h]</i>											
+ 63,9											

## 8.5 Sintesi e considerazioni sui risultati di bilancio termico relativo ai sistemi analizzati

Di seguito, in tabella 8.14 vengono riportati i valori relativi ai risultati di bilancio termico su media annuale, in termini di potenza termica residua, relativi a tutti i sistemi precedentemente analizzati.

<i>AD mesofila fango primario t.q.</i>	
<b>Surplus di potenza termica sviluppata</b>	<b>Surplus di metano prodotto</b>
+ 1.470.835,5 [kJ/h]	+ 45,5 [Nm <sup>3</sup> /h]
<i>AD bi-stadio fango primario</i>	
<b>Surplus di potenza termica sviluppata</b>	<b>Surplus di metano prodotto</b>
+ 1.311.151,6 [kJ/h]	+ 40,6 [Nm <sup>3</sup> /h]
<i>AD bi-stadio fango primario con recupero termico</i>	
<b>Surplus di potenza termica sviluppata</b>	<b>Surplus di metano prodotto</b>
+ 2.064.631,6 [kJ/h]	+ 63,9 [Nm <sup>3</sup> /h]

Analizzando i risultati ottenuti si può sostenere che, sebbene il tenore di secco caratterizzante i fanghi primari trattati permette per tutti i sistemi analizzati il raggiungimento di condizioni di autosostenimento energetico, senza quindi necessitare di fonti energetiche esterne, il processo di AD mesofila dei fanghi primari tal quali presa come riferimento resti, a livello energetico, più vantaggioso rispetto ad AD bi-stadio. Nel caso invece di AD bi-stadio con recupero energetico, tramite opportuno scambiatore di calore posto tra il primo digestore di pretrattamento termofilo ed il secondo mesofilo, si è notato un consistente incremento della potenza termica media residua prodotta pari a circa il 57,5% rispetto al caso privo di recupero energetico.

Infine, in figura 8.2 sottostante si evidenziano i rispettivi andamenti mensili dei dati precedentemente trattati, relativi ai sistemi analizzati.

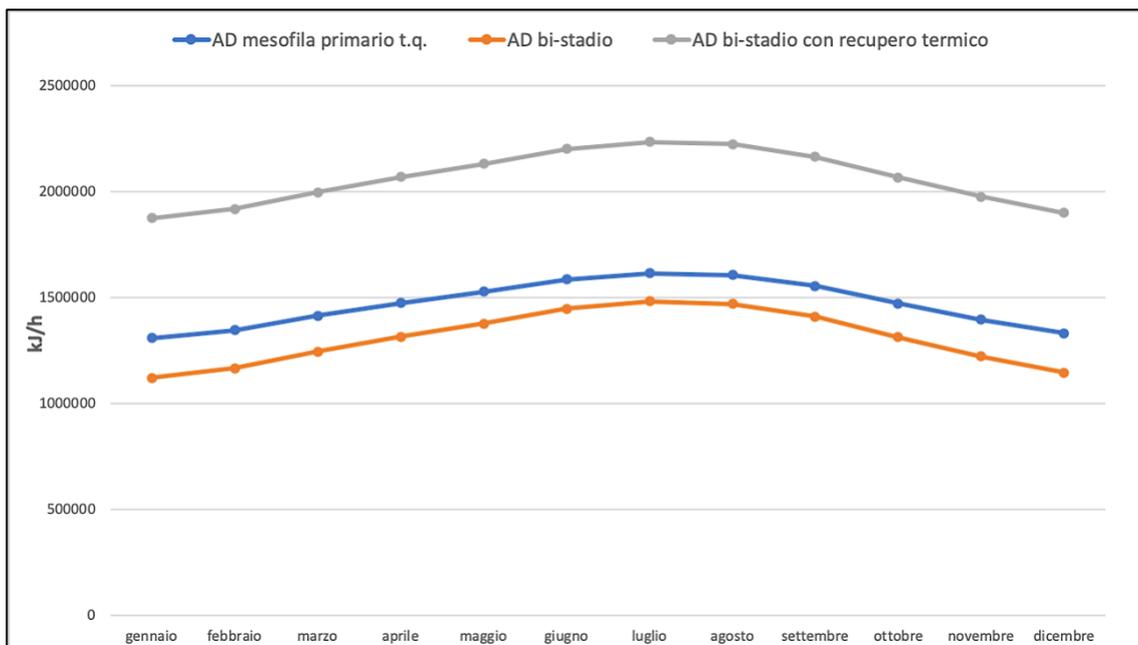


Figura 8.2: Potenza termica residua in surplus relativa ad AD mesofila, AD bi-stadio ed AD bi-stadio con recupero termico

## CONCLUSIONI

La seguente tesi ha posto come obiettivo la valutazione degli effetti indotti sul processo di AD dei fanghi primari, prelevati dall'impianto di depurazione di Castiglione Torinese, dal pretrattamento TPAD biologico termofilo – mesofilo.

Nello specifico il TPAD considerato mira a migliorare la fase di idrolisi del processo di AD sfruttando una tecnologia bistadio ovvero, trattando il fango tal quale all'interno di un digestore (I stadio), con una temperatura di 50 °C e un HRT pari a 2 - 3 giorni, che precede quello principale di digestione (II stadio) caratterizzato invece da una temperatura di 38 °C ed un HRT pari a 20 giorni.

Come già riportato nel paragrafo “7.2 Risultati ottenuti relativi alla determinazione di ST ed SV” l'analisi sperimentale sul pretrattamento biologico considerato ha registrato sui fanghi primari un'efficienza di abbattimento media complessiva di ST e SV di circa il 46 e del 58 % rispettivamente.

Confrontando tali risultati con quelli pervenuti dal classico processo di AD monostadio mesofila (38 °C), condotta tramite l'ausilio di un unico reattore pilota analogo a quelli utilizzati per AD bistadio, pari invece a circa il 29 ed il 40 % rispettivamente per ST e SV, si può dedurre come il pretrattamento biologico TPAD apportato ai fanghi primari abbia apportato, in tal senso, un incremento delle efficienze medie di abbattimento di circa il 17 - 18 % sia per i ST che per i SV.

Le relazioni tra i due sistemi, in termini di abbattimento di sostanza secca, vengono graficate in figura 9.1

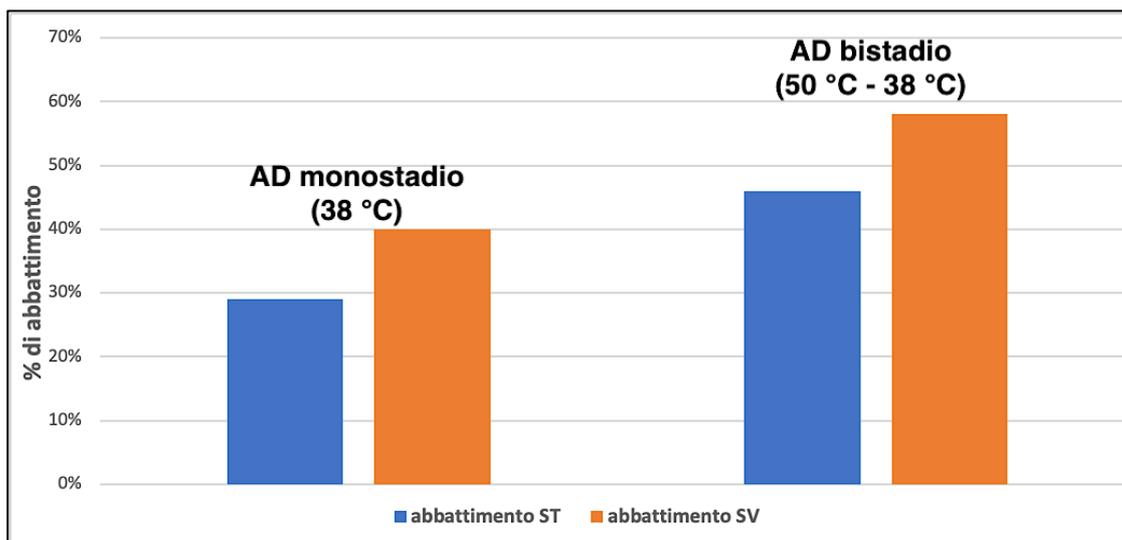


Figura 9.1: Relazione tra AD monostadio (38 °C) ed AD bistadio (50 °C - 38 °C) in termini di efficienze di abbattimento di ST ed SV pervenute.

Da una osservazione dei risultati ottenuti invece in termine di Disintegration Rate (DR) e Produzione Specifica di Metano (SMP) il pretrattamento biologico apportato ai fanghi primari non sembra riportare notevoli incrementi di efficienza rispetto alla classica digestione mesofila monostadio degli stessi non soggetti ad alcun pretrattamento. Si sono infatti registrati dei valori del DR che oscillano tra il 5% ed il 30% circa (figura 7.12) ed un incremento di SMP, in condizioni stazionarie, di circa il 25% (0,35 Nm<sup>3</sup>/kg SV a fronte dei 0,28 Nm<sup>3</sup>/kg SV nel caso di AD monostadio, figura 7.19). Ciò può essere giustificato dal fatto che i fanghi di depurazione primari, a differenza ad esempio di quelli secondari, risultano già essere substrati prontamente disponibile al processo di digestione grazie ai più elevati tenori di sostanza secca organica.

L'analisi di bilancio energetico ha comunque evidenziato, trascurando i costi operativi, la capacità di autosostenimento energetico sia sul TPAD biologico considerato che sul processo di AD monostadio di riferimento. Inoltre, approfondendo il caso di AD bistadio con recupero termico, tramite opportuno scambiatore di calore posto tra il I ed il II stadio, è stato registrato un incremento di circa il 57,5% ed il 40,4% della potenza termica media residua prodotta rispettivamente dalla configurazione bistadio priva di recuperatore e quella monostadio in condizioni mesofile (figura 8.2).

In vista dei non significativi risultati in termini di DR ed SMP, si potrebbe pensare di sfruttare, grazie all'abbondanza di VFA, la componente liquida del digestato acido in

uscita dal reattore di pretrattamento (I stadio) in linea acque per migliorare la rimozione, per via biologica, del fosforo, aiutando così a prevenire fenomeni di eutrofizzazione sul corpo ricettore. L'abbattimento del fosforo per via biologica presenta considerevoli vantaggi rispetto alla precipitazione chimica in termini di costi e minori produzioni di fanghi. Nello specifico, tale processo prevede, a seguito di assimilazione di VFA da parte dei microrganismi che accumulano il fosforo sotto forma di polifosfati (PAO, Phosphorus Accumulating Organisms), il rilascio e la successiva rimozione di tale elemento dai fanghi di scarico generati.

Il processo di AD bistadio, come riportato nelle sezioni precedenti, è interessato inoltre da una consistente produzione di una miscela di  $\text{CH}_4$  e  $\text{H}_2$ , indicata con il termine di bio-Hythane. L'uso di questa miscela di gas è vantaggioso rispetto al singolo metano in quanto l'aggiunta di  $\text{H}_2$ , grazie al suo potere calorifico circa 2 volte e mezzo superiore (119.930 kJ/kg) rispetto a  $\text{CH}_4$  (50.020 kJ/kg), ne innalza notevolmente il grado di infiammabilità. La combustione di bio-Hythane non determina inoltre il rilascio di ossidi di azoto ( $\text{NO}_x$ ) e di ossidi di zolfo ( $\text{SO}_x$ ) ed è caratterizzata da minori emissioni di  $\text{CO}_2$  a differenza di altri carburanti; un suo futuro utilizzo risulta pertanto altamente auspicabile.

## **RINGRAZIAMENTI**

*Desidero ringraziare innanzi tutto la Professoressa Barbara Ruffino, la prof.ssa Mariachiara Zanetti, l'ing. Giuseppe Campo e l'ing. Alberto Cerutti per avermi seguito durante la stesura della tesi con attenzione, suggerimenti, critiche ed osservazioni.*

*Un ringraziamento poi tutta la mia famiglia: Mamma, papà, per non aver mai smesso di credere in me; mia sorella Chiara e Filippo per averci regalato la gioia più bella: Tommaso; un ringraziamento particolare anche ai miei zii e cugini, con un pensiero speciale ai miei nonni.*

## BIBLIOGRAFIA

**Gruppo SOCIETA' METROPOLITANA ACQUA TORINO:** La depurazione delle acque reflue urbane, l'impianto per l'area metropolitana torinese (Smat gruppo, 2010).

**Bonomo L., 2008:** Trattamenti delle acque reflue. McGraw-Hill.

**Metcalf & Eddy, 2006:** INGEGNERIA DELLE ACQUE REFLUE, trattamento e riuso. McGraw-Hill.

**M. Hans, S. Kumar, 2018:** Biohythane production in two-stage anaerobic digestion system.

**B. Ruffino, A. Cerutti, G. Campo, G. Scibilia, E. Lorenzi, M. Zanetti, 2019:** 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.

**Giuseppe Campo, 2013:** Pretrattamenti finalizzati all'ottimizzazione della digestione anaerobica dei fanghi di depurazione. Politecnico di Torino.

**IPPC 2007:** Climate Change 2007 Mitigazione dei Cambiamenti Climatici.

**A. Kelessidis, A. S. Stasinakis, 2012:** Comparative study of the methods used for treatment and final disposal of sewage sludge in European countries.

**ISPRA, 2012:** Rapporto sui rifiuti urbani.

**V. Alfano e M. Gaeta, 2012:** Rifiuti organici e scarti di macellazione per il biogas.

**H. Steinfeld, P. Gerber, T. Wassenaar, V. Castel, M. Rosales, C. de Haan, 2006:** Livestock's long shadow. Environmental issues and options. Food and Agriculture Organization of the United Nations, Rome.

**N. Colonna, V. Alfano, 2010:** Quanto biogas si può produrre in Italia.

**S. Kumari, D. Das, 2016:** Biologically pretreated sugarcane top as a potential raw material for the enhancement of gaseous energy recovery by two stage biohythane process.

**C.P.C. Bong, L.Y. Lim, C.T. Lee, J.J. Klemes, C.S. Ho, W.S. Ho, 2018:** The characterisation and treatment of food waste for improvement of biogas production during anaerobic digestion – A review

**F.D Martinez-Jimenez, M.P.M. Pintoa, A. Mudhoob, de Alencar, T. Nevesa, M.A. Rostagnoc, T. Forster-Carneiroa:** Influence of ultrasound irradiation pre-treatment in biohythane generation from the thermophilic anaerobic co-digestion of sugar production residues.

**P.K. Rai, S.P. Singh, R.K. Asthana, S. Singh, 2014:** Biohydrogen production from sugarcane bagasse by integrating dark- and photo-fermentation.

**O. Jafari, H. Zilouei, 2016:** Enhanced biohydrogen and subsequent biomethane production from sugarcane bagasse using nano-titanium dioxide pretreatment.

**CREA, 2015:** Impianto e metodo di ottenimento di inoculi microbici per la produzione di biogas.

**G. Kvesitadze, T. Sadunishvili, T. Dudauro, N. Zakariashvili, G. Partskhaladze, V. Ugrekhelidze, G. Tsiklauri, B. Metreveli, M. Jobava, 2012:** Two-stage anaerobic process for bio-hydrogen and bio-methane combined production from biodegradable solid wastes

**J.S. Ventura, J. Lee, D. Jahng, 2014:** A comparative study on the alternating mesophilic and thermophilic two-stage anaerobic digestion of food waste.

**H. Ge, P.D. Jensen, D.J. Bastone, 2009:** Pre-treatment mechanisms during thermophilic–mesophilic temperature phased anaerobic digestion of primary sludge.

**A. Tiehm, K. Nickel, M. Zellhorn, U. Neis, 2001:** Ultrasonic waste activated sludge disintegration for improving anaerobic stabilization.

**E. Neyens, J. Baeyens, 2003:** A review of thermal sludge pretreatment processes to improve dewaterability.

**M.J. Lee, J.H. Song, S.J. Hwang, 2009:** Enhanced bio-energy recovery in a two-stage hydrogen/methane fermentation process.

**K.T. Tran, T. Maeda, T.K. Wood, 2014:** Metabolic engineering of *Escherichia coli* to enhance hydrogen production from glycerol.

**C. Mamimin, A. Singkhala, P. Kongjan, B. Suraraksa, P. Prasertsan, T. Imai, et al., 2015:** Two-stage thermophilic fermentation and mesophilic methanogen process for biohythane production from palm oil mill effluent.

**S. Zahedi, D. Sales, L.I. Romero, R. Solera, 2013:** Optimisation of the two-phase dry-thermophilic anaerobic digestion process of sulphate-containing municipal solid waste: population dynamics.

**L. Alibardi, R. Cossu, 2016:** Effects of carbohydrate, protein and lipid content of organic waste on hydrogen production and fermentation products.

**P. Khongkliang, P. Kongjan, S. O-Thong, 2015:** Hydrogen and Methane Production from Starch Processing Wastewater by Thermophilic Two-Stage Anaerobic Digestion.

**R. Hasyim, T. Imai, S. O-Thong, L. Sulistyowati, 2011:** Bio-hydrogen production from sago starch in wastewater using an enriched thermophilic mixed culture from hot spring.

**W. Suksong, P. Kongjan, S. Thong, 2015:** Bio-hythane production from co-digestion of palm oil mill effluent with solid residues by two-stage solid state anaerobic digestion process.

**B. Trisakti, M. Irvan, M. Taslim Turmuzi, 2017:** Effect of temperature on methanogenesis stage of two-stage anaerobic digestion of palm oil mill effluent (POME) into biogas.

**C. Wu, Q. Huang, M. Yu, Y. Ren, Q. Wanga, K. Sakai K, 2018:** Effects of digestate recirculation on a two-stage anaerobic digestion system, particularly focusing on metabolite correlation analysis.

**M. Gottardo, F. Micolucci, D. Bolzonella, H. Uellendahl, P. Pavan, 2017:** Pilot scale fermentation coupled with anaerobic digestion of food waste-Effect of dynamic digestate recirculation.

**Jules B. Van Lier, N. Mahmoud, G. Zeeman, 2008:** Anaerobic Wastewater Treatment

**S. Sarkar, S. Banerjee, 2013:** Studies on biomethanation of water hyacinth (*Eichhornia crassipes*) using biocatalyst.

