



**Politecnico  
di Torino**

Politecnico di Torino

Corso di Laurea in Ingegneria Energetica e Nucleare

A.a. 2021/2022

Sessione di Laurea Luglio 2022

# Sviluppo di una metodologia per l'ottimizzazione delle ricette di alimentazione in AD per la produzione di biometano

Relatore:

Prof. David Chiamonti

Correlatore:

Dr. Matteo Prussi

Candidato:

Alberto Ruatta





## Sommario

Lista delle figure .....	8
Lista delle tabelle .....	11
Abstract.....	12
1 Introduzione sullo stato energetico attuale in Europa ed Italia .....	13
2 Metodi di conversione delle biomasse .....	16
2.1 Tipologie di biomasse .....	17
2.2 Combustione .....	18
2.3 Pirolisi .....	19
2.4 Gassificazione .....	23
2.5 Fermentazione .....	25
2.6 Spremitura .....	26
2.7 Digestione anaerobica .....	26
3 Digestione anaerobica .....	29
3.1 Biochimica del processo .....	29
3.2 Temperature di processo .....	29
3.3 Parametri che caratterizzano il substrato.....	30
3.4 Parametri chimici per la stabilità del processo.....	32
3.5 Parametri per la gestione del digestore .....	34
3.6 Tipi di impianto.....	35
4 Biogasdoneright® ed Incentivi.....	38
4.1 Il concetto.....	38
4.2 Le biomasse utilizzabili.....	38
4.2.1 Colture dedicate .....	39
4.2.2 Effluenti Zootecnici .....	40
4.2.3 Residui colturali.....	41
4.2.4 I sottoprodotti agro-industriali .....	41
4.3 Incentivi.....	42

4.3.1	D.M. 06-07-2012 .....	42
4.3.2	D. Interm. 05-12-2013 .....	44
4.3.3	D.M. 23-06-2016 .....	46
4.3.4	Legge n. 145/2018 .....	48
4.3.5	D. Interm. 02-03-2018 .....	48
4.4	Impieghi del digestato .....	50
5	Impiego dei prodotti di pirolisi in digestione anaerobica .....	52
5.1	Impiego del biochar.....	52
5.2	Proprietà fisiche .....	53
5.2.1	Proprietà chimiche .....	56
5.2.2	Proprietà del biochar in digestione anaerobica .....	58
5.3	Impiego della APL .....	59
5.4	Prove BMP .....	61
5.4.1	Test BMP statico sul biochar .....	63
5.4.2	Test BMP statico sulla APL.....	65
6	Modello di simulazione a lungo termine per un impianto AD .....	67
6.1	Scopo.....	67
6.2	Stato dell'arte .....	67
6.3	Letteratura sui substrati .....	67
6.3.1	Caratteristiche fisiche .....	68
6.3.2	Caratteristiche chimiche .....	69
6.3.3	Deterioramento .....	70
6.3.4	Approvvigionamenti .....	75
6.3.5	Previsione dei prezzi futuri di approvvigionamento.....	75
6.4	Caratteristiche dell'impianto di digestione anaerobica .....	77
6.5	Letteratura prove BMP del biochar o APL .....	80
6.6	Funzionamento del modello.....	81
7	Case study: Impianto biometano di Cella Dati.....	88

7.1	Schema e descrizione dei componenti dell'impianto.....	88
7.2	Sistema Incentivante .....	92
7.3	Definizione dei parametri di input per il modello.....	94
7.3.1	Definizione delle caratteristiche fisiche dei substrati .....	94
7.3.2	Definizione delle caratteristiche chimiche dei substrati .....	95
7.3.3	Definizione del deperimento nei substrati .....	95
7.3.4	Definizione degli approvvigionamenti .....	96
7.3.5	Imposizione dell'andamento dei prezzi durante il periodo di simulazione 97	
7.3.6	Definizione della ricetta base e delle caratteristiche dell'impianto .....	98
7.4	Integrazione di un impianto di pirolisi lenta .....	100
7.4.1	Casi di studio .....	100
7.4.2	Impianto di pirolisi lenta a forno rotante .....	102
7.4.3	Utilizzo del digestato come feedstock .....	103
7.4.4	Bilancio di massa .....	105
7.4.5	Bilancio di energia .....	107
7.5	Andamento del costo del metano e dell'elettricità.....	111
8	Risultati.....	113
8.1	Ottimizzazione della ricetta base (RO) .....	113
8.2	Ottimizzazione della ricetta base considerando il deperimento (ROD).....	116
8.3	Utilizzo del modello con impiego di biochar in digestione anaerobica .....	122
8.3.1	Target di produzione 500 Nm <sup>3</sup> /h (BC500) .....	122
8.3.2	Target di produzione 536.5 Nm <sup>3</sup> /h (BC536) .....	128
8.4	Costi e ricavi .....	132
9	Conclusioni.....	136
	Appendici.....	140
	Appendice 1 .....	140
	Allegati.....	142

Allegato 1 .....	142
Bibliografia .....	144

## Lista delle figure

Figura 1 - Energia elettrica prodotta globalmente .....	13
Figura 2 - Generazione energia elettrica globale nel 2018 .....	14
Figura 3 - Generazione energia elettrica nei continenti nel 2018 .....	14
Figura 4 - Impianti biometano in Italia .....	15
Figura 5 - Metodi di conversione della biomassa vegetale .....	16
Figura 6 - LHV vs contenuto di umidità (%wt) delle biomasse legnose .....	19
Figura 7 - Decomposizione termica .....	19
Figura 8 - Relazione tra produzione di char e gas incondensabili vs temperatura .....	20
Figura 9 - Rese di liquidi condensabili, gas incondensabili e char vs. temperatura .....	21
Figura 10 - Fasi del processo di gassificazione .....	24
Figura 11 - Processo di fermentazione alcolica .....	25
Figura 12 - Fasi della digestione anaerobica .....	28
Figura 13 – Confronto tra sistema di coltivazione convenzionale e modello Biogasdoneright® .....	39
Figura 14 – Riduzione della lisciviazione dell’azoto tra sistema tradizionale (A) e sistema sequenziale (B) .....	40
Figura 15 – Distribuzione percentuale dei reflui zootecnici in Italia .....	40
Figura 16 – Dipendenza dell’area di superficie dalla temperatura e dal gas utilizzato con l’analisi di BET .....	53
Figura 17 – Cumulata produzione biogas silomais + inoculo + acqua vs. silomais + inoculo + acqua + biochar 5 g/L .....	64
Figura 18 - Cumulata produzione biogas inoculo + silomais + acqua (blank) vs. inoculo + silomais + acqua + APL 4.80% .....	66
Figura 19 - Caratterizzazione del substrato .....	69
Figura 20 – Analisi della temperatura del fronte della trincea con telecamera termometrica .....	73
Figura 21 – Esempio di deterioramento degli SV in un substrato nel tempo. ....	74
Figura 22 – Schematizzazione del diagramma di flusso del modello.....	81
Figura 23– Schema dell’impianto biometano di Cella Dati [59]......	88
Figura 24 – Schematizzazione delle utenze collegate alla rete di distribuzione LD Reti .....	92
Figura 25 – Andamento dell’indice di deperimento durante l’anno. ....	96
Figura 26 – Andamenti dei prezzi secondo il mercato del 2017-2018. ....	97

Figura 27 – Schema del trattamento ed uso finale del digestato nel caso 1A (biochar 5 g/l).....	104
Figura 28 – Bilancio massico del trattamento del digestato nell’impianto.....	106
Figura 29 – Taglia del decanter in funzione del carico orario .....	107
Figura 30 – Relazione lineare tra potenza elettrica e capacità del forno rotativo per cemento.....	108
Figura 31 – Diagramma Sankey del bilancio termico. ....	110
Figura 32 – Andamento dei prezzi del metano durante il periodo 2013-2022 .....	112
Figura 33 – Andamento dei prezzi dell’energia elettrica durante il periodo 2013-2022 .....	112
Figura 34 - Ricette di alimentazione giornaliere restituite dal modello (caso RO). ....	114
Figura 35 – Andamento del rapporto C/N durante il periodo 2017-2018 (caso RO). ..	114
Figura 36 - Confronto costi di spandimento tra ricette restituite dal modello e la ricetta base (caso RO). ....	115
Figura 37 – Ricette di alimentazione giornaliere restituite dal modello (caso ROD)...	117
Figura 38 – Deperimento nei substrati stoccati nelle vasche e nelle trincee (caso ROD). ....	118
Figura 39 – Deposito nelle vasche e trincee degli effluenti zootecnici (caso ROD)...	119
Figura 40 - Deposito nelle trincee delle biomasse vegetali (caso ROD). ....	120
Figura 41 – Andamento del rapporto C/N durante il periodo di prova (caso ROD). ...	120
Figura 42 – Confronto costi di spandimento tra ricette restituite dal modello e la ricetta base (caso ROD). ....	121
Figura 43 – Ricette di alimentazione con utilizzo di biochar 5 g/l nella matrice (caso BC500).....	122
Figura 44 – Deperimento nei substrati stoccati nelle vasche e nelle trincee (caso BC500).....	124
Figura 45 – Deposito nelle trincee delle biomasse vegetali (caso BC500). ....	124
Figura 46 – Deposito nelle trincee degli effluenti zootecnici (caso BC500).....	125
Figura 47– Andamento del rapporto C/N durante il periodo di prova (caso BC500). .	126
Figura 48 - Confronto costi di spandimento tra ricette restituite dal modello e la ricetta base (caso BC500). ....	127
Figura 49 – Ricette di alimentazione con utilizzo di biochar 5 g/l nella matrice (caso BC536).....	129

Figura 50 – Deperimento nei substrati stoccati nelle vasche e nelle trincee (caso BC536).....	130
Figura 51 – Andamento del rapporto C/N durante il periodo di prova (caso 1A).....	130
Figura 52 - Confronto costi di spandimento tra ricette restituite dal modello e la ricetta base (caso BC536). .....	131
Figura 53 – Differenza tra ricavi e costi nel periodo 2017-2018 e 2022-2023.....	135
Figura 54 – Produzione elettrica giornaliera media impianto biogas di Vottignasco...	142
Figura 55 – Ricette di alimentazione giornaliere per l’impianto biogas di Vottignasco. .....	143
Figura 56 – Andamento del rapporto C/N delle matrici di alimentazione.....	143

## Lista delle tabelle

Tabella 1 - Riassunto condizioni di lavoro e prodotti delle tipologie di pirolisi. ....	22
Tabella 2– Tariffe incentivanti base del DM 06-07-2012 .....	43
Tabella 3 – Tariffe incentivanti base per biometano destinato ad impianti cogenerativi ad alta efficienza .....	45
Tabella 4 – Tariffe incentivanti base del DM 23-06-2016 .....	47
Tabella 5 - Caratteristiche fisiche e chimiche del silomais .....	63
Tabella 6 – Caratteristiche fisiche dell’inoculo .....	63
Tabella 7 - Caratteristiche fisiche e chimiche del silomais .....	65
Tabella 8 – Caratteristiche fisiche dell’inoculo non acclimatato .....	65
Tabella 9– Caratteristiche fisiche dei substrati .....	94
Tabella 10 – Caratteristiche chimiche dei substrati. ....	95
Tabella 11 – Deperimento dei substrati. ....	96
Tabella 12 – Approvvigionamenti di progetto.....	97
Tabella 13 – Definizione della ricetta base e dei range di variazione ammissibili.....	98
Tabella 14 – Substrati presenti negli stoccaggi nel primo giorno di simulazione. ....	99
Tabella 15 – Caratteristiche delle prove BMP.....	100
Tabella 16 – Casi di studio. ....	101
Tabella 17 – Produzione di biochar o di APL e feedstock giornalieri necessari.....	103
Tabella 18 – Prodotti dell’impianto di pirolisi per i quattro casi studiati. ....	103
Tabella 19 – Ricavi netti della simulazione per i casi RO, ROD, BC500 e BC536 rispetto alla ricetta base (RB).....	133

## Abstract

Le attuali politiche Europee mirano a ridurre la dipendenza dalle risorse fossili con l'obiettivo di contrastare i cambiamenti climatici, diversificare l'approvvigionamento energetico, migliorare le prestazioni ambientali, armonizzare la crescita economica con l'uso sostenibile delle risorse ed aumentare la qualità della vita. Le fonti rinnovabili avranno un ruolo fondamentale in questa transizione. La seguente Tesi si focalizza sulle bioenergie, in particolare sulla produzione di biogas e biometano. Sono prima riportati i principali metodi di conversione energetica delle biomasse, soffermandosi in particolare sulla digestione anaerobica implementata secondo una corretta gestione delle risorse come proposto dal modello BiogasDoneRight®, e fornendo quindi un quadro generale sulle agevolazioni fornite dagli incentivi. Inoltre, è data una descrizione dell'utilizzo di prodotti di pirolisi, come il biochar ed il condensato acquoso della pirolisi (APL), all'interno del processo di digestione anaerobica. Attuando le conoscenze maturate nel settore e l'esperienza del gruppo EGEA, in questo lavoro è stato creato un modello di simulazione per impianti biogas e biometano. L'obiettivo del modello è quello di fornire la ricetta di alimentazione giornaliera per un determinato impianto biogas o biometano su un dato periodo di tempo, rispettando vincoli impiantistici e biologici, considerando il deperimento dei substrati negli stoccaggi, con il fine di ridurre i costi di approvvigionamento basandosi su previsioni future dei prezzi. Attraverso l'applicazione del modello è inoltre possibile stimare l'effetto dei prodotti di pirolisi, addizionati alla ricetta del digestore, sulla produzione di biogas. Il metodo è stato applicato ad un caso di studio reale, considerando l'impianto biometano di Cella Dati (proprietà di EGEA). I risultati ottenuti dal modello sono infine stati confrontati con quelli previsti dal piano fornito dall'azienda.

## 1 Introduzione sullo stato energetico attuale in Europa ed Italia

Oggi giorno, la richiesta di energia nel mondo è in continua crescita. La pubblicazione della WBA del 2020 mostra che dal 2000 al 2018, il TPES (Total Primary Energy Supply) globale è aumentato da 420 EJ a 598 EJ. In particolare, nel 2018 l'81% di questa domanda è fornita da fonti fossili come il carbone, il petrolio ed il gas naturale mentre il 13.8% da fonti di energia rinnovabili tra cui il sole, il vento, le biomasse, le risorse idriche e geotermiche, etc... [1].

Anche l'elettricità ha subito un trend globale crescente, passando da 15510 TWh nel 2000 ai 26730 TWh nel 2018. Durante questo periodo anche l'energia elettrica prodotta da fonti rinnovabili ha subito un incremento globale dal 19.0% al 25.8% come riportato in Figura 1 [1].

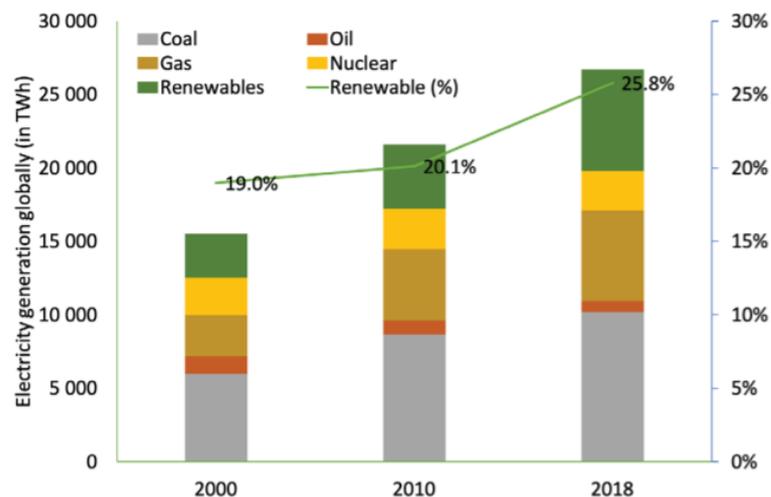
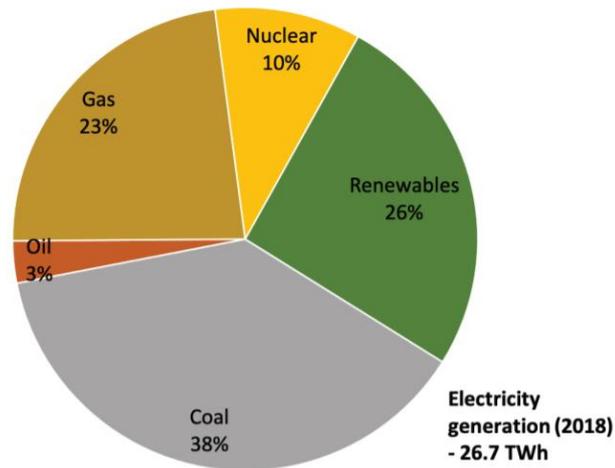


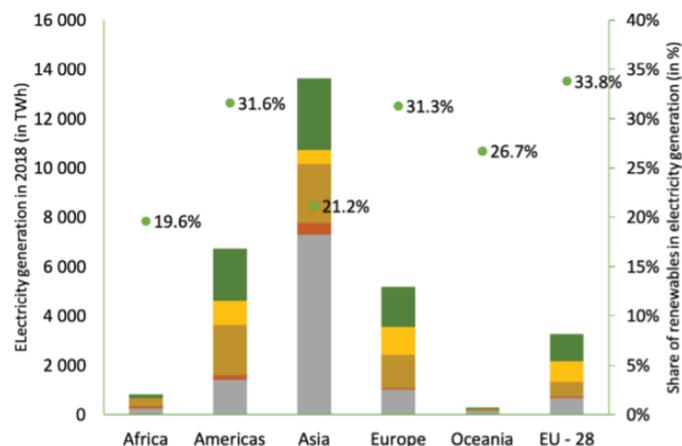
Figura 1 - Energia elettrica prodotta globalmente [1].

Inoltre, in Figura 2 si nota che il fabbisogno di energia elettrica globale nel 2018 è coperto per il 64% dai combustibili fossili, 26% da fonti rinnovabili e 10% da energia nucleare [1].



**Figura 2 - Generazione energia elettrica globale nel 2018 [1].**

Tuttavia, questa ripartizione non è uguale in tutto il mondo. La Figura 3 mostra che continenti emergenti come l'Asia sono maggiormente dipendenti da fonti fossili e hanno uno share di energia rinnovabile (21.2%) minore a quella di paesi come l'America (31.6%) e l'Europa (31.3%) [1].



**Figura 3 - Generazione energia elettrica nei continenti nel 2018 [1].**

Focalizzandosi sulle bioenergie, in particolare il settore del biogas e del biometano, secondo il rapporto della EBA (European Biogas Association), nel 2020 in Europa sono stati prodotti 15.8 miliardi di metri cubi di biogas e 2.5 miliardi di metri cubi di biometano. Questi numeri si traducono con un numero di impianti biogas pari a 18943 e 725 impianti biometano installati sul suolo europeo [2]. Nell'ottobre 2021, gli impianti

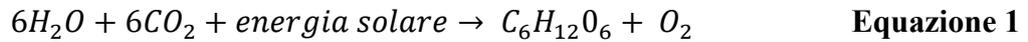
biometano installati su suolo Europeo sono aumentati a 1023 [3]. In Figura 4, sono raffigurati i 29 impianti biometano presenti in Italia. Inoltre, in base alle politiche attuali è previsto per il 2030 che l'Europa sarà in grado di produrre autonomamente 44 miliardi di metri cubi di biometano, mentre in Italia per lo stesso anno è previsto un aumento della produzione a 6.5 miliardi di metri cubi [2].



Figura 4 - Impianti biometano in Italia [3].

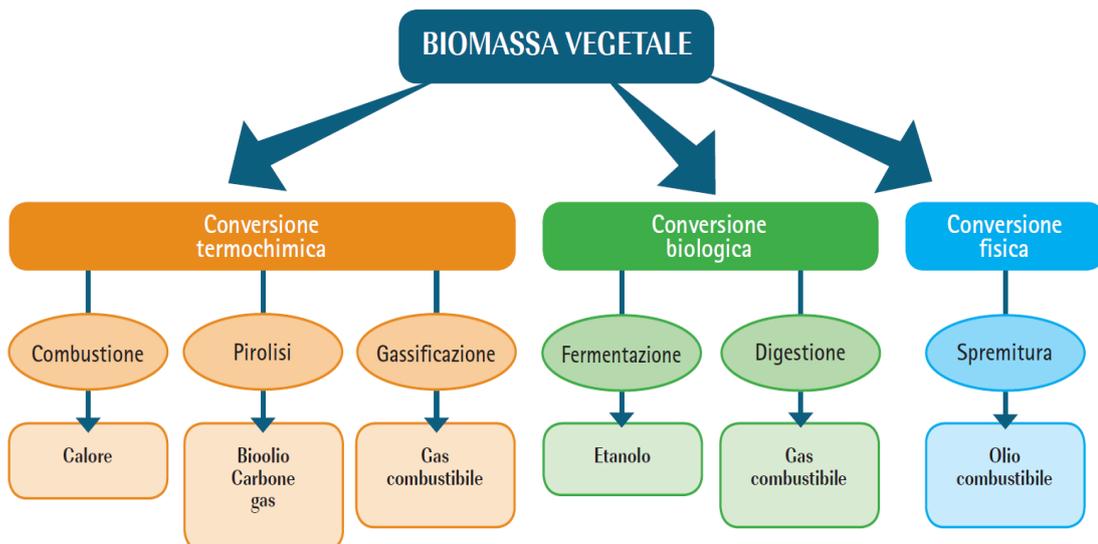
## 2 Metodi di conversione delle biomasse

L'utilizzo delle biomasse per scopi energetici è una delle possibili strategie applicabili per ridurre la dipendenza dai combustibili fossili. La crescita della materia organica delle biomasse vegetali avviene tramite la reazione di fotosintesi clorofilliana (Equazione 1).



Durante la crescita, la biomassa vegetale è quindi in grado di produrre glucosio e ossigeno, utilizzando acqua, energia solare e prelevando anidride carbonica dall'ambiente. Grazie al prelievo di  $CO_2$ , durante la fase di combustione della biomassa si ottiene un bilancio netto nullo di anidride carbonica prodotta. La direttiva UE 2018/2001 sulla promozione dell'uso dell'energia da fonti rinnovabili in Europa prevede di portare il contributo di energia prodotta attraverso fonti rinnovabili dal 18% attuale al 32% entro il 2030 [4]. L'utilizzo delle biomasse in ambito energetico può contribuire al raggiungimento di questo target. Tuttavia, la combustione delle biomasse legnose può deteriorare la qualità dell'aria a causa delle polveri sottili emesse. Inoltre, un uso non regolamentato delle stesse può esercitare pressioni sui suoli agricoli e sulle risorse idriche. Per ridurre questi effetti negativi è necessario preferire l'utilizzo di residui forestali e agricoli [5].

In Figura 5 sono riportati i principali metodi di conversione della biomassa, i quali vengono approfonditi di seguito.



**Figura 5 - Metodi di conversione della biomassa vegetale [6].**

## 2.1 Tipologie di biomasse

Secondo la Direttiva Europea 2009/28/CE e D.Lgs. 28/2011, la biomassa viene classificata come “la frazione biodegradabile dei prodotti, rifiuti e residui di origine biologica provenienti dall'agricoltura (comprendente sostanze vegetali e animali), dalla silvicoltura e dalle industrie connesse, comprese la pesca e l'acquacoltura, gli sfalci e le potature provenienti dal verde pubblico e privato, nonché la parte biodegradabile dei rifiuti industriali e urbani” [7].

Le biomasse provenienti dall'agricoltura possono derivare da colture di primo raccolto e da biomasse di integrazione. Le biomasse da integrazione sono a loro volta suddivise in colture di integrazione e dai residui dell'attività agricola [8].

Nella storia dello sviluppo della produzione del biogas italiano è stato utilizzato prevalentemente silomais (ovvero, insilato di mais). Per quanto riguarda la produzione dei biocombustibili le colture maggiormente utilizzate in Italia sono quelle oleaginose per la produzione del biodiesel ed idrocarburi di origine biologica (HVO), e i cereali da granella per la produzione dell'etanolo [8].

Le colture di integrazione sono specie di secondo raccolto (es. sorgo, triticale) coltivate seguendo le regole della corretta rotazione agronomica [8].

Le biomasse residuali, invece, sono composte dagli effluenti zootecnici, dai residui agricoli e dai sottoprodotti agro-industriali. I residui agricoli comprendono gli scarti prodotti dall'attività agricola, in particolare sono la frazione di prodotto non destinato ad uso alimentare (es. steli, tutoli, ...). I sottoprodotti agro-industriali sono invece derivati dalle trasformazioni industriali e possono essere di origine vegetale (bucchette di pomodoro, sanse di olive, ...) e animale (sangue, carnicci, ...) [8].

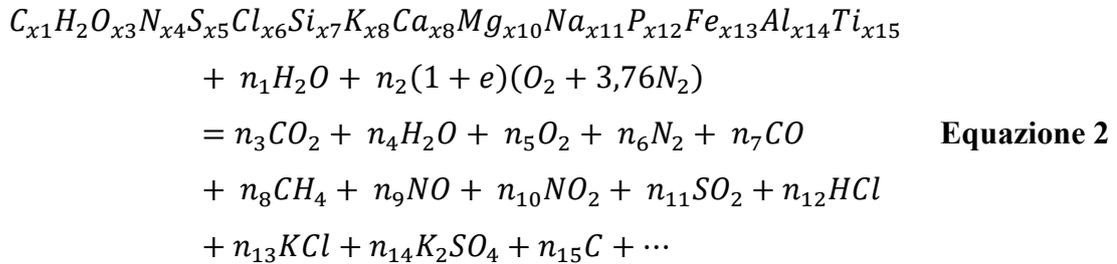
Inoltre, anche le biomasse coltivabili in terreni marginali (terreni in cui le coltivazioni tradizionali hanno una scarsa crescita e non sono redditizie [9]) o abbandonati possono contribuire al potenziale del biogas italiano [8].

Le biomasse vegetali vengono a loro volta suddivise in biomasse erbacee e legnose [10].

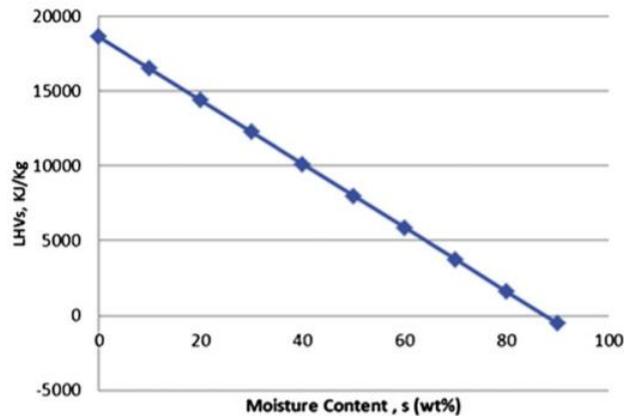
Gli impieghi delle biomasse per utilizzo energetico trovano applicazioni nella generazione di energia elettrica e/o calore, nella produzione di biometano e di biocarburanti destinati all'autotrazione [10].

## 2.2 Combustione

La combustione è una reazione esotermica dove grazie all'uso di un combustibile e ossigeno si è in grado di generare calore. L'espressione generale che descrive la reazione di combustione di una biomassa in presenza di aria è descritta in Equazione 2:



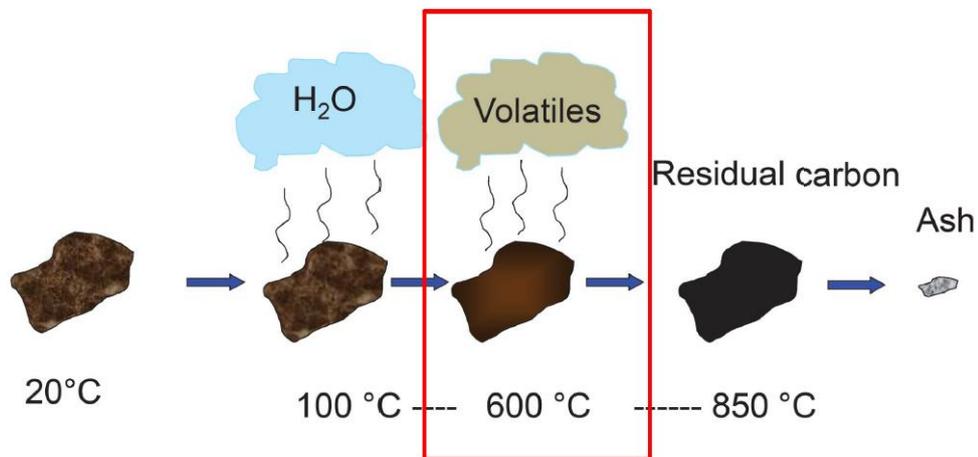
Il primo termine presente nell'Equazione 2 non è completo perché il combustibile in realtà possiede più di 15 elementi all'interno della propria struttura. I migliori combustibili sono i materiali ricchi di atomi di carbonio ed idrogeno come il carbone, il diesel, il gas naturale, il propano, il legno, i residui agricoli e i rifiuti urbani solidi [11]. Alcuni elementi non presenti, come i metalli pesanti, creano problemi di deposizione delle ceneri e sono loro stesse un problema della combustione delle biomasse. Il secondo termine considera il contenuto di umidità contenuto, il quale è un termine molto variabile. All'aumentare dell'umidità contenuta nel combustibile si ottiene come risultato una temperatura raggiunta minore perché parte dell'energia fornita dalla reazione è utilizzata per fare evaporare l'acqua. In particolare, come si evince da Figura 6, vi è una relazione lineare tra il potere calorifero inferiore (LHV) della biomassa legnosa ed il suo contenuto percentuale in peso di umidità. Generalmente contenuti di umidità maggiori del 90% non permettono di ottenere la combustione della biomassa stessa [12]. Per ottenere un processo di conversione efficiente è necessario abbassare il contenuto di umidità al 10-12%. L'efficienza raggiunta dagli impianti di cogenerazione è del 20-25%, e la loro resa è dipendente dal contenuto di umidità e dalla taglia dell'impianto stesso [6]. Il terzo termine invece considera l'aria, qui considerata grossolanamente come un composto binario di ossigeno e azoto (anche se nella realtà sono presenti altri componenti). I principali prodotti della combustione sono la CO<sub>2</sub> e la H<sub>2</sub>O, a seguire si trova l'ossigeno non reagito e l'azoto inerte presenti nell'aria. Gli altri prodotti invece sono inquinanti atmosferici, tra questi troviamo il monossido di carbonio, gli idrocarburi HC, gli ossidi di azoto e zolfo, ed elementi che causano incrostazioni come i cloruri alcalini, i solfati, i carbonati e i silicati [6, 11, 13].



**Figura 6 - LHV vs contenuto di umidità (%wt) delle biomasse legnose [12].**

### 2.3 Pirolisi

La pirolisi è un processo di decomposizione termochimica della materia organica in assenza di ossigeno. Grazie alla pirolisi, le catene di idrocarburi complessi si rompono in molecole più piccole ottenendo una frazione solida (chiamata char), una di gas condensabili (che genera una fase liquida) e una di gas incondensabili (es. H<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>).

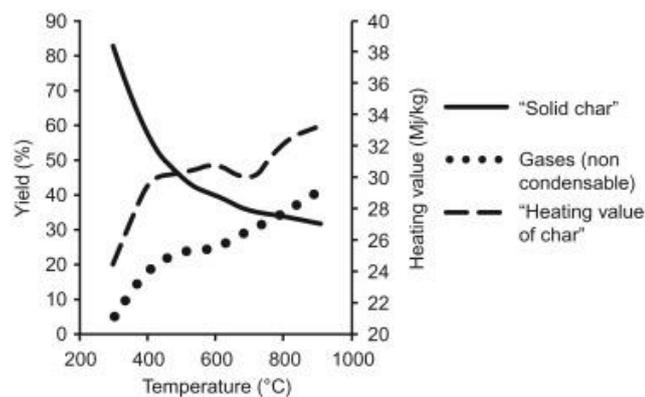


**Figura 7 - Decomposizione termica [13].**

In Figura 7 è mostrato il processo di decomposizione termica. Nella prima fase viene raggiunta una temperatura di circa 100 °C con lo scopo di essiccare la matrice di partenza, ottenendo in uscita un contenuto di umidità del 8-10%. In seguito, si prosegue in assenza di ossigeno ad una temperatura minore o uguale a 600 °C. In questa fase i composti volatili (gas incondensabili e tars) vengono liberati. I tars, secondo la definizione data da IEA, sono definiti come tutti i composti organici con un punto di ebollizione maggiore di quella del benzene. I tars si presentano in forma gassosa durante la fase di pirolisi, ma a temperature minori di 80 °C condensano e possono causare problemi di incrostazioni ai componenti del sistema e otturazioni alle tubazioni. La frazione solida rimanente è detta

char. Il char è un composto solido ricco di carbonio. Proseguendo con l'aumento di temperatura, in presenza di ossigeno, è possibile effettuare la combustione o gasificazione del char lasciando come unico prodotto solido le ceneri dei composti inorganici presenti nella biomassa [13].

Inoltre, come mostrato in Figura 8 la temperatura di pirolisi influenza la composizione dei prodotti gassosi e del char. Per temperature basse si ottengono minori quantità di gas incondensabili e una maggiore produzione di char, mentre con l'aumentare della temperatura si ottiene un aumento in quantità dei primi e una diminuzione dei secondi. Nonostante l'aumento di temperatura comporti una produzione minore di char, il suo potere calorifero aumenta con essa. Questo è dovuto al fatto che le sostanze volatili vengono rilasciate nei gas incondensabili e tars, mentre il char aumenta il suo potere calorifero grazie al contenuto di carbonio maggiore [13].

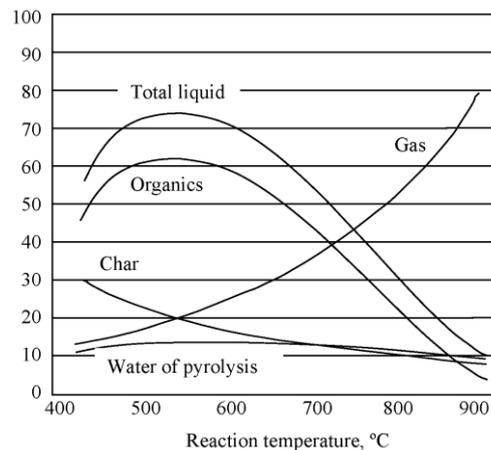


**Figura 8 - Relazione tra produzione di char e gas incondensabili vs temperatura [13].**

Oltre alla dipendenza dalla temperatura, la pirolisi è anche funzione del tempo di residenza all'interno del reattore. Vengono quindi descritti e comparati i principali metodi utilizzati:

- *Pirolisi veloce/flash*: La pirolisi veloce è caratterizzata da elevati heating rates, temperature nel range dei 450-600 °C e un veloce raffreddamento a valle del reattore di pirolisi per evitare un'ulteriore conversione dei prodotti. I parametri che caratterizzano la pirolisi veloce possono essere riassunti come segue:
  - Temperatura del reattore: 450-600 °C
  - Alti heating rates > 1000 °C/s
  - Tempi di residenza bassi < 2 secondi
  - Rapido raffreddamento dei vapori a valle del reattore di pirolisi

Il processo permette di ottenere una tipica composizione in uscita con una ripartizione del 13% gas incondensabili, 12% char e 75% di liquidi (con all'interno un contenuto di acqua pari al 25%). Il prodotto principale risulta essere la componente liquida. Questa trova impiego per la generazione di calore, elettricità, prodotti chimici e combustibile per i trasporti (un esempio, in seguito a raffinazione, è l'olio biologico il quale possiede un potere calorifero inferiore di circa 17 MJ/kg e può diventare un potenziale sostituto del diesel [13]). In Figura 9 è mostrata la resa dei prodotti in funzione alla temperatura di lavoro del reattore. Risulta evidente che se l'obiettivo è la produzione di liquidi condensabili la temperatura di lavoro ottimale avviene a circa 500 °C, mentre per temperature maggiori di 600 °C si ottiene una drastica riduzione della componente liquida e solida ed un rapido aumento dei gas incondensabili [14].



**Figura 9 - Rese di liquidi condensabili, gas incondensabili e char vs. temperatura [14].**

- *Pirolisi intermedia*: La pirolisi intermedia utilizza invece temperature e heating rates minori rispetto alla pirolisi veloce ed un tempo di residenza maggiore. Le possibili condizioni di lavoro sono riassunte come segue [13]:
  - Temperatura del reattore: 400-500°C
  - Heating rates compresi tra 1-1000 °C/s
  - Tempi di residenza di circa 10-30 secondi

Il processo permette di ottenere una composizione in uscita di 25% gas incondensabili, 25% di char e 50% di liquidi [13]. I prodotti della pirolisi intermedia possiedono una buona distribuzione e si ha la possibilità di produrre contemporaneamente olio biologico e biochar, mentre la pirolisi veloce richiede tecniche di raffinazione per la produzione di olio vegetale e fornisce un biochar in

bassa quantità e di scarsa qualità [15]. In aggiunta, la pirolisi intermedia richiede temperature minori, è flessibile ad una vasta gamma di materie prime e permette di ottenere prodotti di alta qualità [16-19]. Inoltre, può essere una buona scelta quando l'obiettivo è la coproduzione di biochar, olio vegetale e gas incondensabili [20].

- *Pirolisi lenta*: La pirolisi lenta è caratterizzata dalle temperature basse, da piccoli valori di heating rate e da tempi di residenza maggiori. Vengono di seguito riportati alcuni parametri per questa condizione [13]:
  - o Temperatura del reattore: circa 290 °C
  - o Heating rates:  $\leq 1$  °C/s
  - o Tempi di residenza di circa 30 minuti

I prodotti ottenuti sono ripartiti al 23% nei gas incondensabili, 77% char e 0-5 % di liquidi [13]. Le frazioni di sostanza organica volatile presenti nella fase gassosa reagiscono tra di loro formando char e una frazione liquida [21]. Grazie alla pirolisi lenta è possibile ottenere un char di buona qualità e in grande quantità, mentre il processo non è adatto per la produzione di olio vegetale a causa della bassa qualità e quantità del prodotto [22].

In Tabella 1, sono riassunte le condizioni di lavoro e i prodotti restituiti dei processi sopra descritti:

Tipo di pirolisi	Condizioni	Gas	Liquido	Char
Veloce/flash	Temperatura del reattore: 450-600 °C Alti heating rates > 1000 °C/s Tempi di residenza bassi < 2 secondi Rapido raffreddamento dei vapori a valle del reattore	13%	75%	12%
Intermedia	Temperatura del reattore: 400-500°C Heating rates compresi tra 1-1000 °C/s Tempi di residenza di circa 10-30 secondi	25%	50%	25%
Lenta	Temperatura del reattore: circa 290 °C Heating rates: $\leq 1$ °C/s Tempi di residenza di circa 30 minuti	23%	0-5%	77%

**Tabella 1 - Riassunto condizioni di lavoro e prodotti delle tipologie di pirolisi.**

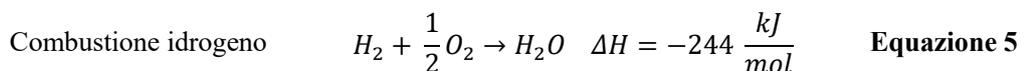
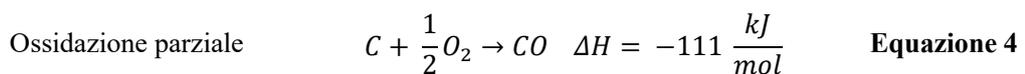
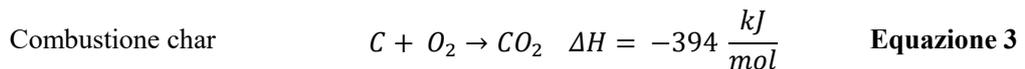
## 2.4 Gassificazione

La gassificazione è un metodo con una temperatura di lavoro tipica di 800-1100 °C che permette di convertire un composto organico in fase solida o liquida in una fase gassosa con un potere calorifero inferiore sfruttabile [13] ed una solida. La fase solida rappresenta la frazione organica che non è stata convertita dal processo di gassificazione più la componente inerte (ceneri) della biomassa. La fase solida è anche chiamata char. La fase gassosa, invece, è composta da una miscela di CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, idrocarburi leggeri come il propano e l'etano e idrocarburi pesanti come i tars. Tuttavia, nella componente gassosa possono essere presenti anche dei composti non desiderati come l'acido cloridrico HCl, l'acido solfidrico H<sub>2</sub>S oppure componenti inerti come l'azoto N<sub>2</sub>. Alcuni impieghi del syngas sono la produzione di energia elettrica alimentando turbine a gas oppure la produzione di biocombustibili [23].

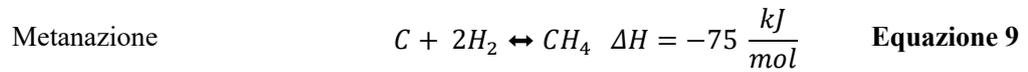
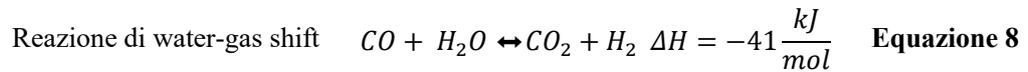
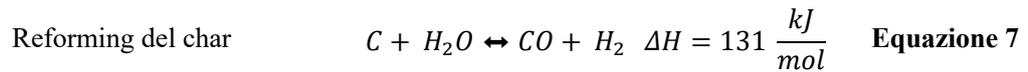
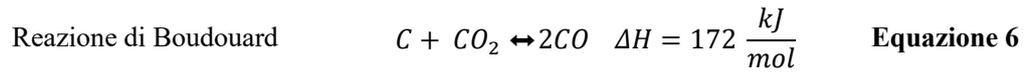
In Figura 10, sono mostrate le principali fasi che si verificano nel processo di gassificazione [23]:

- *Ossidazione*: Durante questa fase viene fornito, attraverso reazioni esotermiche, il calore necessario per alimentare gli step endotermici successivi. Questa fase viene effettuata con una quantità di ossigeno minore di quella richiesta dalla reazione stechiometrica con l'obiettivo di ottenere un'ossidazione parziale della biomassa.

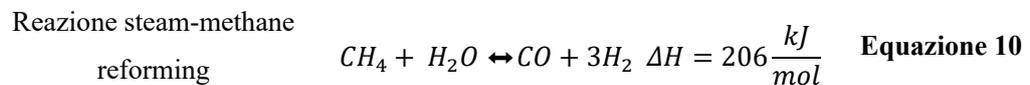
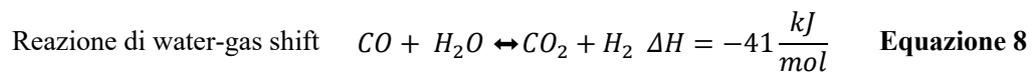
Le principali reazioni chimiche possono essere semplificate come segue:



- *Essiccazione*: In questo step, parte del calore generato nella fase di ossidazione viene utilizzato per abbassare il contenuto di umidità all'interno della biomassa. Il calore necessario è funzione della quantità di umidità presente nella biomassa di partenza.
- *Pirolisi*: Vedi paragrafo 2.3
- *Riduzione*: Durante questa fase la miscela di gas e il char formati nella fase di ossidazione e pirolisi reagiscono tra loro formando il prodotto finale (syngas). Le reazioni fondamentali del processo sono le seguenti:



La reazione di Boudouard e di reforming del char sono endotermiche, mentre le reazioni di water-gas shift e di metanazione sono esotermiche. Nonostante la componente esotermica, globalmente è l'effetto endotermico delle prime due reazioni a prevalere. La scelta della temperatura di lavoro risulta essenziale per determinare l'equilibrio generale delle reazioni. In particolare, ad alte temperature si ottiene l'incremento dell'ossidazione del char e la riduzione della formazione dei tar, tuttavia il syngas prodotto avrà un potere calorifero minore. Ad alte temperature, come negli impianti di gassificazione del carbone, si può ipotizzare che tutto il contenuto di carbonio venga convertito e le reazioni dominanti si ridurrebbero alle seguenti [13, 23]:



- *Decomposizione dei tars*: Un ulteriore passaggio può essere quello di ridurre i tars presenti in idrocarburi più leggeri. Tuttavia, la scelta di questo step dipende dall'impiego che si vuole fare del syngas.

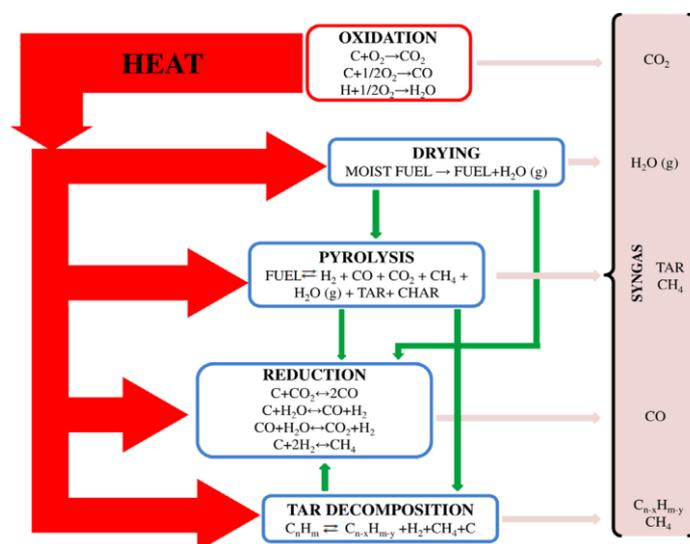


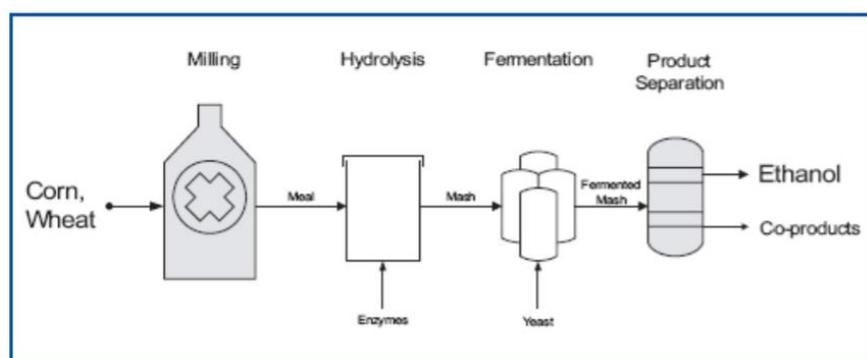
Figura 10 - Fasi del processo di gassificazione [23].

## 2.5 Fermentazione

La fermentazione alcolica per la produzione di etanolo è un processo che utilizza come materia prima biomasse ricche di zuccheri (alcuni esempi sono i cereali amidacei come il mais, colture zuccherine come la canna da zucchero, e le vinacce) [24, 25].

In Figura 11 viene data una spiegazione grafica del processo. Il primo passo prevede la macinazione della biomassa che si vuole trattare. Nel caso in cui si tratti un cereale sarà necessario prima separare e poi selezionare i semi, mentre se in ingresso si ha una coltura zuccherina sarà necessario dividerne le parti zuccherine. In seguito, si entra nel cuore del processo, il quale si divide in due macrofasi. Nella prima si verifica una fase di idrolisi enzimatica che permette di ridurre gli zuccherini complessi contenuti nell'amido e nell'emicellulosa in monosaccaridi come il glucosio e fruttosio. Nella seconda fase invece, un lievito permette di fermentare gli zuccheri semplici già presenti nella biomassa di partenza e quelli scissi dai complessi in etanolo in condizioni anaerobiche. Infine, procedendo ad una separazione dei prodotti sarà possibile ottenere l'etanolo. [24,25]

Il bioetanolo ottenuto trova impiego come carburante per autotrazione, esso può essere utilizzato in forma pura oppure miscelato in diverse quantità con la benzina di origine fossile. Non è richiesta la modifica del motore del veicolo quando la sua concentrazione all'interno della miscela è inferiore al 40%. Inoltre, il bioetanolo può essere utilizzato per la produzione dell'etere etilbutilico, un additivo presente in concentrazioni fino al 10% nelle benzine in grado di aumentare le prestazioni e ridurre l'emissione di inquinanti. [24-26]



**Figura 11 - Processo di fermentazione alcolica [27].**

## 2.6 Spremitura

La spremitura è un metodo di conversione della biomassa fisico. Questa viene applicata sulla granella di biomasse ad alto contenuto di olio (come il girasole, la colza e la soia) [6]. La materia prima viene inizialmente essiccata. In seguito, inizia il processo di estrazione. L'estrazione dell'olio combustibile avviene mediante un trattamento a vapore della granella che, attraverso una spremitura meccanica permette di estrarre circa il 30% di olio. L'olio non estratto contenuto nella restante parte solida viene estratto utilizzando un solvente chimico (come l'esano) che viene poi riciclato. Grazie a questa metodologia è possibile estrarre più del 90% del contenuto originario di olio presente nella granella [27]. Dalla spremitura si ottengono come prodotti dei pannelli proteici (la parte solida rimanente della granella) utilizzabili nell'industria mangimistica e il già citato olio combustibile. L'olio combustibile può essere a sua volta convertito, attraverso un processo di transesterificazione in biodiesel e glicerina. Il biodiesel può essere impiegato nel settore dei trasporti come sostituto del gasolio di origine fossile, mentre la glicerina è una materia prima utilizzata nell'industria cosmetica [6].

## 2.7 Digestione anaerobica

La digestione anaerobica è un processo nel quale avviene la degradazione della parte organica del substrato compiuta da diversi microrganismi in assenza di ossigeno. Alcuni possibili substrati per la digestione anaerobica sono le biomasse vegetali e animali, i liquami e le deiezioni zootecniche, le acque di fognatura e i residui organici da rifiuto. Inoltre, grazie a questo processo è possibile smaltire diversi tipi di rifiuti riuscendo ad abbattere i costi di smaltimento e il peso ambientale degli stessi [28]. Essa è soggetta a differenti fasi in cui agiscono differenti gruppi microbici. Le principali sono l'idrolisi, l'acetogenesi, l'acidogenesi e la metanogenesi [29]. Al termine della fase metanigena si ottiene il biogas composto in prevalenza da metano  $\text{CH}_4$  e  $\text{CO}_2$  e tracce minori di altri gas. La concentrazione delle due molecole ottenute è funzione del tipo di substrato/i utilizzato/i. Il biogas ottenuto è così composto per il 50-70% da metano e 30-50% da anidride carbonica [28]. In Figura 12 sono riportati i principali processi che interessano la digestione anaerobica e di seguito vengono descritte.

### Idrolisi

In questa prima fase, i batteri idrolitici permettono la riduzione di substrati aventi molecole complesse quali i carboidrati, le proteine e i lipidi in molecole più semplici (monomeri e oligomeri) [29]. La riduzione da parte dei batteri avviene in presenza di acqua e il tempo richiesto dal processo è di qualche ora nel caso dei carboidrati, mentre sono richiesti alcuni giorni per la riduzione delle proteine e dei lipidi. Il processo risulta particolarmente lento ed incompleto nel caso si tratti una biomassa ad alto contenuto di lignina e/o lignocellulosa [30].

In particolare, si ottiene la riduzione dei carboidrati in monosaccaridi, delle proteine in amminoacidi e dei grassi in acidi grassi [29].

### Acidogenesi

Simultaneamente all'idrolisi avviene la fermentazione da parte dei batteri fermentativi dei prodotti dell'idrolisi. Si ottiene così la formazione di acidi volatili grassi come l'acido butirrico e l'acido propionico. Altri prodotti sono la formazione di alcoli (etanolo e metanolo), anidride carbonica e idrogeno. La fermentazione degli amminoacidi comporta anche la formazione di ammonio  $\text{NH}_3$  [29].

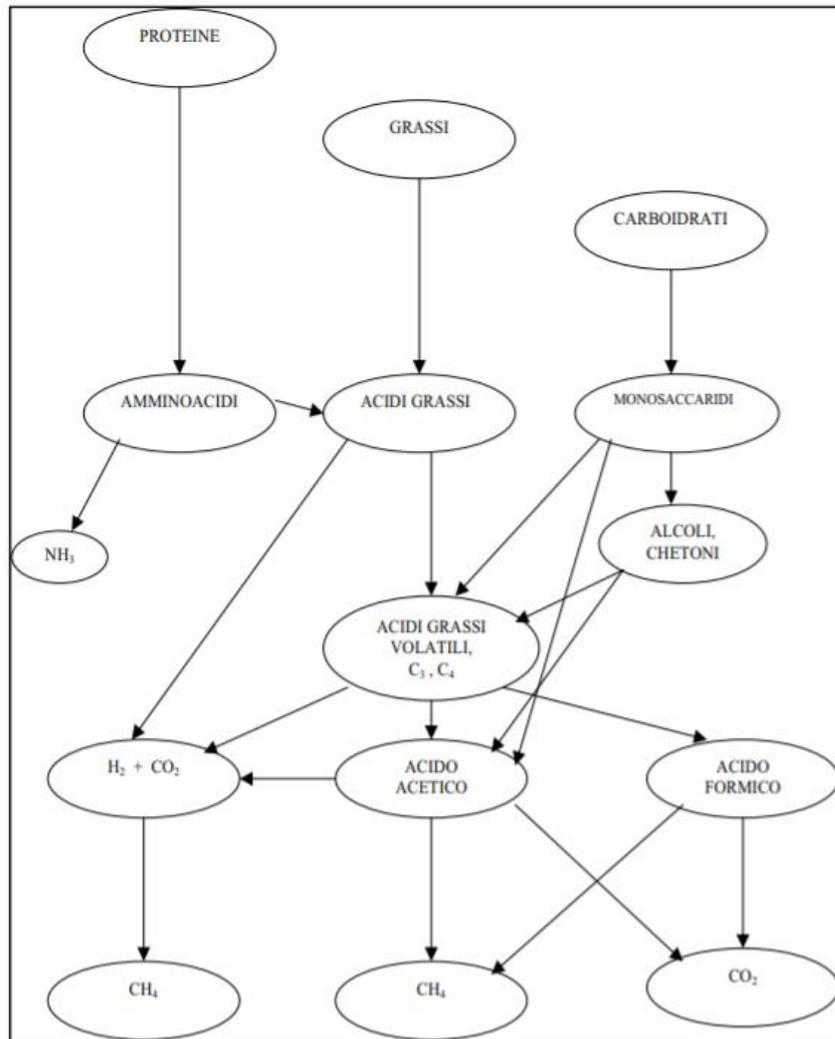
### Acetogenesi

Durante questa fase i prodotti della fase di acidogenesi subiscono la trasformazione attraverso i batteri acetogeni per formare prevalentemente acido acetico, acido formico,  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2$ . È necessario tenere sotto controllo la concentrazione di idrogeno nei prodotti perché può comportare l'inibizione del processo portando l'equilibrio della reazione verso la formazione di acidi e alcoli, sfavorendo la formazione dei prodotti desiderati [29].

### Metanogenesi

Questa è l'ultima fase del processo nella quale i batteri metanigeni permettono di ottenere la formazione del metano  $\text{CH}_4$ . In particolare, sono possibili due processi ad opera di batteri distinti. I primi sono i batteri acetoclasti che permettono di ottenere dall'acido acetico, formatosi nella fase di acidogenesi,  $\text{CH}_4$  e  $\text{CO}_2$ , mentre i secondi sono i batteri idrogenofili che ossidano l'idrogeno in  $\text{CH}_4$ . A prevalere nella formazione del metano è il primo processo con un contributo del 72%, mentre il contributo del secondo è il restante 28%. Entrambi i due ceppi di batteri sono essenziali in quanto i batteri idrogenofili permettono di tenere sotto controllo la concentrazione di idrogeno nella fase di acetogenesi. Invece, la via acetoclastica permette la conversione dell'acido acetico e

dell'acido formico in metano evitando così un eccesso di acidità che può inibire i processi di degradazione dei substrati organici [29].



**Figura 12 - Fasi della digestione anaerobica [29].**

### 3 Digestione anaerobica

La digestione anaerobica è un processo che permette di degradare in condizioni anaerobiche la sostanza organica producendo principalmente  $\text{CH}_4$  e  $\text{CO}_2$ . La degradazione dei substrati avviene mediante diverse popolazioni batteriche che interagiscono tra di loro durante tutte le fasi del processo. Le fasi del processo e la descrizione della degradazione delle macromolecole in composti intermediari per ottenere poi i prodotti finali sono descritte nel Paragrafo 2.7.

#### 3.1 Biochimica del processo

La degradazione dei substrati fornisce energia chimica di ossidazione per la popolazione batterica ed energia per sintetizzare nuove cellule batteriche. L'ossidazione, in condizioni anaerobiche, avviene con il rilascio da parte del substrato (donatore) di una coppia di elettroni ad un accettore ed è catalizzata da coenzimi  $\text{NAD}^+$  e  $\text{NADP}^+$ . La sostanza organica viene ossidata attraverso reazioni di ossidoriduzione dei componenti del substrato (carbonio, ossigeno, azoto, zolfo). Mediante questo processo vengono quindi ossidati i carboidrati, le proteine e i lipidi. Invece, la formazione di metano avviene tramite la riduzione della  $\text{CO}_2$  oppure in seguito alla riduzione dell'acido acetico. A valle del processo, i prodotti della digestione anaerobica sono metano e biossido di carbonio. Il primo è un composto con bassissima solubilità, mentre il secondo è solubile. La  $\text{CO}_2$  è quindi suddivisa in una parte gassosa ed in una componente liquida. Nella fase liquida partecipa alla formazione dell'acido acetico [29].

#### 3.2 Temperature di processo

Le popolazioni batteriche che permettono al processo di digestione anaerobica di sostenersi sono sensibili alla temperatura. Al variare della temperatura, infatti, si creano nuovi equilibri con composizioni batteriche differenti modificando e causando instabilità al processo di digestione [31, 32]. Solitamente, i range di temperatura a cui lavorano i digestori sono suddivisi in tre regimi:

- **Regime psicrofilo:** temperature inferiori a  $20\text{ }^\circ\text{C}$  [29]
- **Regime mesofilo:** temperature comprese tra  $20\text{-}40\text{ }^\circ\text{C}$ , con ottimo a  $35\text{-}37\text{ }^\circ\text{C}$  [33]
- **Regime termofilo:** temperature superiori ai  $45\text{ }^\circ\text{C}$  [29]

### 3.3 Parametri che caratterizzano il substrato

I principali parametri che caratterizzano il substrato sono:

- **ST (Solidi Totali):** è il contenuto di tutte le sostanze disciolte ed in sospensione all'interno dell'acqua naturale. La determinazione del contenuto di solidi totali (chiamata anche sostanza secca) viene effettuata per essiccamento a 105 °C per 24 ore. All'interno dei ST è presente una componente organica (SV) ed una inerte. Sono solitamente espressi come kg/ton t.q [29].
- **SV (Solidi Volatili):** è la frazione della sostanza secca che viene volatilizzata senza rilasciare ceneri ad una temperatura di combustione di 550 °C. I solidi volatili rappresentano parte della componente organica degradabile in biogas. Sono definiti come %ST [29]. Solitamente le culture energetiche hanno un contenuto di SV superiore al 90%, mentre nei reflui zootecnici si fermano al 60-70% [34].
- **Ceneri:** Rappresentano la componente solida rimanente dopo la combustione dei solidi totali a 550 °C [29]. E' la frazione inerte, costituita da composti inorganici come sali e metalli pesanti. Sono definiti come % su ST.
- **SGP (Specific Gas Production o Produzione Specifica di Gas):** è un parametro utilizzato per esprimere la resa di degradazione della sostanza organica in biogas di un substrato [29]. Viene solitamente espressa con  $\text{Nm}^3/\text{kgSV}$  o  $\text{Nm}^3/\text{kg}_{\text{substrato}}$ .
- **Percentuale di CH<sub>4</sub> nel biogas:** esprime il valore percentuale medio di metano prodotto all'interno del biogas.
- **TKN (Azoto Totale Kjeldahl):** esprime l'azoto totale contenuto nel substrato. Comprende l'azoto organico, l'ammoniaca e l'ammonio.
- **COD (Chemical Oxygen Demand):** è la quantità di ossigeno necessaria per ossidare i composti organici ed inorganici contenuti in un campione d'acqua ed è espresso in  $\text{mgO}_2/\text{L}$  [35].
- **BOD (Biochemical Oxygen Demand):** è la quantità di ossigeno necessaria per l'ossidazione della sostanza organica biologicamente attiva all'interno del campione ed è espressa in  $\text{mgO}_2/\text{L}$  [29]. Tuttavia, il COD è ricavabile con un test più veloce ed accurato e viene solitamente utilizzato per stimare il BOD [36].
- **Rapporto C/N:** Il rapporto carbonio-azoto della matrice in ingresso al digestore è uno dei più importanti parametri da rispettare per ottenere una corretta attività biologica. Una quantità di azoto insufficiente (analogamente all'effetto tampone fornito da ammoniaca e carbonato di calcio) rallenta i processi biologici riducendo

la produzione di biogas [34]. Elevati valori del rapporto C/N possono causare un rallentamento della degradazione della sostanza organica [37], mentre valori troppo bassi possono inibire il processo a causa di concentrazioni troppo elevate di ammoniaca [38]. Per ottenere la massima degradazione, in condizioni di stabilità biologica, il rapporto C/N deve avere un valore compreso tra 20 e 30 [39].

- **Rapporto C/P:** il fosforo è un altro nutriente utile ma necessario in concentrazioni minori rispetto all'azoto. Valori tipici del rapporto carbonio-fosforo sono compresi tra 120 e 150 [34].
- **Rapporto C/K:** il rapporto carbonio-potassio deve risiedere nell'intervallo 45-100 [40].
- **Rapporto C/S:** il rapporto carbonio/zolfo deve essere tenuto sotto controllo per evitare un accumulo della H<sub>2</sub>S nel biogas prodotto. Valori superiori a 40 permettono di ottenere una concentrazione di acido solfidrico minore al 2% [41].
- **Micronutrienti:** sono essenziali per lo svolgimento di diverse reazioni biochimiche. Tra i principali micronutrienti si trova il ferro (Fe), il molibdeno (Mo), il rame (Cu), il nichel (Ni), lo zinco (Zn), il manganese (Mn), il selenio (Se) e il tungsteno (W). Tutti gli elementi citati sono necessari per la crescita batterica. In particolare, elementi come il molibdeno, selenio, nichel e il ferro sono coinvolti nella metanogenesi, dove il molibdeno e il ferro sono anche utili per inibire l'attività dei batteri solforiduttori riducendo il contenuto di H<sub>2</sub>S presente nel biogas [42].

### 3.4 Parametri chimici per la stabilità del processo

Per mantenere la stabilità della digestione anaerobica, è necessario che alcuni parametri rientrino all'interno di certi intervalli. In caso contrario, si può creare una condizione di instabilità che può rallentare la degradazione della sostanza organica nelle diverse fasi, o in casi più gravi distruggere interi gruppi batterici bloccando il funzionamento del digestore. Per verificare che la biologia sia intatta vengono condotte analisi sul digestato, cioè il materiale digerito, e sul biogas dei seguenti parametri.

#### ***Acidi grassi volatili (AGV)***

La concentrazione di acidi grassi volatili è espressa come concentrazione di acido acetico. Questo parametro è influenzato dalla degradazione dei substrati, da parte di batteri idrolitici e acidificanti, in acido acetico. Infatti, all'aumentare del carico in ingresso aumenta il contenuto di AGV a causa di un maggior contributo della fase di idrolisi e di acidogenesi. Se il carico è troppo elevato si possono creare instabilità o inibizioni nelle fasi successive (in particolare nella fase di metagenesi), riducendo l'effetto tampone ed abbassando il pH. Risulta quindi necessario tenere sotto controllo la sua variazione, piuttosto che il valore assoluto [29,34].

#### ***Alcalinità***

L'alcalinità è generalmente espressa come la capacità di un sistema nell'accettare protoni. Solitamente viene espressa come concentrazione di  $\text{CaCO}_3$ , dove valori compresi tra 3000-5000  $\text{mgCaCO}_3$  si riscontrano in digestori che lavorano in condizioni biologiche stabili. L'alcalinità è il parametro che fornisce al sistema l'effetto tampone. L'alcalinità, all'interno del digestore, è infatti influenzata dalla copresenza dell'ammoniaca generata dalla degradazione delle proteine e dalla  $\text{CO}_2$  disciolta nella fase liquida. Grazie all'effetto tampone fornito da queste due molecole, l'accumulo di AGV può essere tamponato evitando uno squilibrio verso le fasi di idrolisi e di acidogenesi a discapito della fase metanigena e prevenire l'abbassamento del pH [29].

#### ***Rapporto AGV/Alcalinità***

Come già descritto, la concentrazione di AGV e di alcalinità sono due parametri che descrivono la stabilità della digestione. Il rapporto tra i due permette di descrivere la dinamica del processo relazionando i substrati caricati in via di degradazione (AGV) e il digestato (alcalinità) che agisce da tampone. Valori di questo rapporto intorno a 0.3 indicano una condizione di stabilità [29,34].

### ***Concentrazione di ammoniaca***

L'ammoniaca è una sostanza essenziale per mantenere stabile la biologia della digestione anaerobica. Essa contribuisce nel fornire l'effetto tampone contro l'accumulo di AGV. Tuttavia, concentrazioni elevate possono essere tossiche inibendo sia i batteri acidogeni che i metanigeni. Intervalli di concentrazione tipici sono [34]:

- 200-1500 mg/L: processo stabile senza presenza di criticità
- 1500-3000 mg/L: tossica quando il pH è minore di 7.4
- $\geq 3000$  mg/L: tossica

### ***pH***

Il valore di pH è associato alla presenza degli AGV, del  $\text{CaCO}_3$ , e della  $\text{NH}_3$ . Il pH è quindi legato alla capacità alla capacità tamponante. Tuttavia, la risposta del pH avviene con un certo ritardo rispetto alle variazioni degli altri parametri citati. Risulta necessario associare il pH alle variazioni delle concentrazioni di AGV, dell'alcalinità, dell'ammoniaca e alla composizione del biogas prodotto. Tuttavia, se il range in cui risiede il pH è compreso tra 6.5-8 il sistema è stabile. Valori inferiori a 6.5 indicano un aumento della concentrazione degli AGV con una conseguente riduzione dell'effetto tampone causando instabilità [29,34].

### ***Temperatura***

Le diverse fasi del processo di digestione anaerobica sono governate da popolazioni batteriche eterogenee sensibili a differenti intervalli di temperatura. Variazioni di temperature, anche piccole, accelerano l'attività microbica di alcuni batteri e ne rallentano quella di altri, instaurando un nuovo equilibrio della flora batterica. Risulta necessario mantenere la temperatura costante e prossima ai valori ottimali per ottenere la massima degradazione dei substrati in biogas [29].

### ***Composizione del biogas***

In un digestore che lavora in condizioni di stabilità la produzione e la composizione del biogas è costante nel tempo. Tuttavia, squilibri tra i due prodotti principali (metano e anidride carbonica) forniscono indicazioni sullo stato di salute biologica. In particolare, valori di biossido di carbonio crescenti e produzioni di biogas decrescenti indicano un accumulo degli AGV con una conseguente diminuzione della fase metanigena. Anche la concentrazione dell'idrogeno è in grado di fornire informazioni sull'attività biologica della digestione anaerobica. Infatti, elevate concentrazioni di idrogeno nel biogas possono

causare l'inibizione del processo determinando uno squilibrio verso i reagenti (acidi e alcoli) durante la fase di acetogenesi diminuendo la resa della successiva fase di metanogenesi. Per avere concentrazioni accettabili di idrogeno, è necessaria l'ossidazione dell'idrogeno da parte dei batteri idrogenotrofi presenti nella fase metanigena ottenendo così a monte la conversione dell'acido acetico e degli alcoli in acido acetico, acido formico, CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> [29].

### 3.5 Parametri per la gestione del digestore

I parametri di gestione del digestore forniscono informazioni sul tempo di permanenza della sostanza all'interno del digestore, sulla concentrazione dei batteri, sulle rese di produzione specifiche sul volume, etc. [29].

Le principali grandezze sono riportate di seguito:

- **HRT (Hydraulic Retention Time o Tempo di Ritenzione Idraulica):** è definito come il rapporto tra il volume del digestore e la portata della ricetta di alimentazione. Esprime il numero di giorni di permanenza all'interno del reattore della sostanza inserita [29].
- **OLR (Organic Loading Rate o Carico Organico Volumetrico):** è il contenuto di sostanza organica per unità di volume del digestore. L'OLR è influenzato dalla concentrazione del substrato e dal HRT. All'aumentare della concentrazione di substrato si ha un aumento del OLR, con un incremento di biogas prodotto, anche se eccessive concentrazioni possono creare inibizioni dovute ad un accumulo degli AGV [43]. Questo parametro può essere espresso con diverse unità di misura usate per descrivere il substrato (ST, SV, COD, BOD) [29].
- **SRT (Solid Retention Time):** è definito come il rapporto tra il contenuto totale di solidi volatili nel digestore e la portata di solidi in uscita dal digestore [29].
- **CF (Fattore di carico organico volumetrico):** è definita come la quantità di substrato in ingresso riferita al contenuto di solidi volatili presenti nel digestore nell'unità di tempo [29].

### 3.6 Tipi di impianto

Esistono diverse tipologie di impianti biogas con caratteristiche differenti tra di loro. La scelta dell'impianto dipende in particolar modo dai substrati utilizzati e da considerazioni di carattere tecnico-economico [44].

Una prima distinzione dei reattori risiede nel comportamento idrodinamico e si distinguono in:

- **Completamente miscelati:** sono i digestori più flessibili e in grado di lavorare con varietà diverse di substrati. Sono la soluzione più utilizzata quando il digestore lavora con un contenuto di solidi del 2-10%. Il sistema di miscelamento è solitamente meccanico. Tuttavia, è possibile ricircolare il biogas all'interno del digestore per migliorare l'omogeneità di miscelazione. È possibile anche ricircolare il digestato con l'ausilio di una pompa per aumentare ulteriormente il grado di miscelazione. Questi tipi di digestori operano in regimi mesofili e termofili ed hanno un HRT di 20-30 giorni. La miscelazione, inoltre, può essere continua o intermittente [45]. I CSTR (Continuous-flow Stirred-Tank Reactor) sono reattori a miscelazione continua alimentati da un flusso costante di materia e dotati di un sistema di agitazione costante. Idealmente si ottiene un miscelamento perfetto all'interno del reattore, nella realtà un problema comune è la stratificazione in diverse fasi a causa della differente densità dei composti che compongono il fluido.
- **Plug-flow:** sono anche nominati reattori a pistone e consistono in un digestore rettangolare orizzontale riscaldato al cui interno non avviene nessuna miscelazione meccanica. Il substrato fresco entra nel reattore spinto da un pistone, mentre dall'altro lato viene estratto il materiale digerito (cioè il digestato). Solitamente sono utilizzati per operare in regimi di temperatura mesofili e sono caratterizzati da un HRT di 20-30 giorni [45].

Una seconda caratterizzazione è la suddivisione degli impianti in reattori monostadio e multistadio. I reattori monostadio sono caratterizzati da un unico reattore al cui interno si svolgono tutte le fasi della digestione anaerobica. I reattori di tipo CSTR sono la tipologia predominante grazie alla loro capacità di effettuare una miscelazione continua. La suddivisione del reattore in più stadi permette di differenziare le diverse fasi della digestione. Nel primo stadio si svolgono le fasi di idrolisi, acidogenesi e acetogenesi e la velocità di reazione è limitata dalla fase di idrolisi, mentre nel secondo stadio si compie la fase di metanogenesi. L'utilizzo di due o più stadi permette di utilizzare quei substrati

con una sostanza degradabile velocemente, evitando l'accumulo di AGV che rallenterebbero ed interromperebbero produzione di metano [44].

Un'ulteriore classificazione degli impianti biogas e biometano è effettuata in base al contenuto di sostanza secca a cui operano. Diversi contenuti di solidi totali all'interno del digestore, richiedono digestori con tecnologie differenti. Esistono tre tipi di categorie per definire il processo di digestione [29]:

- **Digestione a umido (Wet Process):** il contenuto di sostanza secca all'interno del digestore è inferiore al 10%.
- **Digestione semisecca (Semi-Dry Process):** il contenuto di sostanza secca all'interno del digestore è circa il 15-20%.
- **Digestione secca (Dry Process):** il contenuto di sostanza secca è elevato, solitamente compreso tra il 25-40%.

### ***Digestione a umido***

Nella digestione ad umido la matrice in ingresso al digestore viene trattata fino ad ottenere un contenuto di sostanza secca inferiore al 10% attraverso una diluizione con acqua o ricircolando parte del digestato in uscita dal digestore. I reattori utilizzati sono prevalentemente di tipo completamente miscelato CSTR. L'OLR a cui operano è solitamente basso con valori di 2-4 kgSV/m<sup>3</sup>giorno (fino ad un massimo di 6 kgSV/m<sup>3</sup>giorno) perché carichi maggiori causano una diminuzione del biogas prodotto a causa di un accumulo di inibenti. Mentre HRT tipici sono di 10-15 giorni, ma la ritenzione può essere prolungata fino a 30 giorni. Inoltre, è prevista anche la rimozione di sostanze non desiderate come inerti, corpi grossolani e plastiche che potrebbero danneggiare parti del digestore. La seguente tecnologia permette di ottenere una buona diluizione delle sostanze inibenti e tossiche e di ridurre le spese dei sistemi di pompaggio e miscelazione data la larga diffusione sul mercato. Tuttavia, il volume delle acque di processo da gestire è elevato. Inoltre, all'interno del digestore la miscela non sempre è omogenea ma può verificarsi una stratificazione in tre fasi. Una fase più pesante che si deposita sul fondo del reattore e che può causare danni al sistema di miscelamento, una frazione con densità intermedia dove avvengono le principali reazioni di degradazione della sostanza organica e conversione in biogas ed una più leggera situata nella parte più alta del digestore. Un'altra criticità di questi impianti è la corto-circuitazione idraulica che si verifica quando il substrato in ingresso, miscelandosi all'interno del digestore, viene espulso con tempi di

ritenzione minori di quelli previsti nel design dell'impianto riducendo la resa di biogas [29].

### ***Digestione semisecca***

Un processo di digestione semisecca lavora con un contenuto di solidi totali del 15-20%. Per ottenere questo contenuto di sostanza secca si utilizza acqua o viene ricircolata parte della sostanza presente nel digestore opportunamente riscaldate alla temperatura di processo. Solitamente viene impiegato un reattore miscelato CSTR che utilizza miscelatori meccanici ed il ricircolo nella camera di digestione del biogas prodotto per migliorare ulteriormente la miscelazione. I regimi di temperatura a cui lavorano questi impianti sono di tipo mesofilo e termofilo. Per impianti che lavorano in mesofilia COD tipici sono del 8-12 kgSV/m<sup>3</sup>giorno, mentre per impianti termofili possono raggiungere un COD di 18 kgSV/m<sup>3</sup>giorno. Il HRT per impianti a digestione semisecca è di 10-15 giorni. Analogamente ai processi di tipo wet, anche se con criticità minori, si osserva una separazione della miscela in tre fasi [29].

### ***Digestione secca***

I processi di digestione secca lavorano con un contenuto di sostanza secca del 25-40%. Data l'elevato contenuto di solidi sono necessari metodi di pompaggio e miscelamento diversi rispetto a quelli utilizzati nei processi wet e semi-dry. In questo caso, i substrati sono trasportati su un nastro e miscelati con pompe specializzate a trattare fluidi con un elevato tasso di viscosità. In aggiunta, i reattori usati sono di tipo parzialmente miscelato o a pistone dove si possono generare problemi di miscelazione tra il substrato inserito e la materia già fermentata nel digestore. Il processo richiede un HRT di circa 25-30 giorni. I carichi organici volumetrici sono di 8-10 kgSV/m<sup>3</sup>giorno. A causa degli elevati OLR, una miscelazione incompleta può generare un accumulo di AGV riducendo (o inibendo) la fase metanigena. Tuttavia, rispetto ai metodi wet e semi-dry non è presente il problema di suddivisione della miscela in più fasi (data l'elevata densità dei fluidi trattati) ed i volumi di acqua e/o ricircolo sono ridotti [29].

## 4 Biogasdoneright® ed Incentivi

### 4.1 Il concetto

Il biogas fatto bene, traduzione del termine inglese Biogasdoneright®, è un approccio che prevede l'implementazione di un impianto di digestione anaerobica all'interno di una azienda agricola mantenendo costante la produzione di cibo e/o foraggi ed aumentando la sostenibilità ambientale ed economica [46].

### 4.2 Le biomasse utilizzabili

La digestione anaerobica è un valido metodo di conversione energetica delle biomasse quando il contenuto di umidità della matrice in ingresso è maggiore del 30% in peso ed il rapporto C/N sia inferiore a 30 [46].

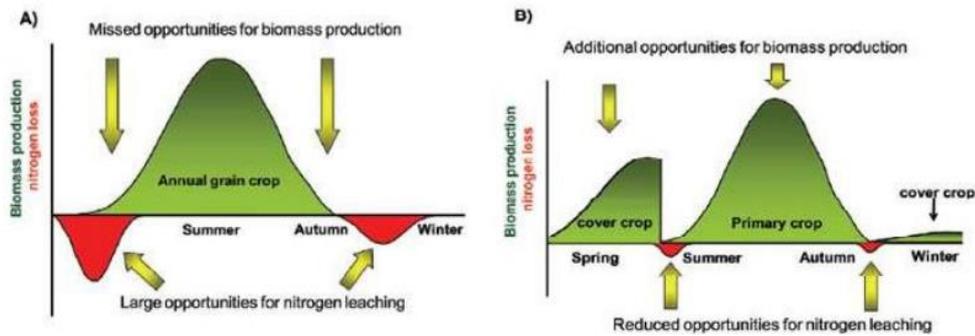
All'interno di un impianto di digestione anaerobica i substrati utilizzati sono molteplici. Le biomasse impiegabili devono avere un tenore di sostanza organica e un contenuto di umidità sufficientemente elevati affinché il processo possa svolgersi correttamente e con un ritorno economico adeguato. Inoltre, non devono essere presenti, oppure essere in concentrazioni accettabili, tutte quelle sostanze inibenti e nocive al processo di fermentazione all'interno del digestore [46].

La digestione della sostanza organica della biomassa è tanto più efficiente quanto il contenuto di lignina è inferiore. Questa è difficile da degradare ed impedisce alla sostanza organica contenuta al suo interno di essere degradata, rallentandone o rendendone impossibile il processo. Per questo tipo di biomasse conviene utilizzare altre tecnologie di conversione più efficienti, come la gassificazione [30].

Agli albori dello sviluppo del biogas in Italia, si fece largo ricorso all'utilizzo di colture di primo raccolto (principalmente insilato di mais). Questa pratica è stata molto efficiente per quanto riguarda il processo di digestione anaerobica; tuttavia, ha creato delle situazioni critiche negli approvvigionamenti delle biomasse destinate come mangime per gli allevamenti o per i cereali venduti sul mercato [8]. Quindi nel tempo è stata ridotta la quota di colture coltivate su superfici di primo raccolto e sono state integrate negli impianti di produzione biogas altri tipi di biomasse. Queste sono chiamate biomasse di integrazione e comprendono:

- le colture di integrazione
- le biomasse residuali: residui agricoli, effluenti zootecnici, sottoprodotti agro-industriali

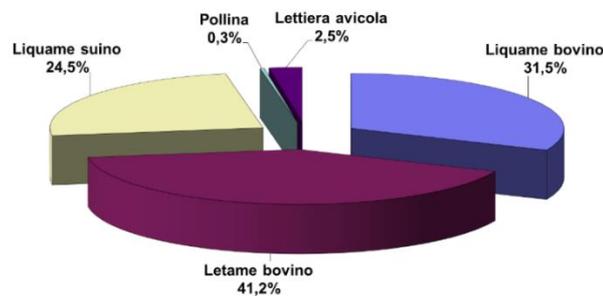




**Figura 14 – Riduzione della lisciviazione dell’azoto tra sistema tradizionale (A) e sistema sequenziale (B) [46].**

#### 4.2.2 Effluenti Zootecnici

I reflui zootecnici sono definiti come “l’insieme dei rifiuti prodotti da un allevamento di animali domestici e composti dalle deiezioni solide e liquide (feci e urina), da eventuali materiali solidi di origine vegetale usati come lettini, da acqua di bevanda e di lavaggio, da resti di alimenti non utilizzati” [48]. Sul territorio nazionale italiano, il CIB, ha stimato una produzione totale di deiezioni zootecnica di 128.654.188 tonnellate annue, di cui circa il 72% sono prodotte nel nord Italia [47]. In Figura 15 è riportata una distribuzione percentuale della quantità stimata sul suolo nazionale.



**Figura 15 – Distribuzione percentuale dei reflui zootecnici in Italia [8].**

Nel corso degli ultimi decenni, il loro impatto ambientale è stato preso in considerazione a causa dell’emissioni di gas clima-alteranti e della loro capacità di inquinare l’aria, l’acqua ed il suolo. I processi metabolici producono emissioni di anidride carbonica che contribuisce ad aumentare l’effetto serra e metano che oltre a contribuire un aumento dell’effetto serra contribuisce anche alla riduzione dello strato di ozono. Inoltre, questi possono causare fenomeni di acidificazione dell’aria (avendo come possibile conseguenza la formazione di piogge acide) e causare disturbi per cattivi odori nel caso di vicinanza a centri abitati. Mentre, l’elevato contenuto di azoto, presente in particolar modo nei liquami, può causare fenomeni di eutrofizzazione delle acque. Infine, possibili metalli presenti (come Cu, Zn) derivanti da integratori alimentari utilizzati nella dieta

dell'allevamento possono contaminare il suolo e di conseguenza le piante coltivate che si rivelano tossiche se ingerite dall'uomo [49].

Per diminuire l'impatto degli effluenti zootecnici sono impiegate tecniche di riduzione di emissioni nei ricoveri, coperture negli stoccaggi oppure il loro utilizzo in digestione anaerobica producendo biogas [50]. Il loro impiego per la produzione di biogas permette di valorizzare un rifiuto e trasformarlo in una risorsa. Un'azienda agricola può decidere di trattare in un impianto di digestione anaerobica solo ed esclusivamente reflui zootecnici. Tuttavia, data la scarsa resa metanigena è preferita la co-digestione con altri substrati più efficienti.

#### 4.2.3 Residui colturali

I residui colturali sono costituiti da tutte quelle parti di pianta che non rappresentano il prodotto destinato al settore alimentare. Alcuni di questi residui sono paglie di cereali, stocchi, tutoli, steli e foglie, etc. Queste biomasse possono essere impiegate in co-digestione assieme agli effluenti zootecnici adoperando gli allevamenti di lettiera che favoriscono il benessere animale fornendo un ambiente più asciutto e pulito [46].

#### 4.2.4 I sottoprodotti agro-industriali

In questa categoria appartengono tutti quei sottoprodotti appartenenti al settore industriale. I più diffusi appartengono alle seguenti categorie:

- Trasformazione dei prodotti agricoli (es. bucce, residui, ...)
- Preparazione dei vegetali destinati al consumo fresco (es. prodotti che non rispettano standard di dimensioni, non integrità del prodotto, ...)
- Industria lattiero-casearia (es. siero del latte)
- Scarti dell'industria della carne (scarti di macellazione come grassi, viscere, sangue)
- Scarti dati dalla lavorazione della frutta (es. bucce e succhi)

Nonostante l'elevato potenziale di sottoprodotti agro-industriali, non sempre possono essere utilizzati come biomassa principale all'interno di un impianto di digestione perché non adatte alla fermentazione. Un esempio è dato dall'alta acidità contenuto negli scarti della lavorazione degli agrumi oppure gli scarti oleari che hanno proprietà antiossidanti e antimicrobiche [46]. Entrambi questi sottoprodotti ostacolano, se usati in grandi quantità, il corretto funzionamento della digestione anaerobica portando a squilibri e nei casi peggiori all'inibizione del processo.

### 4.3 Incentivi

Nell'ultimo ventennio, in Italia, gli impianti di produzione di energia basati su fonti rinnovabili hanno goduto di diversi incentivi che ne hanno, e stanno tutt'ora, permettendo la diffusione. Il primo schema di incentivazione fu proposto nel 1993 nel quale vennero incluse tutte le fonti energetiche rinnovabili per la produzione di energia elettrica. Negli anni a seguire, il percorso incentivante si è evoluto e ha cambiato meccanismi di retribuzione. Non essendo parte necessaria della seguente Tesi, viene mostrata una panoramica dell'evoluzione degli incentivi dal 2012 ad oggi, soffermandosi sul biogas ed il biometano, seguendo i riassunti proposti dal GSE (Gestore dei Servizi Energetici).

#### 4.3.1 D.M. 06-07-2012

Il seguente decreto permetteva di riconoscere gli incentivi a tutti gli impianti di energia elettrica prodotta utilizzando fonti rinnovabili (esclusa quella solare), indipendentemente dalla taglia, installati dal 1° Gennaio 2013.

Il sistema incentivante proposto era stato diviso in due meccanismi differenti:

- Tariffa Onnicomprensiva (TO): è un'unica tariffa remunerativa per l'elettricità immessa in rete, compresa quella ritirata dal GSE. A questa si aggiungono anche dei premi talora l'impianto ne abbia diritto.
- Incentivo (I): calcolato come la differenza tra la tariffa incentivante base e il prezzo zonale orario dell'elettricità. Anche in questo caso sono previsti eventuali premi nel caso l'impianto ne ha diritto.

Per gli impianti che hanno una potenza installata inferiore (o uguale) ad 1 MW era possibile scegliere liberamente uno tra i due meccanismi remunerativi proposti, mentre per potenze installate maggiori si poteva accedere solamente al meccanismo di Incentivo.

Nella Tabella 2 sono riportate le tariffe incentivanti base per ogni tipologia di fonte rinnovabile, funzione della potenza installata, e relativo periodo di diritto alla remunerazione da incentivo.

Fonte rinnovabile	Tipologia	Potenza	VITA UTILE degli IMPIANTI	tariffa incentivante base
		kW	anni	€/MWh
Eolica	On-shore	1<P<20	20	291
		20<P<200	20	268
		200<P<1000	20	149
		1000<P<5000	20	135
	Off-shore (1)	P>5000	20	127
		1<P<5000	25	176
Idraulica	ad acqua fluente (compresi gli impianti in acquedotto)	1<P<20	20	257
		20<P<500	20	219
		500<P<1000	20	155
		1000<P<10000	25	129
		P>10000	30	119
	a bacino o a serbatoio	1<P<10000	25	101
		P>10000	30	96
		1<P<5000	15	300
Oceanica (comprese maree e moto ondoso)		P>5000	20	194
Geotermica	1<P<1000	20	135	
	1000<P<20000	25	99	
	P>20000	25	85	
Gas di discarica	1<P<1000	20	99	
	1000<P<5000	20	94	
	P>5000	20	90	
Gas residuati dai processi di depurazione		1<P<1000	20	111
		1000<P<5000	20	88
		P>5000	20	85
Biogas	a) prodotti di origine biologica	1<P<300	20	180
		300<P<600	20	160
		600<P<1000	20	140
		1000<P<5000	20	104
		P>5000	20	91
	b) sottoprodotti di origine biologica di cui alla Tabella 1 -A; d) rifiuti non provenienti da raccolta differenziata diversi da quelli di cui alla lettera c)	1<P<300	20	236
		300<P<600	20	206
		600<P<1000	20	178
		1000<P<5000	20	125
		P>5000	20	101
c) rifiuti per i quali la frazione biodegradabile è determinata forfettariamente con le modalità di cui all'Allegato 2	1<P<1000	20	216	
	1000<P<5000	20	109	
	P>5000	20	85	
Biomasse	a) prodotti di origine biologica	1<P<300	20	229
		300<P<1000	20	180
		1000<P<5000	20	133
		P>5000	20	122
	b) sottoprodotti di origine biologica di cui alla Tabella 1 -A; d) rifiuti non provenienti da raccolta differenziata diversi da quelli di cui alla lettera c)	1<P<300	20	257
		300<P<1000	20	209
		1000<P<5000	20	161
		P>5000	20	145
	c) rifiuti per i quali la frazione biodegradabile è determinata forfettariamente con le modalità di cui all'Allegato 2	1<P<5000	20	174
		P>5000	20	125
Bioliquidi sostenibili		1<P<5000	20	121
		P>5000	20	110

**Tabella 2– Tariffe incentivanti base del DM 06-07-2012 [51].**

Secondo quanto riportato dal GSE, al 31 Dicembre 2016, gli impianti che hanno richiesto accesso al sistema incentivante sono stati 2785, aventi una potenza elettrica totale di 1463 MWe. La quota maggiore di installazioni è stata detenuta dall'eolico on-shore con un totale di 1658 impianti ed una produzione di 974 MWe. Nel settore delle biomasse, invece, in particolare per la produzione di energia elettrica da biogas, sono stati installati 257 impianti ed una potenza totale di 62 MWe [52].

#### 4.3.2 D. Interm. 05-12-2013

Il decreto biometano del 5 Dicembre 2013 promuove lo sviluppo del biometano con lo scopo di promuovere questa risorsa energetica.

Il biometano deve essere prodotto da nuovi impianti, oppure da una riconversione di impianti biogas già esistenti e destinarne il loro utilizzo per la produzione di biometano.

Il biometano prodotto può essere destinato:

- alla rete di trasporto e distribuzione del gas naturale
- ad impianti cogenerativi ad alta efficienza
- a distributori di metano per autotrazione

Nel caso di immissione di biometano nella rete del gas naturale, questo deve essere prima purificato e verificare che sia idoneo all'immissione in rete. Il Decreto prevede una durata dell'incentivo di 20 anni, con due meccanismi di remunerazione possibili:

- Vendita diretta: l'incentivo di base viene calcolato considerando il prezzo medio del gas naturale nel mese considerato. La remunerazione segue quindi l'andamento del mercato del gas.
- Ritiro da parte del GSE: in questo caso l'incentivo è basato su un valore medio annuo del gas naturale, svincolando la remunerazione da possibili fluttuazioni del mercato.

Inoltre, il ricavo che si ottiene dall'incentivo è funzione della taglia dell'impianto e dei substrati utilizzati nella digestione. Si precisa, inoltre, che per gli impianti riconvertiti, viene riconosciuto solamente il 40% dell'incentivo corrispondente ad un impianto nuovo.

Invece, nel caso in cui il biometano prodotto sia destinato ad impianti di cogenerazione ad alta efficienza per accedere all'incentivo è necessario essere iscritti ai Registri oppure partecipare ad aste al ribasso. Il calcolo dell'incentivo segue gli stessi valori utilizzati nel D.M. 06-07-2012. In Tabella 3, è riportata la tariffa incentivante di base per l'energia elettrica generata immessa in rete. Per anni successivi al 2013, la tariffa è ridotta del 2% annualmente.

Fonte rinnovabile	Tipologia	Potenza [kW]	VITA UTILE degli IMPIANTI	tariffa incentivante base
Biogas	a) prodotti di origine biologica	1<P<300	20	180
		300<P<600	20	160
		600<P<1000	20	140
		1000<P<5000	20	104
		P>5000	20	91
	b) sottoprodotti di origine biologica di cui alla Tabella 1 -A; d) rifiuti non provenienti da raccolta differenziata diversi da quelli di cui alla lettera c)	1<P<300	20	236
		300<P<600	20	206
		600<P<1000	20	178
		1000<P<5000	20	125
		P>5000	20	101
	c) rifiuti per i quali la frazione biodegradabile è determinata forfettariamente con le modalità di cui all'Allegato 2	1<P<1000	20	216
		1000<P<5000	20	109
P>5000		20	85	
Biomasse	a) prodotti di origine biologica	1<P<300	20	229
		300<P<1000	20	180
		1000<P<5000	20	133
		P>5000	20	122
	b) sottoprodotti di origine biologica di cui alla Tabella 1 -A; d) rifiuti non provenienti da raccolta differenziata diversi da quelli di cui alla lettera c)	1<P<300	20	257
		300<P<1000	20	209
		1000<P<5000	20	161
		P>5000	20	145
	c) rifiuti per i quali la frazione biodegradabile è determinata forfettariamente con le modalità di cui all'Allegato 2	1<P<5000	20	174
		P>5000	20	125

**Tabella 3 – Tariffe incentivanti base per biometano destinato ad impianti cogenerativi ad alta efficienza [53].**

Infine, se il biometano è destinato al settore dei trasporti l'incentivo viene rilasciato sotto forma di CIC (Certificati di Immissione in Consumo) ed ha una durata pari a 20 anni dall'entrata in esercizio dell'impianto. Per essere assegnato il CIC, deve essere stipulato un contratto bilaterale tra il produttore di biometano l'impianto di distribuzione ai consumi finali. A meno che lo stesso produttore di biometano sia anche distributore, questo tipo di contratto può rendere difficile il riconoscimento totale del CIC al solo produttore. Il GSE (Gestore dei Servizi Energetici) riconosce al distributore i CIC (sulla base del quantitativo di biometano destinato all'autotrazione). È quindi lo stesso distributore che si occupa di dividere i ricavi dell'incentivo con il produttore di biometano. La remunerazione del produttore è pari al prezzo di vendita del biometano più il numero di CIC riconosciuti moltiplicati per il loro valore economico. Ogni CIC riconosciuto equivale a 10 Gcal di biometano immesso al consumo ed il loro valore economico non è fisso ma dipende dall'andamento del mercato.

L'incentivo assegnato al biometano destinato al settore dei trasporti non è soggetto a variazioni in base alla taglia dell'impianto; tuttavia, è funzione della matrice utilizzata nel processo di digestione. In particolare, nel caso in cui si utilizzino esclusivamente substrati considerati come scarti l'assegnazione del CIC è concessa per ogni 5 Gcal di biometano immesso al consumo. Se la loro quota all'interno della matrice è maggiore del 70% vengono riconosciuti 1.7 CIC per ogni 10 Gcal immessi al consumo. Percentuali minori, invece, assegnano 1 CIC ogni 10 Gcal. Si precisa, inoltre, che per gli impianti riconvertiti,

in questo caso viene riconosciuto il 70% dell'incentivo corrispondente ad un impianto nuovo.

#### 4.3.3 D.M. 23-06-2016

Per accedere agli incentivi offerti dal D.M. 23-06-2016 sono previste tre diverse modalità che si differenziano per la potenza installata e per la categoria di intervento. Oltre alle nuove installazioni, la categoria di intervento permette di prendere in considerazione impianti soggetti a ricostruzione, riattivazione, potenziamento o rifacimento. Le tre diverse modalità di incentivazione sono le seguenti:

- Accesso diretto: modalità prevista per gli impianti di piccola taglia i quali potevano presentare domanda in seguito all'entrata in esercizio. Il termine utile per questa pratica è stato il 31 Dicembre 2017.
- Iscrizione ai Registri: relativa ad impianti di media potenza. Questi impianti devono essere iscritti ai Registri per l'assegnazione del contingente di potenza disponibile, e se rientrano in posizione utile, possono fare domanda dopo aver realizzato l'impianto.
- Aste al ribasso: dedicato ad impianti di grande taglia. Questi devono partecipare ad aste al ribasso per l'assegnazione del contingente di potenza disponibile, e se rientrano in posizione utile, possono fare domanda dopo aver realizzato l'impianto.

Il decreto prevede che in caso di potenziamento, l'incremento di potenza installato sarà quello considerato per accedere agli incentivi.

Il sistema incentivante propone gli stessi due meccanismi del D.M. 06-07-2012, ossia la Tariffa Onnicomprensiva e l'Incentivo. In questo caso, però, gli impianti con una potenza installata fino a 500 kW possono scegliere autonomamente entrambi i meccanismi, mentre nel caso di impianti con potenze installate maggiori è possibile accedere solamente al meccanismo di Incentivo.

Nella Tabella 4 sono riportate le tariffe incentivanti base per ogni tipologia di fonte rinnovabile, funzione della potenza installata, e periodo di diritto alla remunerazione da incentivo.

Fonte rinnovabile	Tipologia	Potenza [kW]	VITA UTILE degli IMPIANTI	TARIFFA
		kW	anni	€/MWh
Eolica	On-shore	1<P<20	20	250
		20<P<60	20	190
		60<P<200	20	160
		200<P<1000	20	140
		1000<P<5000	20	130
	P>5000	20	110	
	Off-shore (1)	1<P<5000	-	-
		P>5000	25	165
Idraulica	ad acqua fluente	1<P<250	20	210
		250<P<500	20	195
		500<P<1000	20	150
		1000<P<5000	25	125
		P>5000	30	90
		a bacino o a serbatoio	1<P<5000	25
	P>5000		30	90
Oceanica (comprese maree e moto ondoso)		1<P<5000	15	300
		P>5000	-	-
Geotermica		1<P<1000	20	134
		1000<P<5000	25	98
		P>5000	25	84
Gas di discarica		1<P<1000	20	99
		1000<P<5000	20	94
		P>5000	-	-
Gas residuati dai processi di depurazione		1<P<1000	20	111
		1000<P<5000	20	88
		P>5000	-	-
Biogas	a) prodotti di origine biologica di cui alla Tabella 1-B	1<P<300	20	170
		300<P<600	20	140
		600<P<1000	20	120
		1000<P<5000	20	97
		P>5000	20	85
	b) sottoprodotti di origine biologica di cui alla Tabella 1 -A; d) rifiuti non provenienti da raccolta differenziata diversi da quelli di cui alla lettera c)	1<P<300	20	233
		300<P<600	20	180
		600<P<1000	20	160
		1000<P<5000	20	112
		P>5000	-	-
Biomasse	a) prodotti di origine biologica di cui alla Tabella 1-B	1<P<300	20	210
		300<P<1000	20	150
		1000<P<5000	20	115
		P>5000	-	-
	b) sottoprodotti di origine biologica di cui alla Tabella 1 A; d) rifiuti non provenienti da raccolta differenziata diversi da quelli di cui alla lettera c)	1<P<300	20	246
		300<P<1000	20	185
		1000<P<5000	20	140
			P>5000	-
c) rifiuti per i quali la frazione biodegradabile è determinata forfettariamente con le modalità di cui all'Allegato 2 del decreto 6 luglio 2012	1<P<5000	-	-	
	P>5000	20	119	
Bioliquidi sostenibili		1<P<5000	20	60
		P>5000	-	-
Solare termodinamico		1<P<250	25	324
		250<P<5000	25	296
		P>5000	25	291

**Tabella 4 – Tariffe incentivanti base del DM 23-06-2016 [54].**

Per quanto riguarda gli impianti biogas che utilizzano come matrici in ingresso prodotti di origine biologica, rispetto al D.M. 06-07-2012, solamente le colture presenti in tabella 1-B del decreto sono soggette a remunerazione. Inoltre, a parità di potenza installata la tariffa incentivante è minore rispetto a quelle definite nel decreto precedente.

#### 4.3.4 Legge n. 145/2018

La seguente legge ha permesso di accedere agli incentivi, con un sistema identico a quello presentato nel D.M. 23-06-2016, a tutti *“gli impianti di produzione di energia elettrica alimentati a biogas, con potenza elettrica non superiore a 300 kW e facenti parte del ciclo produttivo di una impresa agricola, di allevamento, realizzati da imprenditori agricoli anche in forma consortile e la cui alimentazione deriva per almeno l'80 per cento da reflui e materie derivanti dalle aziende agricole realizzatrici e per il restante 20 per cento da loro colture di secondo raccolto”* [55].

Le modalità di accesso agli incentivi, prevede in questo caso la possibilità di Accesso Diretto o di iscrizione ai Registri. Impianti con una potenza installata fino a 100 kW possono optare per entrare le modalità, mentre gli impianti che hanno una taglia compresa tra i 100 kW e i 300 kW devono fare domanda secondo la procedura di iscrizione ai Registri.

#### 4.3.5 D. Interm. 02-03-2018

Il D. Interm. del 2 marzo 2018 promuove l'uso del biometano e degli altri biocarburanti avanzati nel settore dei trasporti. È anche nominato come *“Nuovo Decreto Biometano”* ed è un'evoluzione del D. Interm. 05-12-2013. Il sistema incentivante adottato si basa sui CIC e, analogamente al vecchio Decreto, viene rilasciato se il biometano prodotto è destinato ad impianti di distribuzione stradali, autostradali o privati.

Gli obiettivi del Decreto sono:

- Promuovere la diffusione del biometano nel settore dell'autotrazione con lo scopo di raggiungere gli obiettivi europei, in accordo alla RED II, di decarbonizzazione e diversificazione nel settore dei trasporti. In particolare, per il 2030 si è fissato di coprire con una quota del 14% di energia rinnovabile l'intero consumo destinato al settore dei trasporti e di raggiungere un contributo del 3.5% di utilizzo dei biocarburanti avanzati ed il biometano. [56]
- Promuovere la riconversione degli impianti biogas in impianti biometano.
- Promuovere la messa in opera di impianti per la produzione di altri biocarburanti avanzati.

Grazie al Decreto sono stati stanziati 1.1 miliardi di Sm<sup>3</sup> che corrispondono a circa il 20% della produzione nazionale di gas naturale [57].

Nel caso di produzione di biometano il ricavo verrà dal prezzo di mercato del metano più l'incentivo per l'intero periodo di vita dell'impianto. L'incentivo è previsto sotto forma

di CIC e possibili maggiorazioni sulla base della materia prima utilizzata. L'immissione del biometano destinato al settore dei trasporti è a carico del produttore.

La produzione di biometano avanzato avviene utilizzando le materie prime riportate nell'Allegato 3 del D. Interm. 02-03-2018. La remunerazione è composta dalla vendita del biometano avanzato al prezzo di mercato del gas naturale, oppure questo può essere ritirato dal GSE (tramite immissione in rete) con un prezzo di vendita diminuito del 5% rispetto a quello di mercato. Inoltre, l'incentivo prevede di assegnare 375 € per ogni CIC ottenuto più un aumento del 20% del valore dei CIC per impianti dotati di sistemi di distribuzione o di liquefazione. La durata dell'incentivo ha un periodo massimo di 10 anni, successivamente si avranno gli stessi ritorni del biometano.

Per i biocarburanti avanzati l'incentivo assegna, come nel caso del biometano avanzato, un valore di 750€ per ogni CIC riconosciuto dal GSE. Tuttavia, non è previsto la possibilità di ritiro fisico del biocarburante prodotto.

Infine, nel caso di riconversione di impianti biogas (totale o parziale) è prevista la stessa modalità incentivante del biometano o biometano avanzato, in relazione al tipo di substrati utilizzati nella dieta dell'impianto. Se la riconversione è totale si ottiene il 100% del CIC. Se la riconversione è parziale, nel caso di impianti che già godevano di incentivi sull'energia elettrica prodotta, l'incentivo sulla quota elettrica verrà ridimensionato al 70% della produzione media annua. Infine, se l'impianto viene convertito a termine del periodo incentivante per la produzione di energia elettrica, sarà riconosciuto il 70% dell'incentivo sul biometano rispetto ad un impianto nuovo.

#### 4.4 Impieghi del digestato

Oltre alla produzione del biogas, un importante sottoprodotto è il digestato. Il digestato si presenta come una sostanza semisolida, con un contenuto di solidi al proprio interno variabile e dipendenti dalla matrice in ingresso al digestore. Viene utilizzato principalmente come fertilizzante ed ammendante nei terreni agricoli vicino al luogo di produzione, grazie al suo alto contenuto di sostanze nutritive. Rispetto alla matrice di partenza, grazie alle reazioni coinvolte nel processo di digestione anaerobica, il contenuto di sostanza organica diminuisce e così la concentrazione di sostanze nutrienti aumenta [46]. Al suo interno sono presenti tutte quelle sostanze inerti e non digerite dal processo di digestione anaerobica. Gli elementi nutritivi utili al terreno, come azoto, fosforo, potassio e sodio non subiscono variazioni quantitative, ma subiscono un processo di mineralizzazione che trasforma la parte di azoto organica in ammoniacale rendendo l'azoto maggiormente disponibile per le colture. Questa conversione biochimica riguarda soprattutto la componente di azoto, dove la frazione di azoto organico contenuta nella matrice di partenza viene trasformata in azoto ammoniacale. Inoltre, grazie ai processi biologici che avvengono nel digestore, l'emissione odorosa del digestato viene abbattuta esponenzialmente riducendo la degradazione della qualità dell'aria risultando vantaggioso se il suo utilizzo avviene vicino a centri abitati [58].

Separare il digestato meccanicamente permette di ottenere una frazione solida ed una frazione liquida ed avere una migliore gestione di questo sottoprodotto. A valle della separazione, è presumibile una ripartizione del contenuto di azoto del 20% nella frazione secca e 80% nella frazione chiarificata [59]. La frazione liquida, detta anche chiarificata, è caratterizzata da un basso tenore di solidi sospesi ed un elevato contenuto di azoto ammoniacale e possiede ottime proprietà fertilizzanti, simili a quelle dei fertilizzanti ureici [58]. Inoltre, la frazione chiarificata può essere anche reintrodotta nella dieta del digestore abbassandone il contenuto di sostanza secca, promuovendo il processo grazie alle sue caratteristiche di inoculo, riducendo i volumi di acqua da gestire all'interno dell'impianto, etc [46, 58]. La frazione solida, invece, ha un contenuto di solidi maggiore e può essere utilizzato come ammendante [58]. Il suo utilizzo può essere diretto oppure subire un processo di compostaggio. Il compostaggio è un processo biologico aerobico nel quale sostanze biodegradabili, mediante l'azione di batteri e funghi, producono il compost, un terriccio umido ricco di hummus con buone proprietà ammendanti [46, 60, 61].

Tuttavia, secondo la Direttiva 91/676/CEE (Direttiva nitrati), è previsto che lo spandimento di azoto nei terreni agricoli non deve superare certi valori di soglia per tutelare le acque sotterranee dall'inquinamento provocato da nitrati. La Direttiva divide i terreni in Zone Vulnerabili e Zone Non Vulnerabili. Nelle prime è possibile apportare per ogni ettaro una quantità massima di 170 kg di azoto l'anno, mentre, successivamente al DM 07.04.2006, nelle seconde questo valore sale a 340 kg [62]. Il digestato destinato a spandimento nei terreni potrebbe non rispettare questi valori limite. Nel caso si verifichi questa criticità, nell'impianto dovrà essere presente un sistema di abbattimento dell'azoto per ridurne il contenuto dentro valori accettabili. In seguito, il digestato viene diretto negli stoccaggi in attesa di essere utilizzato nei periodi di concimazione del terreno.

Il digestato, oltre ad essere utilizzato per uso agronomico può avere altri impieghi attualmente in fase di studio e non ancora disponibili su scala industriale. Uno di questi è il suo utilizzo come sostituto alla biomassa lignocellulosica in un impianto di pirolisi lenta accoppiato ad un impianto di digestione anaerobica. I prodotti di pirolisi che hanno riscontrato caratteristiche interessanti in digestione anaerobica sono il biochar e la APL (Aqueous Pyrolysis Liquid). Come essi interagiscano nel processo di digestione non è ancora del tutto chiaro, tuttavia, in linea generale, esperimenti condotti in laboratorio hanno dimostrato la loro capacità di renderlo più stabile e di fornire un aumento nella produzione di biogas a parità di materia prima in ingresso. L'impiego del digestato per la produzione di questi prodotti di pirolisi può favorire un'economia circolare e migliorare il processo di digestione anaerobica.

## 5 Impiego dei prodotti di pirolisi in digestione anaerobica

La pirolisi è un processo di decomposizione termochimica della biomassa in un ambiente scarso di ossigeno. Le quantità e qualità dei prodotti formati sono principalmente funzione della temperatura, del tempo di residenza nella camera di combustione, della pressione e dell'ossigeno. I prodotti principali sono:

- Gas incondensabili nel pyrogas (CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>)
- Frazione condensabile del pyrogas (Tars, olio di pirolisi, APL - Aqueous Phase Liquid)
- Solidi (Biochar, ceneri)

Per maggiori informazioni riguardanti la pirolisi è possibile consultare il Paragrafo 2.3. Studi condotti hanno dimostrato l'efficacia di alcuni prodotti di pirolisi, come il biochar e l'APL, nel garantire stabilità al processo di digestione anaerobica. Il loro impiego, tuttavia, non è ancora disponibile su larga scala perché è un tema ancora soggetto a ricerca. Nonostante, i risultati ottenuti siano interessanti e positivi ci sono ancora diversi aspetti che non sono totalmente compresi [63].

### 5.1 Impiego del biochar

Il biochar è un carbone vegetale costituito da un alto contenuto di carbonio che può raggiungere il 90% ed oltre del peso totale, in funzione della materia prima e del processo. Si presenta come una struttura porosa e stabile che lo rende un materiale non degradabile. Le caratteristiche chimiche e fisiche del biochar dipendono dal feedstock, dalla tecnologia di conversione e da eventuali processi di attivazione. Il suo utilizzo trova impiego nel diminuire le emissioni di gas serra (ad esempio riducendo le emissioni clima-alteranti ed ammoniacali in suinicoltura utilizzando miscele liquami-biochar destinati ad utilizzo agronomico [64]), nel sequestro di carbonio nel suolo grazie alla sua elevata stabilità [65] ed in campo agronomico come ammendante [66] e fertilizzante nei terreni [67]. Inoltre, si pensa che il suo utilizzo possa aumentare la popolazione batterica nel suolo concentrando il materiale organico e i nutrienti sulla sua superficie [68]. In aggiunta, il biochar ha dato ottimi risultati nell'ambito della digestione anaerobica aiutando a mantenere stabile la biologia del processo ed aumentando la produzione di biochar [69]. Nell'ultimo decennio sono stati condotti diversi studi sull'utilizzo del biochar in digestione anaerobica.

## 5.2 Proprietà fisiche

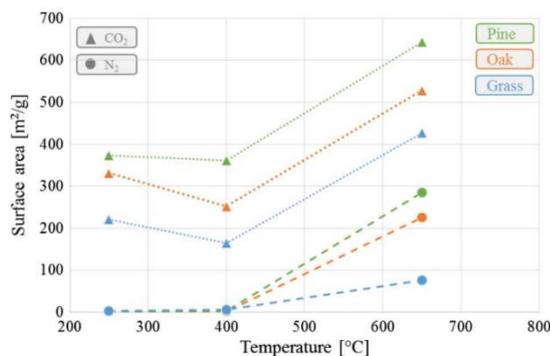
### *Densità e porosità*

Il biochar è un materiale caratterizzato da un'elevata densità energetica. Essa aumenta con l'aumentare della temperatura di pirolisi. La struttura del biochar è diversa da quella che si trova nella biomassa di partenza. Infatti, parte della struttura della biomassa viene convertita in gas e si ottiene a valle del processo una struttura porosa. Sperimentalmente si riscontra che la porosità aumenta anch'essa con la temperatura con valori tipici compresi tra il 50-72% temperature nel range di 300-850 °C [70]. Nonostante la degradazione della lignina sia facilitata a temperature elevate comportando ad un aumento della porosità, per temperature di processo eccessive una diminuzione della porosità è stata riscontrata nel biochar prodotto [71,72].

### *Area superficiale*

La determinazione dell'area superficiale avviene mediante l'analisi di BET, dove un gas (solitamente azoto), viene fatto diffondere ed assorbire nel campione. Misurando la quantità di gas assorbita è possibile conoscere l'area di superficie. Il risultato ottenuto è inoltre strettamente dipendente dal gas utilizzato. Infatti, utilizzando un gas con un diametro molecolare minore (come la CO<sub>2</sub>) è possibile ottenere un valore maggiore. L'area di superficie aumenta con l'aumentare della temperatura e del tempo di resilienza. Tuttavia, è la prima ad avere un'influenza maggiore [73].

In Figura 16, sono mostrati alcuni valori ottenuti sperimentalmente per diverse temperature di processo e per diversi tipi di biomasse effettuando l'analisi di BET con N<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>. L'utilizzo della anidride carbonica fornisce una BET più elevata: perciò il risultato dipende strettamente dal gas utilizzato [70].



**Figura 16 – Dipendenza dell'area di superficie dalla temperatura e dal gas utilizzato con l'analisi di BET [74].**

### ***Distribuzione e dimensione dei pori***

Assieme all'area di superficie, un'altra informazione necessaria per sapere se l'utilizzo del biochar per certe applicazioni è idoneo sono la distribuzione e la dimensione dei pori. Ad esempio, in un biochar con una estesa area di superficie e un numero elevato di pori ma con dimensioni troppo piccole, l'assorbimento di un gas con molecole di grandi dimensioni ed il potere capillare per trattenere l'acqua sono ostacolati [75].

Le dimensioni dei pori possono differire per diversi ordini di grandezza. Si possono classificare sulla base del loro diametro [75]:

- Macropori: hanno un diametro compreso tra 1000-0.05  $\mu\text{m}$
- Mesapori: hanno un diametro compreso tra 0.05-0.002  $\mu\text{m}$
- Micropori: hanno un diametro compreso tra 0.05-0.0001  $\mu\text{m}$

Solitamente i biochar sono costituiti principalmente da micropori la cui percentuale può superare l'80% del volume totale occupato dai pori [75]. Mentre, nei residui culturali agricoli la loro quota non supera il 10% [76].

### ***Idrofobicità e ritenzione idrica***

Durante il processo di pirolisi vengono anche modificate le caratteristiche idrologiche della matrice. Il biochar così ottenuto presenta proprietà diverse [70]:

- **Idrofobicità:** è la caratteristica di una sostanza ad essere repellente all'acqua. Rispetto alla biomassa di partenza, la decomposizione termochimica diminuisce il numero di gruppi funzionali sulla superficie del biochar ottenuto. La distruzione dei gruppi funzionali e il conseguente aumento dei gruppi aromatici converte la biomassa di partenza (solitamente idrofila) in idrofobica. La torrefazione (la quale avviene a circa 300 °C) è una tecnica utilizzata per ottenere questo risultato. Siccome l'idrofobia è correlata ai gruppi funzionali alifatici, questi possono essere rimossi a temperature superiori a 500°C aumentandone l'idrofilia.
- **Ritenzione idrica:** è la capacità di un materiale di contenere e trattenere acqua. Questa proprietà aumenta con l'aumentare della porosità e delle interconnessioni tra i pori [77]. Perciò, biochar prodotti ad alte temperature hanno una capacità maggiore di trattenere acqua all'interno dei propri pori.

### ***Stabilità meccanica e macinabilità***

La stabilità meccanica di un biochar rispetto alla biomassa di partenza di partenza è solitamente minore. Questo è dovuto alla presenza di una porosità maggiore. Infatti, quando all'interno di un materiale sono presenti vuoti e fratture le sue proprietà meccaniche ne risentono. Se l'obiettivo è quello di ottenere un biochar con buone caratteristiche meccaniche allora il feedstock di partenza dovrà avere un basso contenuto di umidità ed essere soggetto a bassi heating rates [78, 79]. Tuttavia, la diminuzione della stabilità meccanica permette di macinare più facilmente il biochar rispetto alla biomassa. Questo risulta utile quando è necessario ridurre il biochar in spezzettature di dimensioni inferiori [70].

### ***Conducibilità termica***

Dal momento che le biomasse hanno una struttura altamente anisotropa, la conducibilità termica dipende dalla direzione del flusso di calore. Per flussi paralleli alla direzione dei grani si ottengono valori maggiori di circa 1.5-2.7 volte rispetto ad un flusso perpendicolare. Inoltre, siccome la conducibilità è proporzionale alla densità, la conversione della biomassa in biochar ne diminuisce ulteriormente il valore a causa dell'elevata porosità di questi ultimi. Tuttavia, rispetto al feedstock di partenza la conducibilità termica è meno influenzata dalla direzione del flusso termico [70].

### ***Proprietà elettromagnetiche***

Durante il processo di pirolisi i gruppi funzionali tendono a diminuire a causa della temperatura e al loro posto si creano legami doppi coniugati aumentando la conducibilità elettrica rispetto al materiale di partenza. L'aumento della temperatura di pirolisi, oltre ad aumentare la conducibilità elettrica, aumenta anche l'effetto schermante da radiazioni elettromagnetiche rendendo il biochar un possibile additivo per materiali compositi (come il cemento) in modo da diminuire le interferenze elettromagnetiche [70, 80-83].

### 5.2.1 Proprietà chimiche

#### ***Rapporti atomici***

Rispetto alla biomassa vergine il processo di carbonizzazione modifica la struttura chimica a causa del distacco dei gruppi funzionali. Questo si traduce con una diminuzione dei gruppi funzionali contenenti ossigeno ed idrogeno comportando una riduzione dei rapporti O/C e H/C [70].

#### ***Densità energetica***

Il processo di formazione del biochar permette di aumentare il contenuto di carbonio della biomassa grezza. Questo aumento si traduce in una densità energetica più elevata. L'aumento del contenuto energetico aumenta sensibilmente per temperature comprese tra i 250 e i 350 °C, dove da una biomassa con un potere calorifero di 20 MJ/kg può essere ottenuto un carbone vegetale con un contenuto energetico di 25-30 MJ/kg [70].

#### ***Carbonio fisso e materia volatile***

Il contenuto di carbonio fisso, rispetto alla biomassa di partenza, è notevolmente maggiore. Si passa da un contenuto del 10-30% fino a superare il 90%. L'aumento del contenuto di carbonio fisso è causato dalla diretta diminuzione della sostanza volatile. L'andamento è influenzato dalla temperatura di pirolisi. Per temperature comprese tra i 250-350 °C il contenuto di carbonio aumenta fino al 50-60%, mentre temperature di 700 °C producono un contenuto superiore al 90% [70].

#### ***Gruppi funzionali***

La decomposizione termochimica, modificando la struttura della biomassa, va a distruggere anche parte dei gruppi funzionali rilasciando idrogeno e ossigeno. Perciò il biochar formatosi avrà meno gruppi funzionali e più strutture aromatiche con una conseguente diminuzione del rapporto H/C [84, 85]. Le strutture aromatiche hanno la caratteristica di essere termodinamicamente stabili. Questo permette l'utilizzo del biochar per alcune applicazioni metallurgiche oppure come ammendante nel suolo. Inoltre, il tipo e la quantità di gruppi funzionali influenza l'alcalinità del biochar, cioè la capacità di neutralizzare gli acidi. Questo trova impiego nella neutralizzazione degli acidi nel terreno, oppure nell'aumentare l'effetto tampone nella digestione anaerobica evitando una eccessiva diminuzione del pH causato dagli acidi grassi volatili [70].

## ***pH***

Il conseguente aumento di alcalinità all'interno del biochar permette di ottenere valori di pH più elevati. Infatti, i gruppi funzionali hanno un tenore acido e la loro rimozione permette di ottenere un carbone vegetale basico rendendolo un buon ammendante per il terreno [70].

## ***CEC (Cation Exchange Capacity)***

La CEC è definita come la capacità del biochar di scambiare cationi. Questa proprietà dipende dall'area di superficie, dalla sua accessibilità ai cationi e dalla presenza di gruppi funzionali sulla superficie [86]. Siccome la CEC è favorita dalla presenza di gruppi funzionali, processi di pirolisi a temperatura basse favoriscono questa proprietà, mentre temperature maggiori li distruggono inibendola. La capacità di scambiare ioni può implicare l'utilizzo del biochar come fertilizzante [70].

## ***DIET (Direct Interspecies Electron Transfer)***

E' definita come la capacità di trasferire elettroni tra le specie batteriche. Durante la decomposizione della sostanza organica in condizioni anaerobiche, la fermentazione acida dei batteri acidogenici rilascia elettroni necessari ai batteri metanigeni per la formazione di CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub>. Esistono tre modalità di scambio di elettroni con il meccanismo DIET [87]:

- Contatto tra le membrane batteriche
- Trasferimento tramite pili
- Tramite materiali conduttivi abiotici

Il biochar permette di facilitare questo processo di scambio di elettroni diretto tra specie di batteri differenti, riducendo il tempo necessario alla degradazione della materia organica in CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub> [88]. Questi risultati sono stati confermati negli esperimenti condotti su co-culture di *Geobacter metallireducens* and *Methanosaeta* [89] or *Methanosarcina* [90], *Geobacter sulfurreducens* and *Geobacter metallireducens* [91]. L'efficienza del trasferimento di elettroni, è correlato ai gruppi funzionali e agli elettroni  $\pi$  coniugati delocalizzati sulla sua interfaccia aromatica condensata [92]. Inoltre, l'aumento della temperatura del processo di pirolisi migliora il processo di trasferimento elettronico nel biochar [69].

### 5.2.2 Proprietà del biochar in digestione anaerobica

Grazie alla sua struttura porosa e all'elevata area di superficie il biochar è in grado di assorbire sostanze nocive come l'ammoniaca, i metalli pesanti e altre tossine inibenti il processo di metanogenesi [93]. Grazie ai gruppi aromatici, ai legami idrossili e alle ammine contenute nel biochar queste tossine possono essere assorbite sulla sua superficie tramite gli effetti combinati di precipitazione, scambio ionico e attrazione elettrostatica [94]. Inoltre, ogni suo poro è in grado di ospitare tra le 10 e le 100 cellule metanigene [95] ed assieme alla presenza di nutrienti lisciviati (K, Na, Mg, P e N), essenziali per le funzioni metaboliche sintropiche tra diversi microrganismi [94], è possibile ottenere prestazioni migliori dal processo di digestione anaerobica.

La degradazione termochimica della biomassa che avviene durante la pirolisi riduce il numero di gruppi funzionali, aumentando le strutture aromatiche e fornendo al biochar una natura basica. Il tipo di feedstock e il processo di pirolisi sono i fattori predominanti che influenzano la natura alcalina e il pH [96], dove all'aumentare della temperatura di pirolisi si riscontra un aumento di questi valori [97]. Inoltre, all'aumentare del tasso di riscaldamento, aumenta l'alcalinità [98]. Usare il biochar come additivo permette di ottenere un processo anaerobico più stabile. Infatti, permette di accelerare la degradazione degli acidi grassi volatili ed evitare di inibire la fase di metanogenesi [69]. Ma et al. hanno dimostrato che dopo l'aggiunta di 15 g/L di biochar nel volume di digestione, la produzione di metano è aumentata del 25% e il tempo per raggiungere il massimo si è ridotto del 44% grazie all'effetto tampone intrinseco del biochar impiegato [99].

Inoltre, il biochar può essere anche adoperato per la purificazione e upgrading del biogas. Il biogas è solitamente composto da CH<sub>4</sub> (45–70% v/v), CO<sub>2</sub> (36–50% v/v), H<sub>2</sub>S (0.1–4% v/v) e altre impurità [100, 101]. Essendo l'idrogeno solforato un elemento corrosivo per i componenti ed è dannoso per la salute umana, ne risulta necessaria la rimozione. L'utilizzo del biochar permette la rimozione della H<sub>2</sub>S in situ riducendola fino al 78% [102]. In aggiunta, è in grado di ridurre la tossicità provocata da residui antibiotici, metalli pesanti non biodegradabili, e altre tossine migliorando l'efficienza della digestione anaerobica [69]. Il biochar è anche in grado di assorbire la CO<sub>2</sub> con un conseguente aumento del potere calorifero di combustione del biogas prodotto. In particolare, i gruppi funzionali amminici e gli ossidi di metallo alcalini migliorano la selettività e l'assorbimento dell'anidride carbonica [103].

### 5.3 Impiego della APL

La APL (Aqueous Pyrolysis Liquid) è un prodotto che si ricava dal processo di pirolisi. Al suo interno sono presenti numerosi composti aromatici e composti azotati [104]. Gli studi condotti da Silva et al. su semi di crambe con un processo di pirolisi lenta ad una temperatura di 400 °C hanno prodotto 136 composti organici differenti [105]. La APL si presenta come un liquido avente pH basico e talvolta un'elevata concentrazione di NH<sub>3</sub>-N [106]. A causa della complessa composizione e dell'elevato contenuto organico il suo impiego è difficile e diventa spesso un refluo da smaltire. Tuttavia, la APL può trovare impiego nell'ambito della digestione anaerobica, convertendo i composti organici in metano anche se può risultare un substrato di difficile digeribilità a causa dei suoi composti che sono inoltre noti per inibire la fase metanigena [107]. Uno studio in condizioni di batch proposto da Hübner e Mumme su inoculo non acclimato ha dato come risultato che la APL derivante da temperature di pirolisi basse (330°C e 430°C) è meno inibente dello stesso prodotto formato ad una temperatura di 530 °C [108]. Un altro studio condotto da Seyedi et al. ha analizzato la produzione di metano utilizzando APL prodotta a partire da acque reflue comunali con pirolisi catalizzata o normale ad una temperatura di 800 °C. Dall'analisi è stata riscontrata una diminuzione di circa l'85% del COD (Chemical Oxygen Demand) nella APL generata dal processo di pirolisi catalizzato. Inoltre, la APL catalizzata presenta una concentrazione di NH<sub>3</sub>-N variabile tra 32 a 72 g/L, mentre quella non catalizzata ha una concentrazione di 63 g/L. Entrambe presentano concentrazioni di NH<sub>3</sub>-N elevate che potrebbero inibire il processo di digestione anaerobica. In aggiunta, nel caso di APL catalizzata non sono state trovate tracce misurabili di acidi grassi volatili, diversamente nella APL non catalizzata è stato misurato un contenuto di acido acetico pari a 24 g/L. Quest'ultimo è facilmente degradabile, il che rende possibile l'utilizzo della APL come substrato per la digestione anaerobica. In entrambi i casi, la maggior parte dei composti organici contengono azoto e sono costituiti da idrocarburi aromatici. Nel caso di APL non catalizzata, sono prodotti composti inibenti come fenoli, xilene, etilbenzene, cresolo e acetofenone [109]. Tuttavia, selezionando le giuste popolazioni batteriche, inquinanti refrattari come i fenoli e il p-cresolo sono eliminabili, mentre l'etilbenzene e il m-xilene non sono utili alla formazione di metano perché non sono degradabili in condizioni anaerobiche [110, 111].

E' interessante notare nello studio svolto da Torri e Fabbri, che i problemi legati all'inibizione da parte della APL possono essere ridotti aggiungendo come substrato

anche il biochar (coprodotto della pirolisi) riscontrando un aumento della produzione del metano del 60% rispetto all'utilizzo della sola APL [112].

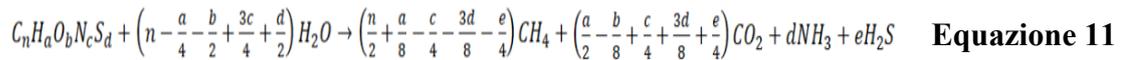
## 5.4 Prove BMP

I test BMP (Biochemical Methane Potential) sono usati per determinare il potenziale metanigeno e la degradabilità di un substrato organico all'interno di un processo di digestione anaerobica. Il CRPA (Centro Ricerche Produzioni Animali) fornisce tre metodi principali per ricavare il BMP a seconda dell'impiego, della accuratezza richiesta, del tempo disponibile e delle risorse economiche [113]. Questi sono:

- Analisi chimiche
- Metodo statico
- Metodo dinamico

### Analisi chimiche

Attraverso analisi chimiche è possibile conoscere la composizione molecolare di un substrato. Grazie alla relazione proposta da Simon and Buswell, è possibile conoscere, dalle moli di carbonio, ossigeno, idrogeno, zolfo e azoto del substrato analizzato, la massima produzione di biogas:



Tuttavia, questo tipo di analisi non permette di conoscere l'effettivo valore di BMP perché considera la conversione completa di tutto il substrato nei prodotti finali. Nella realtà, la sostanza organica è composta da frazioni indegradabili che quindi riducono il valore effettivo del BMP. Inoltre, altri fattori che ne riducono il valore sono la spezzettatura del substrato, il tempo di ritenzione idraulica, la temperatura di processo, presenza e attivazione di processi inibenti, squilibrio tra gli elementi nutritivi, etc [113].

### Metodo statico

Il metodo del BMP statico è svolto in laboratorio in una provetta con un volume di 1000-1500 mL in condizioni isoterme. All'interno della provetta viene inserito il substrato e un inoculo prelevato da un impianto di digestione anaerobica già esistente, una soluzione di sali e acqua. L'inoculo è un substrato predigerito e fornisce la flora batterica, mentre l'aggiunta di sali serve come effetto tampone e fornisce i nutrienti necessari ai batteri del substrato. Durante il test, giornalmente viene misurata la quantità di biogas prodotto fino al giorno in cui la produzione è minore dell'1% dell'intera produzione cumulata. Grazie a questo test, oltre a conoscere l'andamento e il tempo necessario per produrre la quantità massima di biogas (e di metano), è possibile avere informazioni sul grado di degradabilità del substrato analizzato. Assieme ai risultati ottenuti, è necessario fornire sempre una

descrizione del substrato e dell'inoculo usati nell'esperimento perché l'utilizzo di un inoculo differente fornirebbe un risultato diverso [113].

### **Metodo dinamico**

L'utilizzo del metodo dinamico offre una metodologia che permette, oltre ad ottenere il valore di BMP, di valutare il comportamento in impianti di scala reale. Il volume di studio sono dei piccoli digestori con un volume variabile tra i 10-50 litri preriscaldati e miscelati. Anche in questo caso, come nel metodo statico, l'andamento del test dipende dall'inoculo scelto. Grazie a questa procedura è possibile ottenere informazioni sui dati progettuali dell'impianto (come il tempo di ritenzione idraulica), ottimizzare il carico, analizzare i fattori di stress e inibenti, valutare l'effetto di shock (termici, di carico, ...) all'interno del digestore, valutare l'effetto di pretrattamenti sui substrati, effettuare analisi sul digestato, etc [113].

#### 5.4.1 Test BMP statico sul biochar

Grazie alle analisi condotte da Pietro Bazzechi nei laboratori RE-CORD, è stato possibile valutare il contributo del biochar sulla produzione metanigena all'interno di un processo di digestione anaerobica. I test sono stati condotti tramite metodo statico utilizzando un recipiente da 100 mL inserendo al suo interno come substrato il silomais, un inoculo (proveniente da un impianto biogas alimentato a silomais) e biochar prodotto da cippato di pioppo [88].

In Tabella 5 sono riportate le caratteristiche fisiche e chimiche del substrato ed in Tabella 6 le caratteristiche fisiche dell'inoculo.

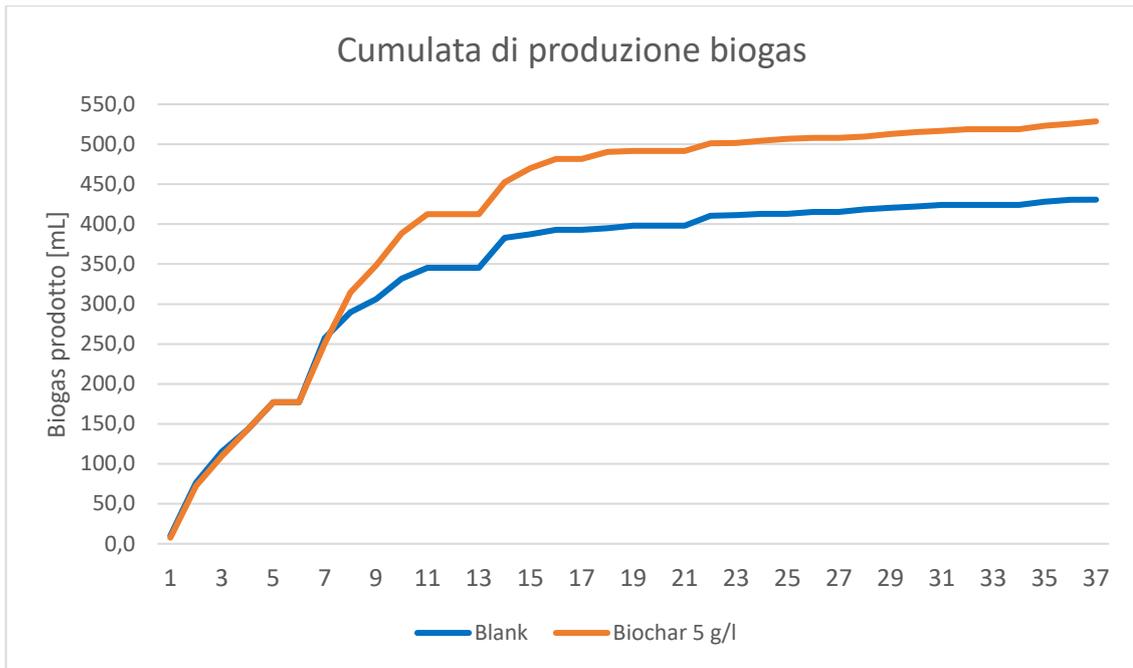
<b>Silomais [% peso]</b>	
Umidità	64.4
Ceneri (dry based)	4.8
Solidi volatili (dry based)	95.4
C (dry based)	41.4
H (dry based)	5.8
N (dry based)	1.2
S (dry based)	0.1

**Tabella 5 - Caratteristiche fisiche e chimiche del silomais [88].**

<b>Inoculo [% peso]</b>	
Umidità	92.6
Ceneri (dry based)	31.8
Solidi volatili (dry based)	68.2

**Tabella 6 – Caratteristiche fisiche dell'inoculo [88].**

Tra le diverse analisi condotte vengono riportati i valori ottenuti con una concentrazione di 5 g/L all'interno del volume. Nella Figura 17, sono mostrati i risultati sulla resa di biogas confrontando l'analisi effettuata su un campione contenente inoculo, silomais e acqua (Blank) ed un campione dove è stato inserito biochar con una concentrazione di 5 g/L. L'utilizzo del biochar permette di ottenere, dopo un tempo di 37 giorni, un aumento della resa di biogas del 7.3% [88] nelle condizioni del test in esame.



**Figura 17 – Cumulata produzione biogas silomais + inoculo + acqua vs. silomais + inoculo + acqua + biochar 5 g/L [88].**

#### 5.4.2 Test BMP statico sulla APL

Analogamente alle analisi compiute da Bazzechi, Lorenzo Valleggi ha studiato il comportamento della APL in digestione anaerobica. Gli studi si sono svolti all'interno dei laboratori RE-CORD dove è stato misurato, con metodo statico, il BMP utilizzando APL. Anche in questo caso il substrato utilizzato è silomais, mentre l'inoculo deriva da un impianto biogas alimentato a insilato di mais. Le prove sono state condotte con inoculo tal quale ed un inoculo sottoposto ad un processo di acclimatazione con lo scopo di ridurre l'effetto di sostanze inibente il processo di digestione. Tuttavia, lo studio non ha fornito in questo caso vantaggi sulla popolazione batterica nel caso di utilizzo di un inoculo acclimatato [114].

In Tabella 7 sono riportate le caratteristiche fisiche e chimiche del substrato ed in Tabella 8 le caratteristiche fisiche dell'inoculo non acclimatato.

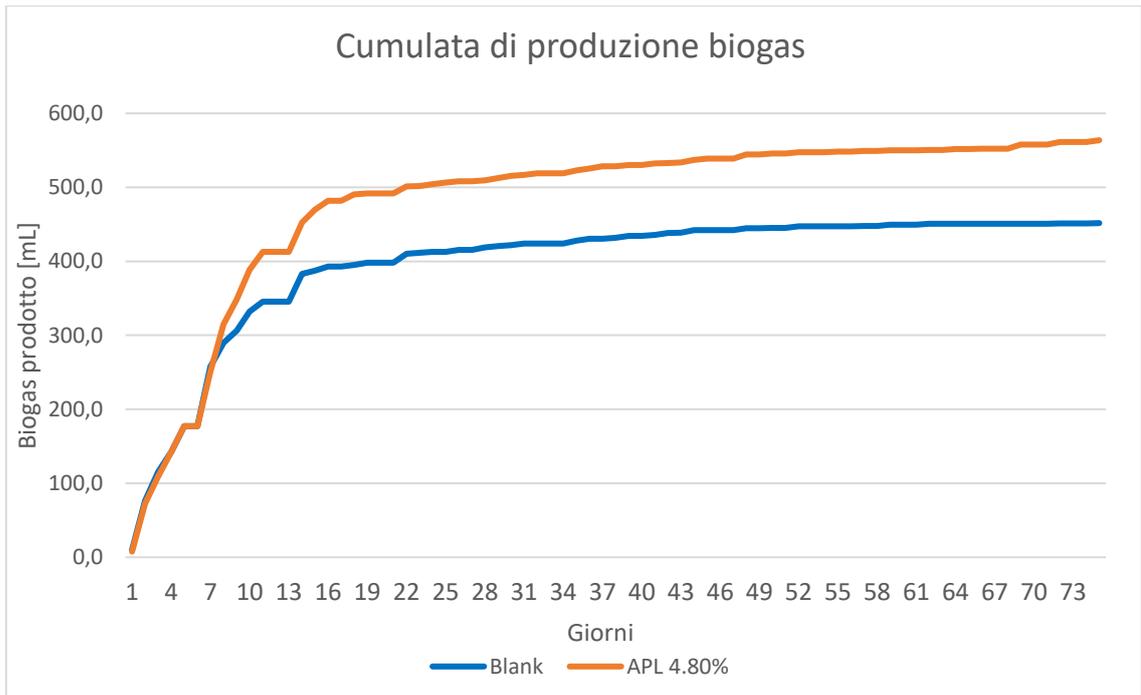
<b>Silomais [% peso]</b>	
Umidità	64.40
Ceneri (dry based)	4.78
Solidi volatili (dry based)	95.22
C (dry based)	41.43
H (dry based)	5.78
N (dry based)	1.14
S (dry based)	0.12

**Tabella 7 - Caratteristiche fisiche e chimiche del silomais [114].**

<b>Inoculo non acclimatato [% peso]</b>	
Umidità	92.3
Ceneri (dry based)	31.9
Solidi volatili (dry based)	68.1

**Tabella 8 – Caratteristiche fisiche dell'inoculo non acclimatato [114].**

Tra le diverse analisi condotte vengono riportati i valori ottenuti con una APL diluita con acqua al 4.80%. Nella Figura 18, sono mostrati i risultati sulla resa di biogas confrontando l'analisi effettuata su un campione contenente inoculo, silomais e acqua (Blank) ed un campione dove è stata inserita la APL diluita al 4.80%. L'utilizzo della APL permette di ottenere, dopo un tempo di 75 giorni, un aumento della resa di biogas del 24.8% [114].



**Figura 18 - Cumulata produzione biogas inoculo + silomais + acqua (blank) vs. inoculo + silomais + acqua + APL 4.80% [114].**

## 6 Modello di simulazione a lungo termine per un impianto AD

### 6.1 Scopo

L'obiettivo del modello è quello di fornire una ricetta ottimizzata per l'alimentazione giornaliera di uno specifico impianto biogas o biometano, rispettando vincoli impiantistici e vincoli biologici, considerando il deperimento dei substrati negli stoccaggi. Fine ultimo di tale modello è quello di ridurre i costi di approvvigionamento basandosi su previsioni future dei prezzi di acquisto dei substrati. Con il seguente modello è inoltre possibile stimare l'effetto metanigeno dei prodotti di pirolisi, come il biochar e la APL, in digestione anaerobica e confrontare i risultati ottenuti con il precedente. In aggiunta, oltre ad effettuare previsioni a lungo termine, il modello può essere utilizzato anche su base giornaliera, fornendo la matrice di alimentazione più economica secondo il mercato.

### 6.2 Stato dell'arte

Durante la realizzazione della ricetta di alimentazione per un impianto di digestione anaerobica vengono considerati i principali parametri fisici e chimici di ogni substrato. La combinazione di essi deve fornire proprietà accettabili per la salute del digestore e di produzione del biogas. In accordo con il tipo di impianto installato, la matrice in ingresso deve rispettare vincoli impiantistici e biologici producendo la quantità di biogas giornaliera desiderata. Nella formulazione della ricetta di design, i principali parametri di cui si tiene conto sono:

- Contenuto di solidi totali ST e ceneri
- Composizione dei macronutrienti
- Resa in biogas di ogni substrato e contenuto di CH<sub>4</sub>
- Contenuto di azoto
- Rapporto C/N
- Tempo di ritenzione idraulica

### 6.3 Letteratura sui substrati

Il modello necessita di conoscere le proprietà fisiche e chimiche dei substrati utilizzati all'interno dell'impianto affinché le combinazioni create rispettino i vincoli biologici, impiantistici e di produzione. Per conoscere queste proprietà, i substrati sono sottoposti a delle analisi chimico-fisiche che vengono condotte in centri specializzati con metodi standardizzati. Attraverso altre analisi è necessaria la determinazione del deperimento delle proprietà metanigene che avviene nei substrati all'interno delle vasche e delle trincee. Inoltre, sarà necessario fornire informazioni sulla frequenza e le quantità degli

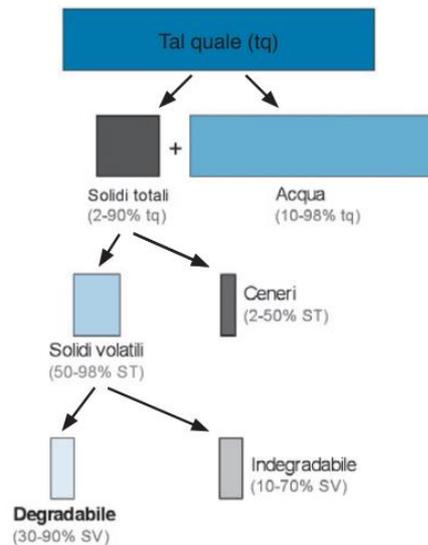
approvvigionamenti e fornire previsioni sull'andamento dei prezzi dei substrati nel futuro.

### 6.3.1 Caratteristiche fisiche

Attraverso analisi chimico-fisiche è possibile determinare le caratteristiche del substrato. È necessario fornire per ogni substrato le seguenti caratteristiche fisiche:

- **Densità**
- **Contenuto di solidi totali ST:** esprime il contenuto di solidi totali sospesi nel substrato. I solidi totali sono composti dai macronutrienti, micronutrienti e ceneri.
- **Contenuto di solidi volatili SV:** rappresenta la frazione di sostanza organica totale.
- **Ritenzione idraulica del substrato:** rappresenta i giorni di permanenza del substrato all'interno del digestore per fornire la massima SPG estraibile.
- **Produzione Specifica di biogas SPG:** esprime la quantità volumetrica di biogas prodotto da un chilo di solidi volatili SV.
- **Contenuto di metano nel biogas:** è definita come la frazione percentuale di metano nel biogas.

In Figura 19 è mostrato come è ripartita, tipicamente, la composizione di un substrato. Dalla massa totale è possibile distinguere i principali parametri che permettono di definirne la qualità rispetto al processo di digestione anaerobica, cioè i solidi totali ST e l'acqua. I solidi totali a sua volta sono costituiti da una frazione di ceneri (sostanza inerte non utile e talvolta dannosa per il digestore se presente in quantità elevate) e una di solidi volatili SV. I solidi volatili, cioè la sostanza organica del substrato, sono composti da estrattivi inazotati, fibra grezza, proteine e lipidi. La sostanza organica è a sua volta scomponibile in una parte degradabile ed una indegradabile. È proprio la frazione degradabile a subire i maggiori processi di degradazione anaerobica e all'aumentare della sua percentuale il substrato è in grado di fornire un SPG unitario maggiore, cioè prestazioni metanigene migliori.



**Figura 19 - Caratterizzazione del substrato [113].**

Per maggiori informazioni sui precedenti parametri è possibile consultare il Paragrafo 3.3.

### 6.3.2 Caratteristiche chimiche

Assieme alle caratteristiche fisiche, le analisi chimico-fisiche permettono di conoscere i parametri chimici dei substrati. Il modello richiede la conoscenza di [115]:

- **Estrattivi inazotati:** è la componente dei carboidrati presenti sotto forma di amidi, zuccheri e acidi grassi.
- **Fibra grezza:** è la componente dei carboidrati costituiti da cellulosa, emicellulosa, lignina, gomme e pentosani.
- **Grassi grezzi:** sono definiti come la quantità di sostanza del substrato solubile in etere.
- **Proteine:** esprimono il contenuto proteico di un substrato. Sono rappresentate da quegli elementi con struttura chimica contenente azoto.
- **Azoto:** Attraverso il metodo Kheldahl è possibile determinare il contenuto di azoto organico e ammoniacale del substrato [116]. In generale, viene ricavato analiticamente come:

$$Azoto = \frac{Proteine}{6.25} \quad \text{Equazione 12}$$

- **Ammoniaca:** è espressa come percentuale dell'azoto totale TKN contenuto nel substrato tal quale.
- **Ceneri:** esprime il contenuto di contenuto di minerali

Queste caratteristiche sono utili per la formulazione della ricetta di design di un impianto perché forniscono un'immagine del contenuto dei macronutrienti all'interno del digestore riuscendo a prevenire eventuali squilibri e processi inibenti alla stabilità del processo di digestione anaerobica. Tra questi parametri, il seguente modello utilizzerà il solo contenuto di azoto per la determinazione della ricetta. Tuttavia, le concentrazioni di ogni macronutriente nella matrice giornaliera vengono calcolate dal modello in modo tale da essere consultata per ulteriori controlli o future implementazioni del modello.

### 6.3.3 Deterioramento

I substrati stoccati nelle trincee e nelle vasche sono sottoposti ad un deperimento delle proprie proprietà causando una riduzione del potenziale metanigeno. Il deperimento della sostanza organica contenuta nel substrato avviene per processi aerobici indesiderati. Per mantenere integra la qualità dei substrati è necessario un corretto processamento di stoccaggio ed evitare fenomeni di aerazione successivi. In particolare, una volta stoccati, sarà necessario limitare fenomeni di deterioramento aerobico. Questo è causa della riduzione del contenuto di solidi totali, diffusione di patogeni e tossine [117] con una conseguente diminuzione della sostanza organica degradabile e perciò di biogas estraibile.

Per quanto riguarda gli effluenti zootecnici sarà necessario provvedere ad un rapido trasporto dal luogo di origine del substrato alla vasca dell'impianto biogas in modo da evitarne il deterioramento aerobico. Se il luogo di origine dei reflui è vicino all'impianto è possibile il pompaggio diretto alle vasche, altrimenti sarà necessario il trasporto tramite trattori agricoli in tempi brevi. Invece, nel caso di culture di origine vegetale è necessario scegliere il metodo di conservazione più appropriato. Alcuni metodi di conservazione per foraggi e cereali umidi sono [118]:

- **Fienagione:** usata prevalentemente per foraggi verdi e consiste nell'essiccamento naturale con o senza ventilazione del substrato. Nonostante la sua semplicità, le perdite di solidi totali non sono trascurabili (circa il 20-50%).
- **Disidratazione:** è una metodologia usata con cereali umidi ed erba medica che prevede l'essiccazione forzata con impianti ad aria calda del substrato. La perdita di sostanza secca è del 5-10%, minore della fienagione.
- **Conservazione chimica:** è utilizzata con granelle di cereali umide dove la conservazione avviene mediante l'aggiunta di sostanze chimiche nel substrato. Le perdite di solidi totali sono del 2-7%.

- **Insilamento:** è utilizzata per trattare foraggi verdi e raccolti di cereali, granelle e sottoprodotti umidi. Prevede la rimozione dell'aria dal substrato ed ha una perdita di solidi volatili del 5-30%.

Essendo l'insilamento la pratica più diffusa negli impianti di digestione anaerobica, vengono riportate di seguito le fasi che ne caratterizzano il processo.

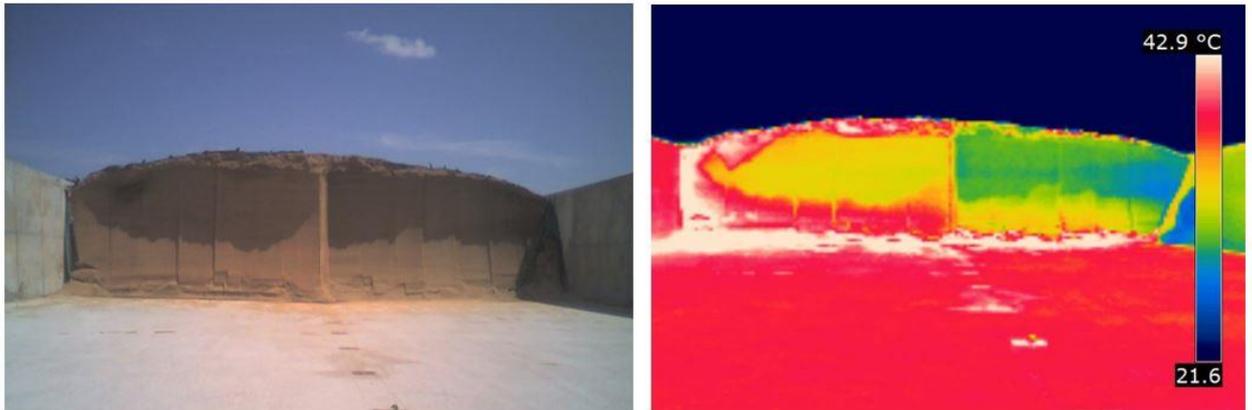
La fase di insilamento è composta da quattro fasi durante le quali le proprietà chimico-fisiche della biomassa vegetale sono modificate con l'intento di produrre un insilato in grado di mantenere costanti le sue proprietà nel tempo. Le fasi del processo sono quattro:

- **Fase aerobica di respirazione:** è la prima fase del processo ed inizia con la raccolta del foraggio e termina fino a quando tutto l'ossigeno è consumato. Durante questa fase, l'ossigeno contenuto nel substrato viene consumato da batteri aerobi degradando con esso gli zuccheri contenuti nella sostanza organica producendo anidride carbonica ed aumentando la temperatura. Risulta necessario limitare questa fase ad un tempo sufficientemente basso. Per fare ciò è possibile rimuovere l'aria contenuta nel substrato comprimendolo ed effettuare una corretta chiusura della trincea. La durata di questa fase dovrebbe durare dalle 5 alle 20 ore [119, 120].
- **Fase di fermentazione:** si assiste ad un abbassamento del pH a causa di batteri lattici che degradano in condizioni anaerobiche gli zuccheri in acido lattico ed acido acetico. La durata di questa fase è di 1-2 settimane [119].
- **Fase di stabilizzazione:** al termine dei principali processi di fermentazione, del consumo di tutto l'ossigeno residuo e con l'abbassamento del pH, l'attività microbica rallenta fino ad arrestarsi. Durante questa fase sopravvivono spore di clostridi, lieviti, lattobacilli e batteri acetici [119, 7,6]. L'intera fase si verifica alla chiusura del silo.
- **Fase di consumo:** questa fase si verifica all'apertura del silo, cioè quando l'insilato entra a contatto con l'aria e processi di deterioramento aerobico caratterizzano gli strati a contatto diretto con l'ossigeno [119]. Questo effetto altamente indesiderato può verificarsi anche a silo chiuso nel caso la chiusura non sia ottimale. Per mantenere le caratteristiche dell'insilato intatte una volta che la trincea è aperta, sarà necessario ridurre i tempi di esposizione con l'aria rimuovendolo in modo omogeneo sulla superficie o sul fronte [121].

I principali fenomeni che influenzano il deterioramento anaerobico in seguito all'apertura della trincea sono causati da:

- **Velocità di asportazione del fronte:** all'aumentare dell'asportazione di materiale dal fronte è possibile ridurre l'attività dei batteri aerobici [121]. Per diminuire l'esposizione all'ossigeno è raccomandata la rimozione dell'intero fronte con una rimozione di 5-7 centimetri al giorno di insilato piuttosto che la suddivisione in più settori [122]
- **Condizioni ambientali:** la temperatura, l'umidità e le piogge possono agevolare il deterioramento aerobico [121]. In particolare, ad ogni aumento della temperatura di 6 °C si assiste ad un raddoppio dell'attività biologica dei batteri aerobici e dei lieviti [122].
- **Tipologia di desilamento:** è relativo alla tecnologia di estrazione dell'insilato [121]. Infatti, attrezzature inadeguate possono causare la penetrazione di ossigeno al suo interno [122].
- **Isolamento delle zone laterali:** è necessario mantenere coperte ed in condizioni di anaerobiosi le aree laterali della trincea [121] in modo da evitare il proliferare di batteri aerobici che degraderebbero la qualità dell'insilato.
- **Formazione di funghi e muffe:** questi organismi sono nocivi e indesiderati; perciò, la frazione colpita deve essere rimossa [121].

All'apertura della trincea è quindi necessario applicare la corretta velocità e metodo di asportazione del fronte, evitando infiltrazioni d'aria o tempi di esposizione prolungati del fronte che comporterebbero processi aerobici degradandone il potere energetico con un conseguente aumento della temperatura. Come mostrato in Figura 20, attraverso un'analisi nello spettro del visibile e dell'infrarosso, è possibile vedere dove la distribuzione di temperatura è maggiore e quindi conoscere le zone in cui i batteri aerobici stanno degradando la sostanza organica dell'insilato. In particolare, nella zona di destra si ha un fronte esposto all'aria da meno tempo, mentre a sinistra l'opposto. Inoltre, i picchi di temperatura della parte superiore della trincea sono correlabili ad infiltrazioni d'aria [122]. Per mantenere la stabilità aerobica dell'insilato è necessario che la velocità di avanzamento giornaliera del fronte sia almeno 15 cm nelle stagioni fredde e superiore a 25 cm nelle stagioni calde [123].



**Figura 20 – Analisi della temperatura del fronte della trincea con telecamera termometrica [122].**

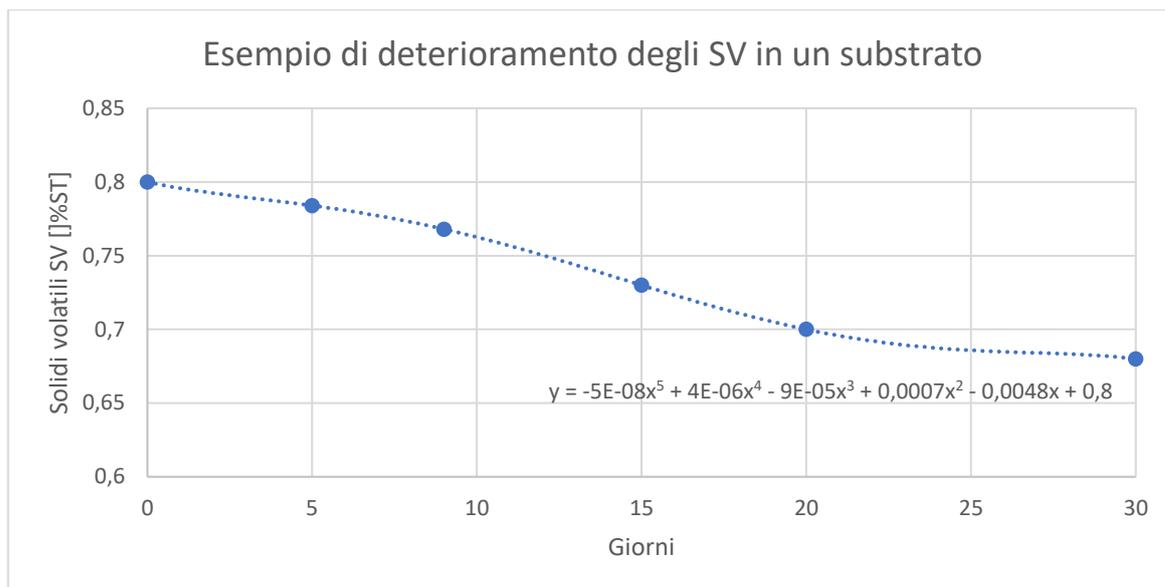
Per trattare il deterioramento aerobico dei substrati, il seguente modello richiede la conoscenza delle caratteristiche riportate di seguito.

### ***Tipologia di substrato***

È necessario specificare se il substrato è destinato allo stoccaggio in vasca oppure in trincea. Nel caso di stoccaggio in vasca (rientrano in questa categoria gli effluenti zootecnici), verrà calcolato un valore di deperimento medio considerando lo storico degli arrivi in vasca di materiale non ancora utilizzato nel digestore. Invece, nel caso di stoccaggio in trincea si considera che il deterioramento inizi con l'apertura della trincea. Vengono fatte le ipotesi di corretta asportazione, di adeguata velocità di avanzamento del fronte e di assenza di infiltrazioni di ossigeno alle estremità della trincea in modo da considerare un deterioramento omogeneo.

### ***Deterioramento della sostanza organica***

Attraverso delle analisi effettuate su campioni di substrato presenti nelle vasche o nelle trincee, è necessario conoscere come varia la composizione di solidi volatili nel tempo, cioè avere un'informazione dell'avanzamento dell'attività aerobica. Grazie a queste analisi è possibile conoscere il contenuto di solidi volatili SV con l'invecchiamento del substrato e correlarli alla SPG. Dagli esperimenti condotti, è possibile poi interpolare una curva che esprima il grado di deterioramento del substrato nel tempo. In Figura 21, è riportato un esempio di evoluzione degli SV in un substrato nel tempo conducendo sei analisi chimico-fisiche ed infine interpolando i valori ottenuti con una funzione polinomiale. I coefficienti della curva polinomiale ricavata devono essere forniti al modello.



**Figura 21 – Esempio di deterioramento degli SV in un substrato nel tempo.**

### ***Indice di deterioramento***

Siccome il deterioramento non è costante durante l'anno ma dipende, oltre dalla corretta conservazione, anche dalle condizioni climatiche e ambientali esterne viene aggiunta la possibilità di modificare i valori ottenuti nelle analisi di deterioramento della sostanza organica con l'ausilio di un indice. L'indice avrà un valore compreso tra 0 e 1. L'estremo superiore coincide con il test che dovrà quindi essere condotto nel periodo più caldo, cioè dove il deterioramento del substrato è massimo. Tutti i valori compresi nell'intervallo permettono di caratterizzare la degradazione della sostanza organica nei rimanenti mesi dell'anno.

È importante specificare che, nel caso le analisi chimico-fisiche vengano effettuate in un periodo meno critico (come l'autunno o l'inverno), il valore unitario dell'indice sarà assegnato al mese in cui è stata condotta la prova, mentre nei mesi più caldi l'indice assumerà valori maggiori a 1, mentre nei mesi più freddi inferiori.

### ***Valore di soglia del deperimento***

Per evitare l'eccessivo accumulo e prolungare la residenza dei substrati causandone l'invecchiamento con una degradazione delle proprietà chimico-fisiche, il modello necessita l'inserimento di un valore di soglia. In particolare, se il contenuto di SV è minore del valore di soglia allora il modello cercherà di impiegare un utilizzo maggiore del substrato evitando l'ulteriore peggioramento delle sue caratteristiche. La scelta della soglia del deperimento è frutto dell'esperienza maturata dagli operatori di impianti di

digestione anaerobica ed è importante che il suo valore non sia sottostimato. Infatti, si assisterebbe ad una degradazione eccessiva con il rischio che il potere metanigeno risulti eccessivamente ridotto causando un conseguente aumento del OLR per fornire il target di produzione desiderato con la eventualità di creare instabilità tra le diverse fasi di digestione. Nel modello si è scelto che per evitare di ottenere un eccessivo deperimento, la quantità del substrato in ingresso al digestore deve dare una resa metanigena circa uguale a quella fornita dal substrato nella ricetta di alimentazione di design (vedi Paragrafo 6.4).

#### 6.3.4 Approvvigionamenti

La scelta dei substrati e della capacità di approvvigionamento degli stessi è un fattore di estrema importanza affinché un impianto di digestione anaerobica possa lavorare stabilmente e fornire un guadagno economico. Infatti, già durante la fase di progettazione dell'impianto viene pianificata la filiera degli approvvigionamenti. Nel caso di un'attività agricola che vuole implementare un impianto a biogas, è necessario conoscere i volumi di produzione e le disponibilità annue prima della sua realizzazione, mentre nel caso di privati sarà necessario stipulare contratti con i produttori che si trovano negli intorno dell'impianto cercando di ridurre le distanze tra fornitore e azienda in modo da abbattere i costi di trasporto e migliorare la sostenibilità dell'impianto.

Nel caso di approvvigionamento di culture vegetali, durante il periodo di raccolta, sono previsti intensivi spostamenti di materiale dal fornitore all'azienda che provvederà al corretto insilamento e stoccaggio in trincea dove tutto il materiale sarà immagazzinato in pochi giorni (o settimane). Mentre, per l'approvvigionamento di effluenti zootecnici è buona pratica redigere contratti con gli allevatori che definiscano le quantità e la regolarità dei tempi di consegna. Anche se questi valori possono essere soggetti ad oscillazioni nei rifornimenti, il modello richiede che vengano forniti per ogni substrato le quantità e i tempi di consegna previsti durante la progettazione dell'impianto.

#### 6.3.5 Previsione dei prezzi futuri di approvvigionamento

Per operare correttamente sul periodo analizzato, il modello necessita che vengano fornite previsioni di quotazioni mensili di ogni substrato. Ovviamente, nel caso in cui il modello venga utilizzato quotidianamente, piuttosto che effettuare un'unica simulazione, sarà possibile inserire i valori reali riscontrati dal mercato. In alternativa, nel caso di simulazione a lungo termine possono essere effettuate delle analisi di sensitività oppure condurre analisi basandosi sugli storici dei prezzi ed effettuare considerazioni

economiche da utilizzare per la scelta dei substrati in impianto. Nei mesi in cui nessuna quotazione è presente, è necessario inserire l'ultimo prezzo disponibile. Come spesso accade con gli effluenti zootecnici, il prezzo segue gli accordi previsti da contratto, mentre per le biomasse vegetali l'andamento in borsa.

#### 6.4 Caratteristiche dell'impianto di digestione anaerobica

All'interno del modello sarà necessario specificare le caratteristiche di operatività, i vincoli biologici e definire una ricetta di alimentazione di design dell'impianto.

La principale caratteristica operativa è l'imposizione della produttività oraria di biogas/elettricità/biometano dell'impianto. Un altro parametro da specificare è il tempo di ritenzione idraulica. L'Hydraulic Retention Time (HRT) è in grado di fornire un'informazione sul grado di degradazione dei substrati all'interno del digestore. In particolare, se il tempo necessario per la massima degradazione della sostanza organica del substrato è minore del HRT dell'impianto, allora il seguente substrato è in grado di fornire la resa massima. Se invece il HRT è minore, la conversione dei processi di digestione anaerobica sarà solo parziale. Un altro dato necessario sono i volumi delle trincee e delle vasche dove verranno depositati i substrati in attesa di essere utilizzati.

Inoltre, è necessaria la definizione delle caratteristiche della matrice in ingresso al digestore cosicché la composizione dei substrati non alteri la salute biologica all'interno del digestore. Le caratteristiche da definire per la matrice in ingresso sono:

- **Definizione della ricetta di design:** questa è la ricetta giornaliera teorica a cui dovrebbe lavorare l'impianto secondo le analisi effettuate in fase di progettazione. Essa esprime quali substrati e in quali quantità sono da inserire nel digestore quotidianamente. In particolare, questa deve fornire il target di produzione oraria richiesto favorendo condizioni ottimali di digestione ed essere compatibile con la tipologia di impianto, tenendo inoltre conto del peso economico di ogni substrato. La scelta della ricetta di alimentazione di design è quindi influenzata da diversi fattori ed è necessario che la sua scelta sia ottimale in modo da ottenere un buon ritorno economico.
- **Tolleranza di ogni substrato della ricetta:** è necessario inserire per ogni substrato della ricetta di alimentazione di design un intervallo di valori ammissibili. La quantità di substrato imposta nella ricetta di design deve trovarsi all'interno dell'intervallo, definendo così la quantità minima e massima accettabile. La necessità di fornire un intervallo di valori permette di ottenere la ricetta giornaliera più favorita economicamente. Gli intervalli devono essere scelti considerando diversi fattori, tra cui la quantità e la frequenza degli approvvigionamenti, la presenza di ceneri e sostanze inibenti come elevati

contenuti di azoto, mantenere la stabilità biologica, evitare squilibri nell'utilizzo dei substrati, etc.

- **Intervallo ammissibile del rapporto C/N:** assieme all'intervallo di tolleranza, sulla base del rapporto C/N ricavato dalla ricetta di alimentazione di progetto, sarà necessario definire un intervallo ammissibile del rapporto C/N della matrice di alimentazione ottenuta. Questo risulta necessario per mantenere stabile l'attività biologica nel digestore evitando shock e squilibri tra le diverse fasi della digestione anaerobica.
- **Quantità massica massima della matrice:** è necessario definire la quantità massica massima ammissibile della matrice di alimentazione. Questa è un vincolo che dipende sia dal tipo di impianto che dalle attrezzature utilizzate, ma è anche un vincolo biologico. Infatti, un eccessivo carico giornaliero aumenterebbe il OLR causando uno squilibrio verso la fase di idrolisi e di acidogenesi sfavorendo la metanogenesi del processo. Inoltre, un carico eccessivo può rendere più difficile il miscelamento nel digestore.
- **Quantità massima di ST della matrice:** è un vincolo che dipende dalla tipologia di digestione (wet, semi-dry, dry) dell'impianto. È necessario non ottenere ST superiori a quelle massime richieste dall'impianto per evitare stress nei componenti, problemi di miscelazione nel digestore e di alimentazione delle pompe, etc.
- **Utilizzo di acqua e ricircolo del digestato:** è necessario fornire le quantità giornaliere di acqua e di ricircolo del digestato (se attuato) specificandone il contenuto di sostanza secca di quest'ultimo. L'utilizzo di queste componenti liquide permette di aumentare l'umidità della matrice di alimentazione permettendo di ottenere un contenuto di ST accettabile.

Altre informazioni necessarie sono legate ad aspetti economici come:

- **Ricavi di vendita:** è il valore a cui viene venduta la materia prima (elettricità o il biometano) alla rete.
- **Ricavi degli incentivi:** sono i ricavi forniti dagli incentivi. Questi si aggiungono al ritorno economico della vendita della materia prima.
- **Eventuali costi di spandimento:** lo spandimento del digestato nei terreni può essere considerato in prima approssimazione senza costi. Tuttavia, è possibile

attribuire un costo medio unitario funzione dell'usura dei mezzi agricoli e del carburante utilizzato dagli stessi.

- **Costi della pirolisi:** l'utilizzo di biochar o di APL in digestione anaerobica può avere dei costi operativi dati dall'acquisto del feedstock, dal prezzo del metano acquistato dalla rete per fornire, grazie al cogeneratore a gas, il calore necessario al processo di pirolisi, dal prezzo dell'elettricità per coprire il fabbisogno dei componenti del processo pirolitico, etc. Nei paragrafi successivi si faranno considerazioni più dettagliate.

Infine, possono essere inserite informazioni sul processo di trattamento del digestato nei componenti a valle del digestore. Il modello permette di trattare:

- La divisione del digestato in una parte palabile ed una liquida tramite un separatore a vite.
- In accordo alla Direttiva Nitrati, integrare un sistema di abbattimento dell'azoto in modo da ridurre la concentrazione all'interno del digestato.
- Se il sistema di abbattimento dell'azoto lo permette è possibile recuperare il solfato d'ammonio prodotto durante il processo per essere impiegato come fertilizzante o essere venduto.
- Includere il recupero di una certa quantità dell'azoto contenuto nel digestato da parte di ditte esterne in modo da alleviare i costi e le problematiche di spandimento se gli ettari di terreno disponibili non sono sufficienti.

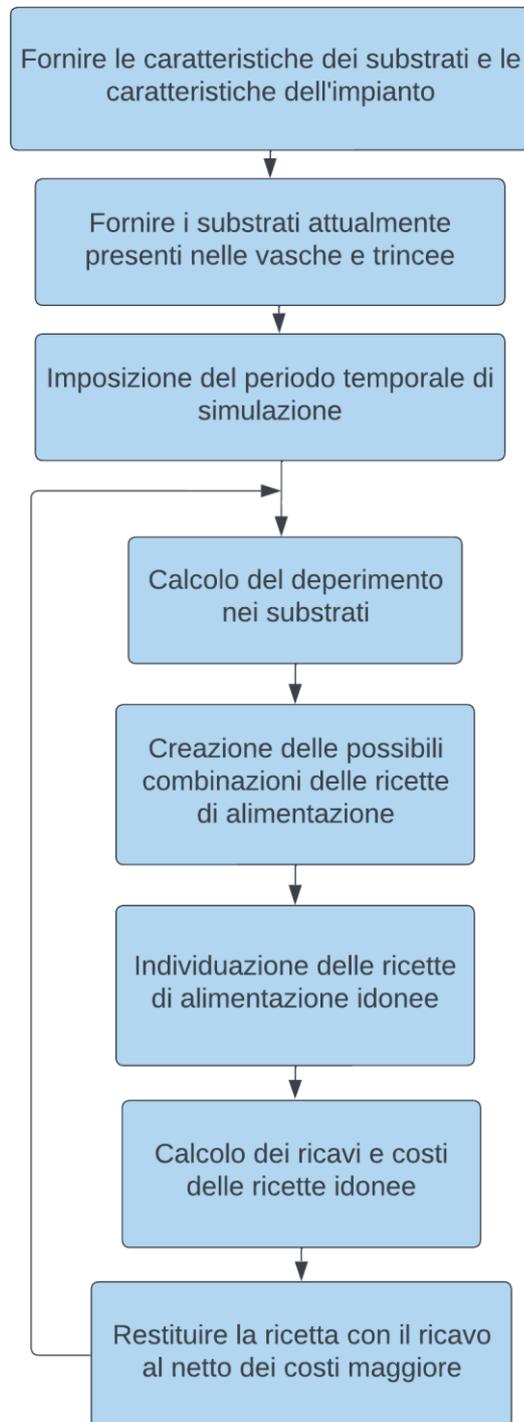
## 6.5 Letteratura prove BMP del biochar o APL

Per stimare il contributo nella produzione di biogas mediante l'utilizzo di biochar e dell'Aqueous Pyrolysis Liquid APL è necessario condurre delle prove BMP e riportare i risultati ottenuti nel modello. Le prove BMP possono essere condotte in prima approssimazione in modo statico o dinamico, ed in seguito, quando l'esperienza di utilizzo dei prodotti di pirolisi in py-AD è matura, utilizzare i risultati dell'impianto stesso. Nel caso di prove del BMP statiche e dinamiche è necessario che il tempo della prova sia almeno pari al tempo di ritenzione idraulica dell'impianto e assumere in prima analisi che il rendimento di produzione del biogas sia lo stesso.

Il modello richiede l'evoluzione della produzione di biogas giornaliera nel caso in cui si utilizzi nella matrice di alimentazione un prodotto di pirolisi (rispetto al caso di utilizzo della matrice di design) specificando l'incremento percentuale della produzione del biogas. Nel caso in cui l'HRT dell'impianto sia minore del tempo della prova BMP, si considera l'incremento percentuale al giorno del HRT dell'impianto.

## 6.6 Funzionamento del modello

Nel paragrafo seguente viene spiegato il funzionamento di ogni fase del modello concentrandosi sulla sua logica e le relazioni fisiche e matematiche usate. Per fornire un'idea più chiara del metodo è riportato in Figura 22 una sintesi del diagramma di flusso.



**Figura 22 – Schematizzazione del diagramma di flusso del modello.**

Il modello per essere utilizzato necessita che vengano fornite le caratteristiche dell'impianto, la letteratura delle proprietà chimico-fisiche ed economiche dei substrati e il comportamento nel caso di utilizzo di prodotti pirolitici analogamente a quanto spiegato nei Paragrafi 6.3 – 6.5.

In seguito, è richiesto di fornire informazioni sui substrati attualmente presenti nelle vasche e nelle trincee. Per fornire un'indicazione corretta è necessario consultare lo storico degli approvvigionamenti al netto dei substrati già inseriti nel digestore. Per ogni substrato presente negli stoccaggi devono essere assegnati:

- Data di arrivo
- Quantità massica depositata
- Prezzo di acquisto

Viene così creato uno storico contenente tutti i substrati che ancora devono essere impiegati per la produzione di biogas nel digestore. Grazie a questi dati sarà in seguito possibile conoscere la disponibilità di materia prima nell'impianto, calcolare il deterioramento aerobico in base al grado di invecchiamento del substrato e di effettuare valutazioni economiche sulla matrice generata dal modello.

Dopo la definizione della letteratura, delle caratteristiche dell'impianto e degli stoccaggi, per ogni giorno del periodo di simulazione verranno svolti gli step successivi.

Il primo step tratta l'approvvigionamento. Basandosi sulle frequenze di approvvigionamento definite in Paragrafo 6.3.4 e verificando, nello storico dei substrati presenti negli stoccaggi, l'ultima data di arrivo di ogni substrato, se il numero di giorni trascorsi è almeno pari a quello definito si provvederà ad aggiungere alla lista il nuovo substrato fornendo automaticamente la data di arrivo, la quantità e il prezzo di acquisto. Quest'ultimo valore corrisponde a quello fornito nel paragrafo 6.3.5 nelle previsioni dei prezzi futuri ed è quindi funzione del mese in cui si trova la simulazione.

Il secondo passaggio consiste nel calcolo del deperimento di ogni singolo substrato presente nelle vasche e nelle trincee. Grazie alla letteratura fornita nel Paragrafo 6.3.3 è possibile conoscere il tasso di degradazione per ogni giorno successivo alla data di arrivo del substrato causato dalla riduzione dei solidi volatili SV. In particolare, è previsto il calcolo del deperimento in due modi distinti.

Nel caso in cui il substrato risieda in trincee, è considerata una stratificazione del substrato funzione della data di arrivo ed il deperimento viene calcolato sulla quantità stoccata da più tempo (perché sarà la prima ad essere utilizzata), mentre nel caso di substrati destinati alle vasche viene calcolato un deperimento medio pesato sull'intera quantità consultando lo storico e così considerando il grado di invecchiamento di ogni arrivo. Per entrambi i casi è inoltre considerato l'effetto cumulato dato dall'indice di deperimento del substrato in funzione del mese. Considerati questi effetti, è possibile calcolare il contenuto effettivo di SV al giorno  $x$  del substrato pronto all'inserimento nel digestore secondo la seguente relazione polinomiale:

$$SV_{substrato} = SV_{originale} + (a \cdot x^4 + b \cdot x^3 + c \cdot x^2 + d \cdot x) \cdot indice_{deperimento} \quad \text{Equazione 13}$$

I coefficienti  $a$ ,  $b$ ,  $c$  e  $d$  sono forniti assieme alla letteratura del substrato.

Ottenuto il contenuto di solidi volatili è possibile proseguire al calcolo del contenuto di solidi totali secondo la seguente espressione:

$$ST_{substrato} = ST_{originale} \cdot (1 - SV_{originale}) + ST_{originale} \cdot SV_{substrato} \quad \text{Equazione 14}$$

Nel terzo step viene verificato che le quantità dei substrati presenti in vasca e trincea siano sufficienti per la generazione della matrice di alimentazione. In particolare, il modello provvederà a modificare gli intervalli ammissibili di ogni substrato nell'eventualità di quantità insufficienti negli stoccaggi o nel caso di deperimento oltre il valore di soglia imposto. Nel primo caso l'estremo superiore dell'intervallo corrisponderà alla quantità presente in vasca/trincea, nel secondo invece l'estremo inferiore corrisponderà alla quantità necessaria per produrre lo stesso potenziale metanigeno del substrato non soggetto a deperimento.

A questo punto si procede con il quarto step, cuore della simulazione. Durante questa fase vengono create tutte le possibili matrici di alimentazione, combinando tra loro i diversi substrati facendone variare le quantità all'interno degli intervalli impostati. Per ogni combinazione sono calcolati i seguenti parametri:

- Quantità massica totale dei substrati
- Contenuto di sostanza secca ST
- Rapporto C/N
- Quantità di biometano prodotto

Per il calcolo degli ST contenuti nella matrice di alimentazione sono anche considerate le quantità massiche dell'acqua di reintegro e del ricircolo, quando presenti, ed è espressa come:

$$ST_{tot} = (\sum ST_{sub,i} + Ricircolo * ST_{ricircolo}) / (\sum Quantità_{sub,i} + AcquaDiReintegro + Ricircolo)$$

**Equazione 15**

Per la determinazione del rapporto C/N viene per prima ricavato il contenuto di carbonio nel substrato. Se questo valore non è noto dalle analisi chimico-fisiche, il modello otterrà una stima del carbonio dal contenuto di ST e SV usando la seguente relazione:

$$C_{sub,i} = \frac{(Quantità_{sub,i} \cdot ST_{sub,i} \cdot SV_{sub,i})}{\gamma}$$

**Equazione 16**

Il fattore di conversione  $\gamma$  deve essere ricavato sperimentalmente. Tuttavia, grazie all'esperienza maturata dal gruppo EGEEA è possibile assegnare in prima approssimazione un valore medio di  $\gamma = 1.8$ .

Analogamente, per ogni substrato verrà calcolato il contenuto di azoto come:

$$N_{sub,i} = Quantità_{sub,i} \cdot N_{sub,i}$$

**Equazione 17**

A questo punto è possibile ricavare il valore del rapporto C/N della matrice mediante la seguente espressione:

$$\frac{C}{N} = \left( \sum Quantità_{sub,i} \cdot \frac{C_{sub,i}}{N_{sub,i}} / \sum Quantità_{sub,i} \right)$$

**Equazione 18**

Infine, viene calcolata la quantità di biometano che la matrice è in grado di produrre trascorso il HRT dell'impianto tramite la seguente equazione:

$$Biometano = \sum Quantità_{sub,i} \cdot Nm^3 biogas_{day,sub,i} \cdot \%CH_{4,sub,i}$$

**Equazione 19**

Si evidenzia, inoltre, che nel caso in cui all'interno della matrice sia presente un prodotto di pirolisi, come il biochar o la APL, il suo contributo alla produzione di biogas, e quindi di biometano, viene calcolato come:

$$Biometano = \sum Quantità_{sub,i} \cdot SV_{sub,i} \cdot Nm^3 biogas_{day,sub,i} \cdot \%CH_{4,sub,i} \cdot (1 + \%incrementoResa)$$

**Equazione 20**

Il termine  $\%incrementoResa$  è definito nella letteratura delle prove BMP dei prodotti di pirolisi come riportato nel Paragrafo 6.5.

Si fa notare che il modello considera la produzione istantanea di biometano che la matrice fornisce trascorso il tempo di ritenzione idraulica.

Inoltre, sono calcolate le frazioni di macronutrienti, di azoto e delle ceneri della combinazione di substrati. Le quantità computate sono le ceneri, gli estrattivi inazotati, la fibra, i lipidi, le proteine, l'azoto ed il contenuto di ammoniaca e sono ricavate mediante le seguenti formule:

$$Ceneri_{tot} = \sum Quantità_{sub,i} \cdot Ceneri_{sub,i} \quad \text{Equazione 21}$$

$$EstrattiInazotati_{tot} = \sum Quantità_{sub,i} \cdot EstrattiInazotati_{sub,i} \quad \text{Equazione 22}$$

$$FibraGrezza_{tot} = \sum Quantità_{sub,i} \cdot FibraGrezza_{sub,i} \quad \text{Equazione 23}$$

$$Lipidi_{tot} = \sum Quantità_{sub,i} \cdot Lipidi_{sub,i} \quad \text{Equazione 24}$$

$$Proteine_{tot} = \sum Quantità_{sub,i} \cdot Proteine_{sub,i} \quad \text{Equazione 25}$$

$$Azoto_{tot} = \sum Quantità_{sub,i} \cdot Azoto_{sub,i} \quad \text{Equazione 26}$$

$$NH_{3,tot} = \sum Quantità_{sub,i} \cdot Azoto_{sub,i} \cdot NH_{3,sub,i} \quad \text{Equazione 27}$$

Questi ultimi parametri riportati al momento potrebbero essere utilizzati dal modello per rendere ulteriormente accurata la scelta della ricetta. Tuttavia, in assenza di informazioni, non sono trattate ma sarà riportata la loro variazione temporale per eventuali considerazioni post-simulazione.

In seguito, se tutti i parametri rispettano i vincoli biologici e impiantistici si procede al calcolo del costo della matrice generata. Oltre al costo della materia prima, possono essere considerati altri fattori per ottimizzare la scelta della ricetta. Attualmente il modello aggiunge alla combinazione ottenuta il costo di spandimento e il costo dei prodotti di pirolisi (se utilizzati). Il costo dello spandimento è principalmente associato all'utilizzo di macchinari che trattano il digestato e al costo del combustibile necessario ai mezzi agricoli per spanderlo sui terreni. Il costo dei prodotti di pirolisi può essere associato all'acquisto diretto di biochar o di APL, o alla produzione interna all'impianto di digestione anaerobica attraverso l'implementazione di un impianto di pirolisi. Nel caso di produzione in loco si dovrà considerare il costo del feedstock utilizzato nell'impianto di pirolisi e l'acquisto di gas naturale e/o elettricità per coprire il fabbisogno richiesto dal processo pirolitico. In alternativa, è possibile utilizzare il digestato stesso, considerando il costo di un eventuale feedstock esterno per raggiungere la produzione desiderata e l'acquisto di metano dalla rete e/o elettricità, quando il pyrogas di pirolisi non è

sufficiente, per soddisfare il fabbisogno delle utenze termiche ed elettriche dell'impianto di pirolisi e dei componenti necessari per trattare il digestato e fargli ottenere un contenuto di umidità sufficientemente basso affinché la sua conversione risulti efficiente.

Quindi, il costo della matrice è riassunto come:

$$\text{costoAttuale} = \sum \text{Quantità}_{\text{sub},i} \cdot \text{costoSubstrato} + \text{costoSpandimento} + \text{CostoProdottiPirolisi}$$

**Equazione 28**

Inoltre, viene anche calcolato il costo della matrice considerando il prezzo dei substrati funzione del mese di simulazione in accordo con le previsioni dei prezzi fornite in Paragrafo 6.3.5, mantenendo costanti gli altri termini. La relazione è così espressa:

$$\text{costoPrevisione} = \sum \text{Quantità}_{\text{sub},i} \cdot \text{costoSubstrato} + \text{costoSpandimento} + \text{CostoProdottiPirolisi}$$

**Equazione 29**

Questo sarà il costo utilizzato successivamente dal modello per la scelta della combinazione migliore. Siccome i substrati sono acquistati a priori, questo metodo permette di utilizzare maggiormente i substrati che si prevede avranno un costo minore nel futuro con la possibilità di acquistarne quantità maggiori riducendone i costi di approvvigionamento.

Successivamente viene calcolato il ricavo economico netto ed è definito come la quota ricavata dalla vendita di elettricità o di biometano più eventuali incentivi al netto dei costi ottenuti in precedenza. Nel caso di vendita di biometano destinato all'autotrazione, il ricavo netto è espresso come:

$$\text{RicavoNetto} = \text{Biometano} \cdot (\text{tariffaVenditaCH}_4 + \text{RicavoCIC}) - \text{CostoPrevisione}$$

**Equazione 30**

La *tariffaVenditaCH<sub>4</sub>* segue il valore del mercato del metano, mentre il *RicavoCIC* esprime la frazione guadagnata grazie al sistema incentivante. Considerando il D.M. 02-03-2018, un CIC corrisponde alla destinazione di 1257 Nm<sup>3</sup><sub>CH<sub>4</sub></sub> al settore dei trasporti. Ogni CIC è retribuito con 375 €/CIC, mentre se i substrati utilizzati rientrano in quelli proposti dal Decreto per la generazione di biometano avanzato il CIC viene remunerato 750 €/CIC.

Successivamente, il modello procede a combinare i substrati ottenendo tutte le ricette di alimentazione ammissibili. Una volta ottenute tutte le matrici che rispettano i vincoli di

impianto e biologici, quella che presenta il *RicavoNetto* maggiore viene restituita all'utente come la scelta migliore.

Nell'evenienza in cui nessuna combinazione riesca a fornire il target di produzione di biometano desiderato, verrà restituita la combinazione in grado di fornire la produzione maggiore di biometano rispettando i vincoli biologici e impiantistici. Tuttavia, prima di questa opzione il modello cercherà di allargare autonomamente gli intervalli di quantità dei substrati verificando che le ricette rispettino tutti i vincoli. Se nessuna combinazione è in grado di fornire la produzione di target desiderata, sarà restituita quella maggiore.

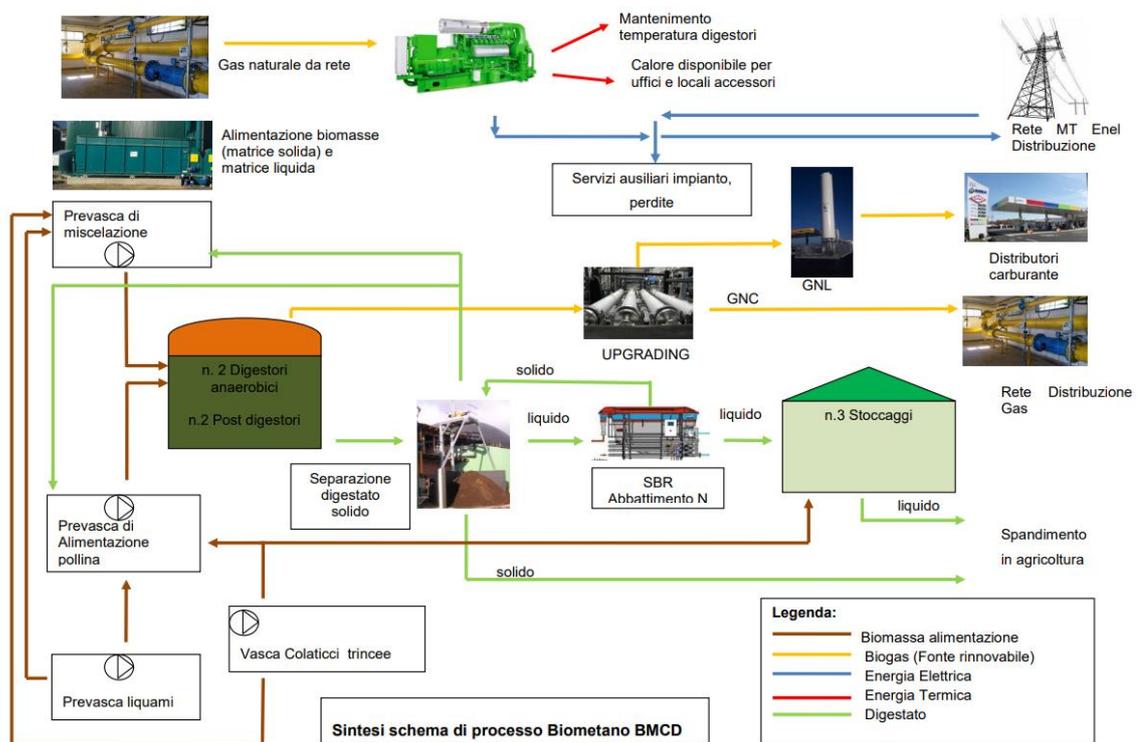
Il processo descritto viene quindi ripetuto fino all'ultimo giorno del periodo indicato e tutti i risultati ottenuti sono salvati.

## 7 Case study: Impianto biometano di Cella Dati

### 7.1 Schema e descrizione dei componenti dell'impianto

L'impianto analizzato dal modello di simulazione a lungo termine è un impianto a biometano, proprietà di EGEA, costruito a Cella Dati (Cr). L'impianto ha come obiettivo la produzione di 500 Nm<sup>3</sup>/h di biometano, destinati al settore dell'autotrazione.

In Figura 23 è riportato lo schema dell'impianto e di seguito è spiegata la logica, i flussi e il funzionamento dei suoi componenti.



**Figura 23– Schema dell'impianto biometano di Cella Dati [59].**

I substrati destinati ai digestori vengono stoccati all'interno di trincee e di vasche. Sono attualmente presenti:

- 3 trincee destinate allo stoccaggio di substrati di origine vegetale di dimensione 125x20x4 m.
- 1 trincea destinata allo stoccaggio di letami bovini con dimensione 15x15x4 m.
- 1 trincea destinata allo stoccaggio della pollina con dimensione 15x8x4 m.
- 1 vasca destinata ai liquami bovini con un volume di stoccaggio di 450 m<sup>3</sup>.

Per la preparazione della matrice che alimenterà giornalmente il digestore, il sistema dispone di due vasche di pre-miscelazione che permettono di ottenere una matrice con caratteristiche idonee al digestore. Sono disponibili:

- 1 pre-vasca di premiscelazione della pollina: questa vasca è destinata al solo carico della pollina all'interno del digestore. Essendo la pollina un substrato ad alto contenuto di ceneri, è previsto di ridurre il contenuto all'interno della pre-vasca tramite decantazione. Così è possibile ridurre l'apparsa di incrostazioni e depositi in fondo al digestore che diminuirebbero nel tempo il volume utile di digestione.
- 1 pre-vasca di premiscelazione dei substrati solidi: permette il miscelamento dei substrati con alto contenuto di solidi assieme ai liquami, al ricircolo della fase liquida del digestato e dell'acqua di re-integro con l'obiettivo di ottenere una matrice idonea alle caratteristiche dell'impianto e garantirne il carico nel digestore con l'ausilio di pompe.

I substrati solidi sono caricati nelle pre-vasche mediante tramogge. Per entrambe le pre-vasche sono utilizzate delle pompe centrifughe lamellari atte a ottenere un composto omogeneo evitando depositi nella parte inferiore delle pre-vasche.

La matrice è in seguito destinata ai digestori. L'impianto è provvisto di quattro digestori accoppiati in gruppi da due che lavorano in parallelo. Ogni gruppo è composto da un digestore e un post digestore collegati in serie. All'interno dei digestori è mantenuta costante una temperatura di 43 °C utilizzando l'energia termica fornita dall'acqua di raffreddamento del gruppo di cogenerazione a metano. Entrambi i digestori sono di tipo CSTR permettendo in poche ore di ottenere un miscelamento completo della matrice caricata ed il processo di digestione è di tipo semi-dry. Inoltre, grazie alla divisione in serie dei digestori è possibile creare e gestire al meglio le condizioni ottimali per il proliferare delle differenti popolazioni batteriche presenti nelle varie fasi della digestione.

Quotidianamente una parte del digestato viene trasferita dal digestore primario al post digestore, dove continua il processo di degradazione, ed una parte del digestato contenuto nel post digestore entra nel sistema di separazione. All'interno del separatore meccanico è possibile ottenere dal digestato una frazione palabile e una chiarificata ad alto contenuto ammoniacale. Le frazioni palabile hanno buone proprietà ammendanti [124] e dispongono di un contenuto di solidi totali che varia tra il 15-30% al cui interno sono contenuti, in forma prevalentemente organica, i solidi volatili e i nutrienti [125]. La parte

chiarificata può avere un contenuto di solidi compreso tra l'1-8% ed è utilizzato come fertilizzante [125]. Il sistema di separazione del digestato utilizzato nel presente impianto è di tipo a vite e permette di ottenere una frazione solida con un contenuto di solidi del 18% e una liquida con un contenuto di solidi del 5.7%. A separazione avvenuta, la parte palabile verrà depositata negli stoccaggi in attesa di essere utilizzata come ammendante sui terreni e una quota contenente il 40% dell'azoto contenuto nella pollina in ingresso verrà ritirata dalla Conages, mentre la parte chiarificata è soggetta ad un trattamento di nitrificazione e denitrificazione biologica (SBR) per abbatterne il contenuto di azoto.

A monte dell'apparecchiatura SBR è presente un sistema di flottazione ad aria disciolta atta ad effettuare la separazione di solidi e liquidi al cui interno è presente una miscela di acqua, solidi e microbolle d'aria. La presenza di aria permette di intrappolare all'interno delle microbolle i solidi che vengono trasportati in superficie per differenza di densità tra acqua ed aria. In superficie si forma così uno strato di solidi che vengono rimossi di continuo, mentre la frazione trattata viene evacuata e diretta al sistema di abbattimento SBR. Durante il processo SBR è utilizzato l'ossigeno presente nell'aria per promuovere processi ossidativi nei solidi disciolti della frazione chiarificata del digestato. L'abbattimento dell'azoto contenuto nella sostanza organica avviene mediante reazioni di nitrificazione e di denitrificazione. Durante la fase di nitrificazione, in presenza di ossigeno, sono utilizzati batteri nitrificanti autotrofi per ossidare l'ammonio in nitrato. Mentre la fase di denitrificazione avviene in condizioni anaerobiche, apportando batteri eterotrofi e consumando carbonio organico biodegradabile contenuto nei solidi della frazione chiarificata del digestato, il nitrato viene ridotto ad azoto gassoso che viene rilasciato in atmosfera. L'utilizzo di un sistema di abbattimento SBR permette di abbattere circa il 60% dell'azoto contenuto nel digestato quando il rapporto azoto organico/azoto ammoniacale è 40/60 [59]. Tuttavia, il processo SBR, a differenza dello stripping ammoniacale, non permette di ricavare solfato d'ammonio durante l'abbattimento dell'azoto. A questo punto è possibile destinare il digestato liquido trattato agli stoccaggi in attesa di essere utilizzato come fertilizzante o di essere indirizzato alle pre-vasche di miscelamento.

Il flusso di biogas generato nei digestori e post-digestori viene aspirato ed è inviato ad un sistema di pretrattamento capace di eliminare le impurità. In seguito, entra in uno scambiatore di calore dove viene raffreddato e il contenuto di umidità viene ridotto. A questo punto il biogas è compresso ad una pressione di 14-16 bar e raffreddato usando un

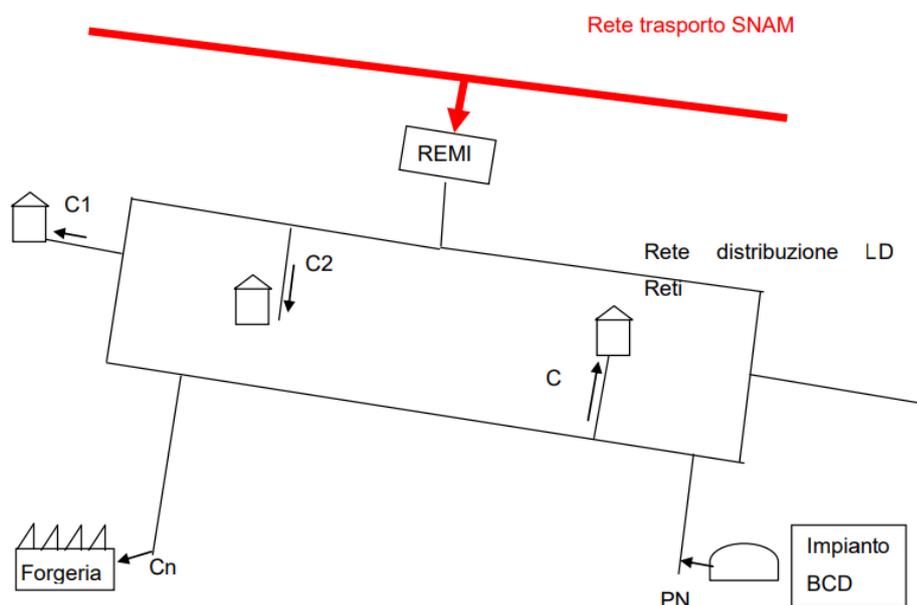
sistema filtrante ad olio. Successivamente, l'eventuale olio rimasto nel gas viene adsorbito sulla superficie di carboni attivi ed infine il biogas è ulteriormente purificato dalla presenza di polveri del carbone attivo. Il prossimo passaggio è l'ingresso nel componente di upgrading. Questo sfrutta una tecnologia a membrane suddivisa in tre stadi dove nei primi due stadi si ottiene un gas con un contenuto di biometano del 97%, mentre il terzo recupera il biometano perso dal primo stadio e lo ricircola al compressore, mentre l'anidride carbonica separata è rilasciata in atmosfera. Il biometano prodotto è così destinato alla rete di distribuzione gas che provvederà a destinare il suo impiego al settore dei trasporti. Nel caso in cui la rete non sia in grado di accettare il biometano prodotto, all'interno dell'impianto è previsto un impianto di liquefazione e uno stoccaggio per il GNL stesso. Il sistema di liquefazione utilizza come fluido refrigerante il biometano stesso ed è composto da una fase di compressione ad una pressione di 200 bar con un successivo raffreddamento alla temperatura di 20 °C prima di essere laminato tramite valvole di tipo Joule-Thompson alla temperatura di -149 °C e alla pressione di 2.5 bar. Lo stoccaggio che ospiterà il GNL ha una capienza di 50 tonnellate e prevede la vendita del GNL mediante autocisterne specializzate in grado di trasportarlo ai fornitori di carburante per autotrazione.

Nel caso si verifichi che la rete non può accettare biometano gassoso e che lo stoccaggio del GNL è pieno oppure in presenza di guasti, il biometano prodotto viene bruciato tramite una torcia di sicurezza evitando la dispersione di biometano in atmosfera. Il biometano, infatti, è un gas con un potere climalterante 84-87 volte maggiore rispetto a quello della CO<sub>2</sub> durante i primi venti anni di rilascio in atmosfera [126].

Nell'impianto è anche presente un impianto di cogenerazione alimentato a gas naturale acquistato dalla rete di distribuzione del gas. La taglia installata è di 635 kWe con un rendimento è del 39%. Il cogeneratore a gas permette di soddisfare il fabbisogno termico per il mantenimento della temperatura dei digestori, fornire calore agli uffici e ai locali accessori, e il fabbisogno elettrico dei diversi ausiliari dell'impianto biometano come il separatore a vite, il sistema di upgrading, i pressurizzatori, etc.

## 7.2 Sistema Incentivante

L'impianto di Cella Dati è collegato mediante una tubazione DN150 in esercizio a 4.5 bar alla rete di distribuzione del gas naturale, gestita da LD Reti, del comune di Cella Dati come schematizzato in Figura 24.



**Figura 24 – Schematizzazione delle utenze collegate alla rete di distribuzione LD Reti [59].**

All'interno della rete di distribuzione gestita da LD Reti sono presenti utenze residenziali e industriali. Prima dell'allacciamento dell'impianto biometano di Cella Dati, i consumatori venivano riforniti esclusivamente dal gas naturale presente nella rete di trasporto nazionale gestita dalla SNAM interfacciata alla rete di distribuzione mediante una cabina ReMi. L'aggiunta dell'impianto biometano permette di alimentare le utenze presenti sulla rete direttamente con il biometano prodotto (il quale possiede caratteristiche chimiche identiche al gas naturale) riducendo o rimpiazzando l'utilizzo del metano fossile prelevato dalla rete di trasporto SNAM.

Lo scopo del gruppo EGEE è quello di intercettare le opportunità introdotte dal D.M. 02-03-2018 dove però è richiesto che il biometano sia destinato al settore dell'autotrazione. Nella realtà il biometano è consumato da utenze residenziali e industriali. Tuttavia, è stato stipulato un contratto con il GSE che prevede di riconoscere il biometano immesso nella rete di distribuzione come se fosse destinato al settore dei trasporti. In questo modo l'impianto può usufruire del sistema incentivante previsto dal Decreto ed essere remunerato dalla vendita del biometano al valore di mercato più il riconoscimento di 1 CIC ogni 10 Gcal di biometano immesso in rete. In particolare, i substrati utilizzati, come

specificato nel Decreto, sono idonei alla produzione di biometano avanzato permettendo il riconoscimento di 1 CIC ogni 5 Gcal, raddoppiandone le entrate economiche. Inoltre, nel caso in cui la domanda delle utenze sia minore della produzione dell'impianto si procederà alla liquefazione del biometano che non può essere accettato dalla rete. Per il GNL il Decreto prevede una remunerazione aumentata del 20 % rispetto alla produzione di biometano in forma gassosa.

Riassumendo, i ricavi dal biometano sono espressi dalle seguenti equazioni:

$$Ricavo_{GNC} = Ricavo_{CH_4} + Ricavo_{CIC} \quad \text{Equazione 31}$$

$$Ricavo_{GNL} = Ricavo_{CH_4} + Ricavo_{CIC} \cdot (1 + 0.20) \quad \text{Equazione 32}$$

La liquefazione è una pratica utilizzata nei mesi estivi a causa della riduzione nei consumi termici residenziali per il riscaldamento ed industriali per minore produzione e ferie. Tuttavia, il modello considera, in linea al *business plan* di EGEA, la vendita totale di biometano in forma GNC.

### 7.3 Definizione dei parametri di input per il modello

L'impianto considerato lavora in co-digestione utilizzando come substrati effluenti zootecnici, colture vegetali e sottoprodotti agroindustriali.

I substrati che alimentano l'impianto biometano sono:

- Liquame bovino
- Letame bovino
- Pollina
- Triticale
- Sorgo zuccherino
- Pula di riso

Le materie prime utilizzate rientrano tra quelle idonee per la produzione di biometano avanzato come specificato nella Allegato 3 Parte A del DM 27-10-2014.

#### 7.3.1 Definizione delle caratteristiche fisiche dei substrati

In Tabella 9 sono riportate le caratteristiche fisiche di ogni substrato facendo riferimento ai valori forniti da EGEA [59].

<b>Substrato</b>	<b>Densità</b>	<b>ST</b>	<b>SV</b>	<b>SPG</b>	<b>CH<sub>4</sub></b>	<b>HRT</b>
[-]	[kg/m <sup>3</sup> ]	[% t.q.]	[% ST]	[Nm <sup>3</sup> /kgSV]	[% CH <sub>4</sub> ]	[giorni]
Liquame bovino	1.00	7%	80%	0.39	58%	40
Letame bovino	0.75	22%	83%	0.40	56%	40
Pollina	1.00	60%	81%	0.61	53%	40
Triticale	0.80	28%	95%	0.55	53%	15
Sorgo zuccherino	0.80	28%	95%	0.65	53%	15
Pula di riso	0.50	88%	92%	0.60	52%	15

**Tabella 9– Caratteristiche fisiche dei substrati [59].**

### 7.3.2 Definizione delle caratteristiche chimiche dei substrati

Nella Tabella 10 sono invece riportate le caratteristiche chimiche delle diverse biomasse ricavate dalle analisi di composizione strutturale compiute da EGEA.

<b>Substrato</b>	<b>Ceneri</b>	<b>Estrattivi inazotati</b>	<b>Fibra grezza</b>	<b>Lipidi</b>	<b>Proteine</b>
[-]	[% t.q.]	[% t.q.]	[% t.q.]	[% t.q.]	[% t.q.]
Liquame bovino	1.09	1.86	1.52	0.26	1.45
Letame bovino	4.72	9.83	5.94	0.86	3.41
Pollina	8.50	2.45	4.84	0.65	17.21
Triticale	1.63	14.54	8.51	0.43	3.23
Sorgo zuccherino	1.50	21.60	8.30	1.05	0.4
Pula di riso	8.12	42.05	8.31	15.84	14.29

**Tabella 10 – Caratteristiche chimiche dei substrati.**

Tuttavia, nella realtà i dati riportati in Tabella 9 e Tabella 10 variano ad ogni rifornimento degli approvvigionamenti. Nel caso degli effluenti zootecnici una variazione nella dieta degli animali, modifiche nelle caratteristiche della lettiera, etc. possono indurre ad un cambiamento nella ripartizione dei macronutrienti, ridurre/aumentare la digeribilità, influire sulla resa metanigena, etc. Analoghe considerazioni sono applicabili alle biomasse di origine vegetale a seguito di condizioni climatiche, suolo e irrigazione differenti. Siccome l'impatto economico di ripetute prove metanigene (soprattutto per quei substrati con una frequenza di approvvigionamento elevata) è oneroso e richiede tempo, nel modello tutte queste proprietà sono considerate costanti durante tutto il periodo di simulazione.

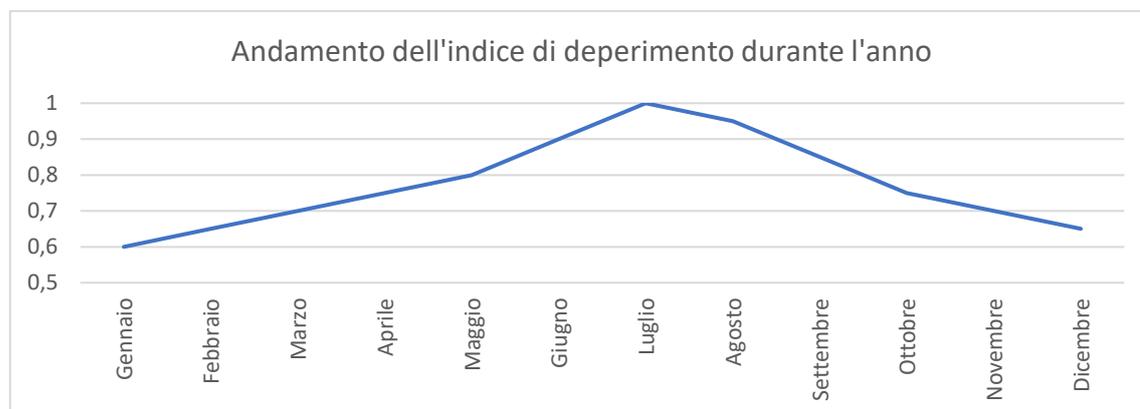
### 7.3.3 Definizione del deperimento nei substrati

Per la definizione quantitativa del deperimento soggetto nei substrati presenti negli stoccaggi non è stato possibile effettuare prove metanigene per disponibilità economica dell'azienda e di tempo. Sono stati quindi considerati dei valori qualitativi sulla base dell'esperienza maturata dai biologi di EGEA rendendo possibile ottenere le curve di deperimento. I valori dei coefficienti delle curve polinomiali rappresentanti il deperimento sono riportati in Tabella 11. Per ottenere i coefficienti, nella realtà, le prove di analisi chimico-fisica devono essere effettuate a differenti istanti di tempi su campioni del substrato interpolando infine i valori ottenuti.

Substrato	Tipologia	a	b	c	d
[-]	[-]	[-]	[-]	[-]	[-]
Liquame bovino	Vasca	5E-9	-1E-6	1E-4	-0.0042
Letame bovino	Vasca	5E-9	-1E-6	1E-4	-0.0044
Pollina	Vasca	5E-9	-1E-6	1E-4	-0.0042
Triticale	Trincea	2E-12	3E-9	8E-7	-9E-5
Sorgo zuccherino	Trincea	2E-12	3E-9	8E-7	-9E-5
Pula di riso	Trincea	2E-12	3E-9	8E-7	-9E-5

**Tabella 11 – Deperimento dei substrati.**

Analogamente, anche l'indice di deperimento è stato scelto con l'aiuto dei biologi di EGEA considerando che nei mesi più caldi si assiste ad un aumento del deperimento per deterioramento aerobico mentre nei mesi più freddi il suo effetto è ridotto. L'andamento durante l'anno è riportato in Figura 25 dove il mese di luglio presenta un valore unitario corrispondente ai valori contenuti in Tabella 11.



**Figura 25 – Andamento dell'indice di deperimento durante l'anno.**

Il deperimento così ottenuto assume come ipotesi che il prelievo del materiale, l'isolamento, la preparazione degli insilati, etc. siano ottimali.

#### 7.3.4 Definizione degli approvvigionamenti

Le frequenze e quantità degli approvvigionamenti riportano i valori previsti in fase di progettazione dell'impianto da parte di EGEA e sono riportati in Tabella 12. Per quanto riguarda gli effluenti zootecnici sono stati stipulati dei contratti con le aziende agricole vicine per cui durante l'operatività dell'impianto i rifornimenti saranno in linea con quanto previsto, mentre per le biomasse vegetali è atteso l'acquisto della stessa quantità necessaria per il soddisfacimento dell'alimentazione base prevista in fase di progetto

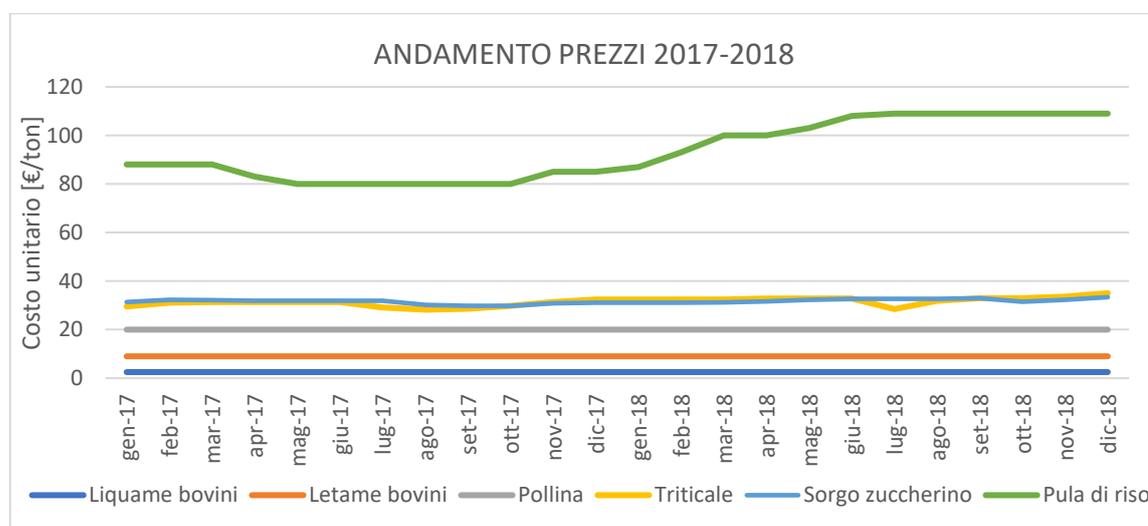
maggiorata del 5% per precauzione. Tuttavia, gli approvvigionamenti delle biomasse vegetali possono subire variazioni considerando l'acquisto di quantitativi e/o substrati differenti in base all'andamento di prezzi di vendita.

Substrato	Quantità	Frequenza di Approvvigionamento
[-]	[ton]	[-]
Liquame bovino	28	Ogni 3 giorni
Letame bovino	60	Giornaliera
Pollina	28	Giornaliera
Triticale	15330	Annuale
Sorgo zuccherino	5749	Annuale
Pula di riso	1533	Annuale

**Tabella 12 – Approvvigionamenti di progetto.**

### 7.3.5 Imposizione dell'andamento dei prezzi durante il periodo di simulazione

Infine, sono definiti gli andamenti dei prezzi dei substrati sul mercato. In particolare, è stato scelto di effettuare un'analisi considerando un caso di mercato reale. Per fare ciò sono stati attribuiti i prezzi di mercato del 2017-2018 e sono rappresentati in Figura 26. Siccome gli effluenti zootecnici sono sottoposti a contratto il loro valore è mantenuto costante, mentre quello delle biomasse vegetali varia. In particolare, l'andamento del prezzo del triticale e del sorgo zuccherino fanno riferimento ai prezzi forniti da EGEA, mentre quello della pula di riso fa riferimento ai valori della Borsa Merci di Mantova [127].



**Figura 26 – Andamenti dei prezzi secondo il mercato del 2017-2018.**

### 7.3.6 Definizione della ricetta base e delle caratteristiche dell'impianto

La ricetta di alimentazione prevista per l'alimentazione dell'impianto è stata calcolata dal gruppo di lavoro EGEA con lo scopo produrre 500 Nm<sup>3</sup>/h di biometano rispettando vincoli impiantistici e biologici. La matrice di alimentazione di design e il range di variazione ammissibile per la generazione della ricetta giornaliera da parte del modello sono raggruppate nella Tabella 13. Si evidenzia che il modello considererà le quantità di acqua e di ricircolo giornaliere come costanti. Dati i parametri dei vari substrati, la ricetta di alimentazione base è in grado di fornire 498 Nm<sup>3</sup>/h, rispetto i 500 Nm<sup>3</sup>/h previsti dalla produzione di target. Tale scostamento è da ritenersi un esempio della capacità del modello di predire con precisione l'alimentazione necessaria ad ottenere la produzione desiderata.

<b>Substrato</b>	<b>Quantità</b>	<b>Minimo</b>	<b>Massimo</b>
[-]	[ton]	[ton]	[ton]
Liquame bovino	5	0	15
Letame bovino	49	30	55
Pollina	28	26	28
Triticale	40	15	50
Sorgo zuccherino	15	2	25
Pula di riso	4	2	4
Acqua	30	-	-
Ricircolo ST 5.7%	200	-	-

**Tabella 13 – Definizione della ricetta base e dei range di variazione ammissibili.**

L'obiettivo di produttività, i vincoli impiantistici e biologici, già descritti nel Paragrafo 6.4, sono riassunti di seguito:

- Produzione di biometano: 500 Nm<sup>3</sup>/h
- HRT: 48 giorni
- Quantità massica massima della matrice (al netto di acqua e ricircolo): 150 ton
- Contenuto di ST massimo nella matrice: 18%
- Intervallo C/N ammissibile: 24-28.05

Dunque, si riportano le caratteristiche della ricetta di alimentazione base verificando il rispetto di tutti i vincoli:

- Produzione di biometano oraria: 498 Nm<sup>3</sup>/h
- Quantità massica totale (al netto dell'acqua e del ricircolo): 141 ton
- Contenuto degli ST: 15.70 %
- Rapporto C/N: 28.05

Infine, sono riportate in Tabella 14 le quantità di ogni substrato presenti nelle trincee e nelle vasche all'inizio del periodo di simulazione.

<b>Substrato</b>	<b>Data di stoccaggio</b>	<b>Quantità</b>	<b>Prezzo di acquisto</b>
[-]	[YYYY-MM-DD]	[ton]	[€/ton]
Liquame bovino	2017-01-01	150	2.50
Letame bovino	2017-01-01	300	9.00
Pollina	2017-01-01	150	20.00
Triticale	2016-11-01	12890	28.79
Sorgo zuccherino	2016-09-01	3920	27.18
Pula di riso	2016-11-01	1290	92.00

**Tabella 14 – Substrati presenti negli stoccaggi nel primo giorno di simulazione.**

## 7.4 Integrazione di un impianto di pirolisi lenta

Il modello di simulazione è in grado di considerare il contributo metanigeno che alcuni prodotti di pirolisi possono fornire alla matrice di alimentazione. In assenza di letteratura con i substrati utilizzati in co-digestione dall'impianto, sono prese in esame le prove condotte da Pietro Bazzechi sul biochar e da Lorenzo Valleggi sulla APL come già riportato nel Paragrafo 5.4.1 e nel Paragrafo 5.4.2. Di seguito, è presentata la realizzazione, all'interno dell'impianto di Cella Dati, di un impianto di pirolisi lenta con lo scopo di convertire la frazione palabile del digestato in prodotti pirolitici, evitando l'utilizzo di un feedstock esterno come la legna e favorendo un processo di economia circolare.

### 7.4.1 Casi di studio

Facendo riferimento ai lavori condotti da Pietro Bazzechi e Lorenzo Valleggi, in Tabella 15 sono riassunte le prove BMP condotte nei laboratori RE-CORD [88, 114].

<b>Studio</b>	<b>Substrato</b>	<b>ST</b>	<b>Durata prova BMP</b>	<b>Incremento percentuale biogas</b>
[-]	[-]	[% t.q.]	[giorni]	[%]
Biochar 5 g/l	Silomais	5.18%	37	+7.3%
APL 4.8%	Silomais	5.44%	75	+24.8%

**Tabella 15 – Caratteristiche delle prove BMP.**

Tuttavia, il silomais utilizzato in entrambe le prove ha una composizione molto differente rispetto alla matrice utilizzata dall'impianto di Cella Dati che è composta da biomasse vegetali in co-digestione con effluenti zootecnici. In mancanza di dati sul comportamento dei prodotti di pirolisi con i substrati effettivi si è assunto che i risultati riscontrati nelle prove siano gli stessi che si verificano all'interno dell'impianto. Ciò nonostante, si vuole evidenziare che il contenuto di solidi totali ST della ricetta di alimentazione dell'impianto, rapportati al contributo metanigeno dei prodotti di pirolisi a parità di target di produzione di biometano, hanno un contenuto compreso tra il 14-15% mentre nelle prove effettuate il loro contenuto è di 5.18% nel caso del biochar con una concentrazione di 5 g/l e del 5.44% quando viene utilizzata APL diluita in acqua al 4.8%. Nello specifico l'utilizzo di biochar comporterebbe ad ottenere un contenuto degli ST nella ricetta di alimentazione ridotto al 15.24%, mentre l'impiego della APL abbasserebbe il contenuto al 14.27% rispetto al contenuto di ST pari al 15.70% della ricetta base in seguito ad una riduzione delle quantità di substrati nella matrice per ottenere lo stesso potere metanigeno.

Si ritiene rilevante considerare che per ottenere la stessa produzione di biometano, il rapporto solidi totali e biochar (o della APL) debba mantenersi costante. In entrambe le situazioni si riscontra un aumento delle concentrazioni richieste per ottenere la stessa produzione di biogas, portando a lavorare con una concentrazione di biochar del 14.7 g/l e una APL diluita al 12.6%, ovvero una richiesta del prodotto pirolitico circa 3 volte maggiore. Vengono quindi definiti due casi di studio differenti:

- A.** Concentrazione del biochar (o della APL) da utilizzare nella matrice di alimentazione dell'impianto pari a quella delle prove.
- B.** Concentrazione del biochar (o della APL) da utilizzare nella matrice di alimentazione dell'impianto funzione del contenuto di solidi totali secondo la seguente relazione.

$$\frac{\text{Concentrazione}_{\text{biochar(o della APL)}}_{\text{impianto}}}{ST_{\text{impianto}}} = \frac{\text{Concentrazione}_{\text{biochar(o della APL)}}_{\text{batch}}}{ST_{\text{batch}}}$$

In Tabella 16 sono infine riassunti i diversi casi di studio applicati al biochar e alla APL.

<b>Caso di Studio</b>	<b>Prodotto Pirolitico usato in AD</b>	<b>Concentrazione</b>
1A	BIOCHAR	5 g/l
1B	BIOCHAR	14.7 g/l
2A	APL	4.8%
2B	APL	12.6%

**Tabella 16 – Casi di studio.**

#### 7.4.2 Impianto di pirolisi lenta a forno rotante

Per la produzione dei prodotti di pirolisi è stato scelto di implementare all'interno dell'impianto di Cella Dati un impianto di pirolisi lenta a forno rotante. In analogia con il lavoro condotto da Pietro Bazzechi e all'esperienza maturata da RE-CORD si assume un impianto di pirolisi che utilizza come feedstock cippato di pioppo con un tenore di umidità del 15% ottenendo i seguenti rendimenti di produzione su base massica [88]:

- Biochar: 25%
- APL: 27%
- Olio di pirolisi: 9%
- Producer gas: 39%

Per calcolare la taglia di produzione del biochar (o della APL) si considera che all'interno del digestore la concentrazione rimanga costante in accordo con la successiva espressione:

$$Produzione_{Biochar (o APL)} = Concentrazione_{Biochar (o APL)} \cdot Volume_{digestore} \cdot \eta_{tasso\ di\ ricambio}$$

**Equazione 33**

Nell'equazione sovrastante, la concentrazione del prodotto di pirolisi da impiegare e il volume del digestore sono costanti, l'unica variabile è il tasso di ricambio. Affinché la concentrazione rimanga costante è necessaria una produzione pari alla quantità in uscita dal digestore, cioè una produzione uguale a quella espressa dal tasso di ricambio.

Considerando i quattro casi di studio presentati nel Paragrafo 7.4.1, la quantità di biochar (o di APL) necessaria per mantenere nel digestore una concentrazione del prodotto di pirolisi pari a quella fissata e considerando i rendimenti di produzione dell'impianto si ottengono le quantità massiche, riportate in Tabella 17, della domanda di biochar (o di APL) necessario e del feedstock (in prima approssimazione legna con un contenuto di umidità del 15%). In particolare, con l'impiego del biochar si assume che il separatore a vite azzeri il contenuto di biochar nella frazione chiarificata destinata al ricircolo. Perciò è stato considerato necessario portare all'interno del ricircolo utilizzato nella ricetta di alimentazione una concentrazione di biochar pari a quella richiesta, mentre nel caso di impiego della APL si assume che rimangano interamente nella frazione chiarificata ottenendo così già nel ricircolo la concentrazione di APL necessaria.

Caso di Studio	Substrato	Concentrazione	Domanda biochar/APL	Feedstock
1A	BIOCHAR	5 g/l	1.53 ton/d	6.13 ton/d
1B	BIOCHAR	14.7 g/l	4.50 ton/d	18.01 ton/d
2A	APL	4.8%	5.06 ton/d	18.75 ton/d
2B	APL	12.6%	13.28 ton/d	49.16 ton/d

**Tabella 17 – Produzione di biochar o di APL e feedstock giornalieri necessari.**

Conoscendo la quantità di feedstock necessaria per la generazione del biochar o della APL espresse in Tabella 17, è possibile prevedere, considerando i rendimenti massici di produzione riportati in precedenza, le quantità dei prodotti di pirolisi generate come mostrato in Tabella 18.

Caso di Studio	Biochar	APL	Olio di pirolisi	Producer gas
	[ton/d]	[ton/d]	[ton/d]	[ton/d]
1A	<b>1.53</b>	1.66	0.55	2.39
1B	<b>4.50</b>	4.86	1.62	4.86
2A	4.69	<b>5.06</b>	1.69	7.31
2B	12.29	<b>13.28</b>	4.42	19.17

**Tabella 18 – Prodotti dell’impianto di pirolisi per i quattro casi studiati.**

#### 7.4.3 Utilizzo del digestato come feedstock

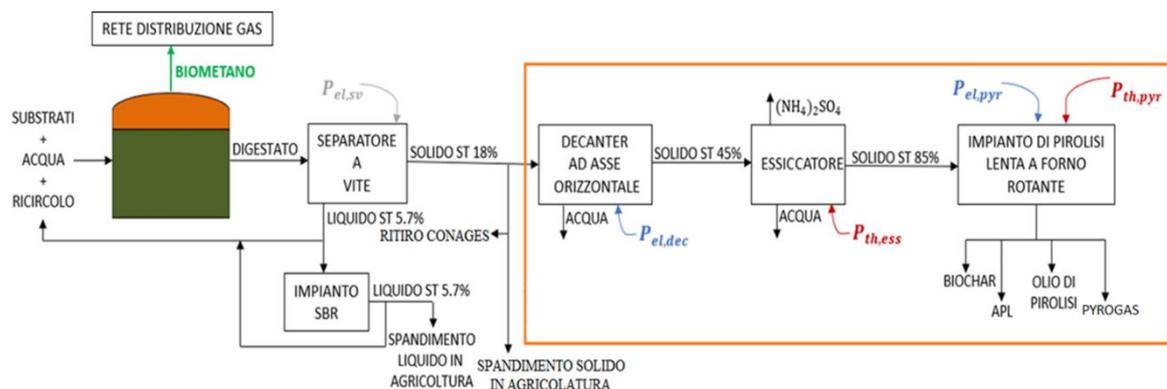
In questa sezione si vuole effettuare un’analisi per comprendere se è possibile utilizzare come feedstock per l’impianto di pirolisi il digestato sostituendo parzialmente o totalmente la legna. L’ipotesi alla base per tutte le considerazioni seguenti è che il rendimento di produzione dell’impianto di pirolisi rimanga invariato quando un digestato con un contenuto di umidità ridotto al 15% viene utilizzato come feedstock.

La quantità di digestato in uscita dal digestore è considerata pari alla quantità massica della matrice di alimentazione in ingresso al netto del contributo di conversione della sostanza organica in biogas trascorso il tempo di ritenzione idraulica nei digestori. Riferendosi alle equazioni utilizzate nella Appendice 1, nel caso si utilizzi il biochar nella ricetta di alimentazione all’uscita dei digestori si ottengono 333.0 ton/d con una ST del 8% che se trattato fino ad ottenere un contenuto di ST pari al 85% può fornire 13.1 ton/d di digestato destinato all’impianto di pirolisi. Analogamente, se si prevede l’utilizzo della

APL nella matrice, la portata di digestato in uscita dai digestori è di 314.5 ton/d con un contenuto di ST del 6.5% che portati al 85% producono 4.4 ton/d di digestato utilizzabile nell'impianto di pirolisi. Confrontando questi risultati con i feedstock necessari all'impianto di pirolisi riportati in Tabella 17 si nota che solo il caso 1A (Concentrazione di biochar 5 g/l) permette di sostituire interamente la legna ottenendo un processo completamente circolare. Il caso 1B (Concentrazione di biochar 14.7 g/l) richiede l'integrazione di 4.9 ton di legna mentre i casi 2A (APL diluita al 4.8%) e 2B (APL diluita al 12.6%) necessitano l'integrazione di 14.3 ton e 44.8 ton di legna rendendo di fatto il contributo del digestato minimo.

Nonostante sia possibile prevedere il totale utilizzo di legna come feedstock dell'impianto di pirolisi e dedicare il digestato allo spandimento, oppure utilizzare come feedstock interamente il digestato più coprire il fabbisogno mancante dalla legna, di seguito è stato scelto di considerare il solo caso 1A dove è previsto come feedstock il solo digestato. Questa scelta implica non considerare di ottenere un rapporto costante tra solidi totali e concentrazione del biochar (o della APL) presentato nei casi B con la conseguenza che i risultati ottenuti possano non essere congrui con quelli reali.

Per elevare il contenuto di solidi totali del digestato a quello desiderato (ST=85%) si prevede l'integrazione all'interno dell'impianto di un decanter ad asse orizzontale e di un essiccatore. In seguito, il digestato trattato è diretto all'impianto di pirolisi. Lo schema del processo è raffigurato in Figura 27.



**Figura 27 – Schema del trattamento ed uso finale del digestato nel caso 1A (biochar 5 g/l).**

All'uscita dei digestori, riferendosi alla ricetta di alimentazione base ridimensionata al contributo metanigeno dato dal biochar, si ottengono 333.0 ton/d di digestato con un contenuto di ST del 8%. Riferendosi ai passaggi riportati nell'Appendice 1, in uscita dal separatore a vite è possibile ottenere una frazione solida (ST=18%) di 62.1 ton/d.

A valle del separatore a vite, parte della frazione palabile entra nel decanter ad asse orizzontale. Il decanter è un componente alimentato da un motore elettrico formato da una coclea, un tamburo entrambi di forma cilindro-conica e un container esterno. Il digestato entra nel decanter dal lato cilindrico e grazie alla forza centrifuga le particelle solide sono spinte verso l'esterno creando uno strato di solidi sul lato interno del tamburo che viene espulso tramite la rotazione della coclea ottenendo in uscita un digestato con un contenuto di ST maggiore e acqua. Uno studio condotto da Drogg et al. ha riscontrato che il trattamento di un digestato con un ST del 4.85% in un decanter ad asse orizzontale centrifugo permette di ottenere una frazione solida con un ST pari a 27.66% [128]. Un altro studio di Mundy e Madsen, invece, riporta che la separazione dell'acqua da residui fini (MFT) causati dall'estrazione di sabbie bituminose mediante un decanter, può aumentare il contenuto di solidi di un composto con una ST pari al 30% fino ad ottenere una ST del 60% ed ottenere in uscita acqua con un contenuto di solidi del 1% [129]. Nel caso analizzato si ha un digestato un contenuto di solidi totali del 18% e per prevedere il contenuto di solidi in uscita dal decanter è stata effettuata una interpolazione lineare considerando i rendimenti di rimozione dei decanter utilizzati negli studi riportati in precedenza, ottenendo nella frazione solida un contenuto di ST del 44.60%.

Successivamente, il digestato entra in un essiccatore con l'obiettivo di abbassare il contenuto di umidità al 15%, producendo come sottoprodotti acqua e solfato d'ammonio. Il solfato d'ammonio trova impiego principalmente come fertilizzante, oppure come ritardante di fiamma aumentando la temperatura di combustione di un dato materiale e riuscendo ad ottenere una produzione del char maggiore [130]. Infine, il digestato trattato viene utilizzato come feedstock per l'impianto di pirolisi lenta a forno rotante producendo la quantità di biochar desiderata assieme all'APL, l'olio di pirolisi e il pyrogas.

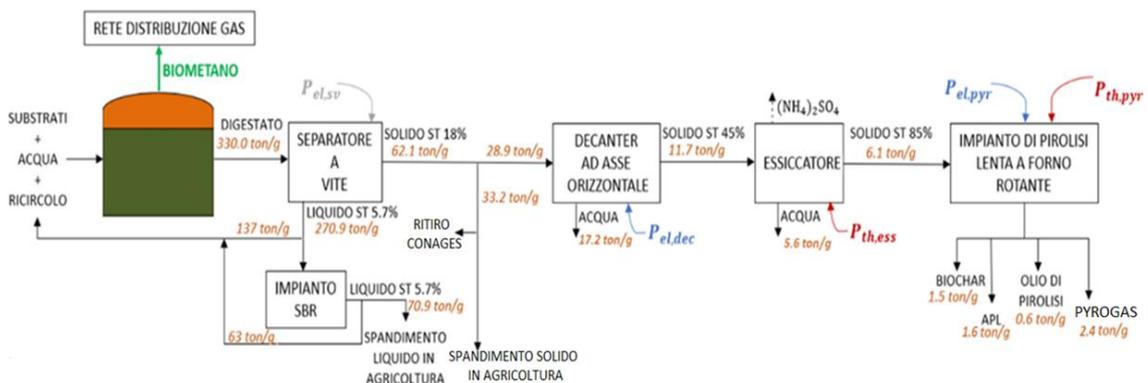
#### 7.4.4 Bilancio di massa

Nel seguente paragrafo si riporta il bilancio di massa previsto per il trattamento del digestato all'interno dei diversi componenti. La ricetta di alimentazione è ridimensionata tenendo conto del contributo metanigeno del biochar per la produzione del target di 500 Nm<sup>3</sup>/h di biometano ed è la seguente:

- Liquame bovino: 4.66 ton/g
- Letame bovino: 45.67 ton/g
- Pollina: 26.10 ton/g
- Triticale: 37.28 ton/g

- Sorgo zuccherino: 13.98 ton/g
- Pula di riso: 3.73 ton/g
- Ricircolo del digestato con ST al 5.7%: 200 ton/g
- Acqua: 30 ton/g

All'uscita dei digestori, si ottengono 333.0 ton/d di digestato con un contenuto di ST del 8%. Riferendosi ai passaggi riportati nell'Appendice 1, in uscita dal separatore a vite è possibile ottenere una frazione solida (ST=18%) di 62.1 ton/g e una frazione chiarificata (ST=5.7%) di 270.9 ton/g. Per ottenere una portata di digestato (ST=85%) di 6.1 ton/g da utilizzare come feedstock per l'impianto di pirolisi, nel decanter ad asse orizzontale entrano in input 28.9 ton/g (ST=18%) e in uscita si ottiene una produzione di digestato (ST~45%) di 11.7 ton/g e acqua. In seguito, il digestato (ST~45%) entra nell'essiccatore dove il contenuto di solidi è aumentato fino all'85% producendo le 6.1 ton/g richieste dall'impianto di pirolisi. Infine, l'utilizzo del feedstock nell'impianto di pirolisi lenta a forno rotante restituisce la quantità di biochar desiderata di 1.5 ton/g, assieme ad 1.6 ton/g di APL, 0.6 ton/g di olio di pirolisi e 2.4 ton/g di producer gas. In particolare, il producer gas può essere impiegato in un bruciatore per fornire il calore necessario ai processi di pirolisi, l'APL nasce come rifiuto ma può essere impiegata come componente liquida nella matrice in ingresso studiando i benefici di stabilità biologica ed aumento della produzione metanigena in co-digestione con il biochar e riducendo l'integrazione di acqua e/o ricircolo del digestato, mentre l'olio di pirolisi può essere raffinato per produrre biodiesel oppure combusto per la generazione di calore. In Figura 28 è riportato lo schema del processo con le quantità del bilancio massico riscontrate in ogni step.



**Figura 28 – Bilancio massico del trattamento del digestato nell'impianto.**

#### 7.4.5 Bilancio di energia

Nel presente bilancio energetico si considerano solamente i componenti aggiuntivi necessari al trattamento del digestato e alla sua conversione in prodotti pirolitici dal momento che il fabbisogno dei componenti già installati è soddisfatto dal cogeneratore a gas installato all'interno dell'impianto. Dunque, si analizzerà il bilancio energetico del decanter ad asse orizzontale, dell'essiccatore e dell'impianto di pirolisi lenta a forno rotante.

Il decanter ad asse orizzontale è un macchinario elettrico alimentato da un motore. Per conoscere la taglia del motore si fa riferimento ai valori riportanti in Figura 29 dove la potenza elettrica richiesta è funzione del carico massico orario di digestato in ingresso. Sapendo che la portata da trattare è di 28.9 ton/d (ossia circa 1205 kg/h) la taglia ( $P_{el,dec}$ ) assunta è pari a 11 kW.

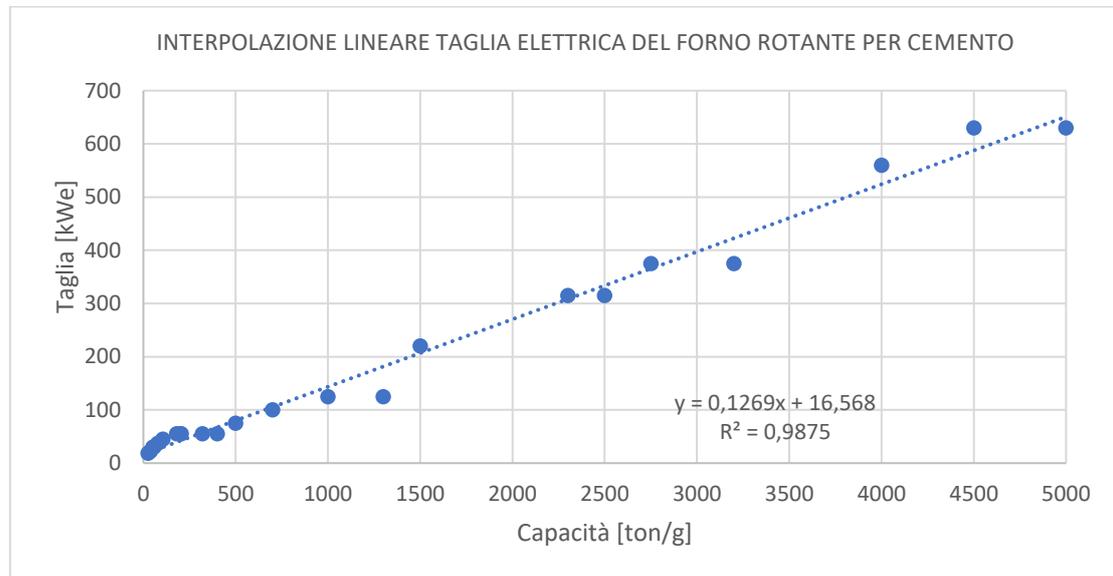
Capacità Specifica Working capacity	Potenza installata installed power
kg/h	kW
300/500	5,5
800/1100	7,5
1400/1800	11
2000/2500	22,5
3000/4000	30
6000/7000	35/38
7000/9000	37/45

**Figura 29 – Taglia del decanter in funzione del carico orario [131].**

La potenza termica richiesta dall'essiccatore è stata approssimata pari all'entalpia di evaporazione dell'acqua (2260 kJ/kg) presente nel digestato in input in quanto il contenuto di acqua nel prodotto è ancora elevato e risulta così possibile non considerare il calore necessario alla migrazione dell'acqua extracellulare e intracellulare. Dunque, in ingresso entra una quantità di digestato (ST~45%) di 11.7 ton/g e sapendo che in uscita si ottiene un prodotto (ST=85%) con portata 6.1 ton/g, risultata necessario rimuovere 5.6 ton/g di acqua per aumentare la concentrazione di solido alla frazione desiderata. A valle di ciò, considerando per l'essiccatore un rendimento del 90%, la potenza termica richiesta ( $P_{th,ess}$ ) è di 187 kWt.

Infine, l'impianto di pirolisi lenta richiede una potenza elettrica per la movimentazione del forno rotante e di una termica per sostenere il processo di pirolisi. Per dimensionare la taglia del forno rotante è stata effettuata, in assenza di letteratura, un'interpolazione lineare di diversi forni rotativi utilizzati per movimentare il cemento prodotti dalla

Shanghai Lipu Heavy Industry Co. [132], come riportato in Figura 30, da cui è stato possibile ricavare una taglia ( $P_{el,pyr}$ ) di 17 kWe.



**Figura 30 – Relazione lineare tra potenza elettrica e capacità del forno rotativo per cemento.**

Per il calcolo del fabbisogno di energia termica si è deciso di dividere il processo di pirolisi in quattro fasi:

- Fase 1: aumento della temperatura del digestato (ST=85%) dalla temperatura ambiente di 25 °C a 100 °C.
- Fase 2: evaporazione dell'acqua.
- Fase 3: aumento della temperatura del vapore acqueo da 100 °C alla temperatura del processo di pirolisi di 500 °C.
- Fase 4: aumento della temperatura del digestato secco (ST=100%) da 100 °C alla temperatura del processo di pirolisi di 500 °C.

Di seguito vengono assunti i calori specifici assegnando all'acqua 4.186 kJ/kgK, al vapore acqueo 2.01 kJ/kgK (ipotizzando che il calore specifico rimanga costante con la variazione della temperatura) e assumendo che il digestato (ST=85%) e il digestato secco presentino lo stesso calore specifico della legna si assegna al digestato umido un calore specifico di 1.90 kJ/kgK mentre al secco di 1.36 kJ/kgK [133].

La suddivisione della potenza termica da fornire esternamente all'impianto di pirolisi è ripartita come segue:

- Fase 1: 10 kWt per innalzare la temperatura del digestato da 25°C a 100°C.
- Fase 2: 28 kWt per permettere la totale evaporazione dell'acqua.

- Fase 3: 9 kWt relativi al calore sensibile del vapore acqueo per innalzare la temperatura da 100°C a 500°C.
- Fase 4: 33 kWt per aumentare la temperatura del digestato secco da 100°C a 500°C.

Perciò, il fabbisogno termico totale richiesto dall'impianto di pirolisi ( $P_{th,pyr}$ ), considerando un rendimento del bruciatore del 95%, è di 83 kWt.

Riassumendo, la potenza elettrica e termica richiesta in totale dai componenti aggiuntivi sono:

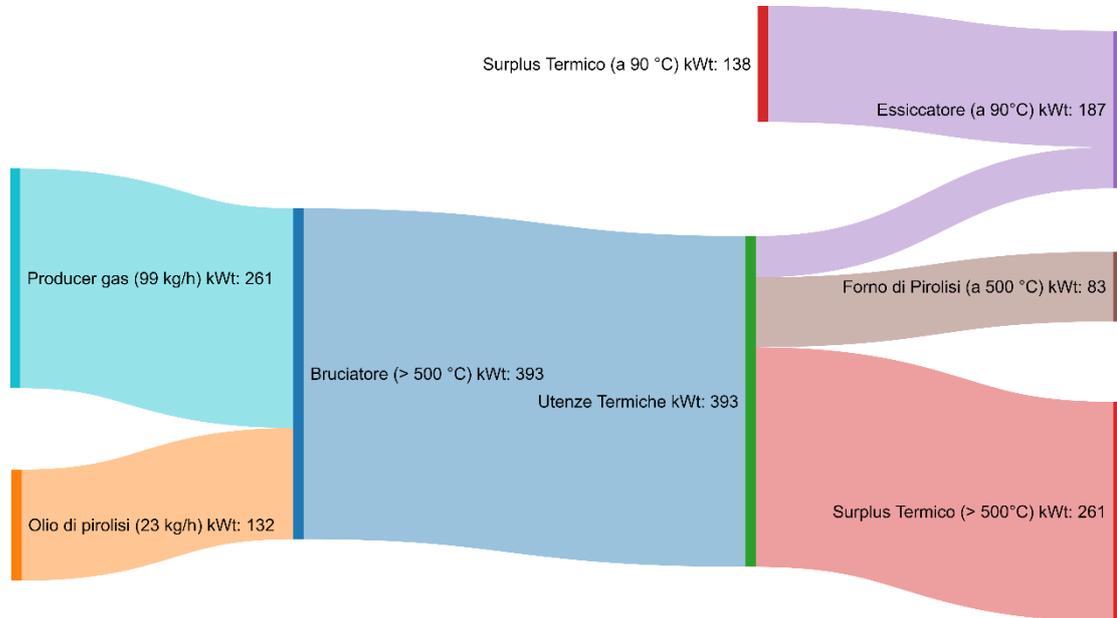
- $P_{el,tot} = P_{el,dec} + P_{el,pyr} = 28 \text{ kWe}$
- $P_{th,tot} = P_{th,ess} + P_{th,pyr} = 270 \text{ kWt}$

L'impianto cogenerativo alimentato a gas prelevato dalla rete di distribuzione attualmente produce 474 kWe e 741 kWt. L'energia termica è fornita alle utenze tramite acqua preriscaldata alla temperatura di 90 °C. Al momento, l'intera quota elettrica è utilizzata mentre si ha un surplus termico medio annuo di 138 kWt disponibili come acqua alla temperatura di 90 °C. Essendo la quota termica destinata principalmente al mantenimento della temperatura all'interno dei digestori, il surplus durante l'anno non sarà costante ma subirà un aumento nei periodi estivi e un calo nei mesi più freddi.

All'essiccatore il calore può essere fornito con una molteplicità di fonti. Può essere infatti equipaggiato con un bruciatore a gas metano oppure utilizzare, tramite uno scambiatore di calore, l'energia termica recuperata da fumi, dall'acqua di raffreddamento etc. In questo caso si è optato di equipaggiare lo scambiatore di calore con uno scambiatore in grado di fornire al processo di essiccamento il calore dell'acqua di raffreddamento dell'unità cogenerativa fornita ad una temperatura di 90 °C. L'essiccatore è così in grado di lavoro, con un rendimento assunto costante, quando l'acqua di raffreddamento presenta una temperatura di 70-90 °C. Grazie alla compatibilità delle temperature, è possibile utilizzare l'intero surplus termico. Tuttavia, l'essiccatore necessita ancora di 49 kWt.

Il calore necessario al processo di pirolisi viene fornito tramite un bruciatore. Al suo interno è previsto l'utilizzo del pyrogas e dell'olio di pirolisi. Assumendo un potere calorifero inferiore del pyrogas di 9.5 MJ/kg [134] e di 20.6 MJ/kg [135], sapendo che la produzione oraria del pyrogas è di 99 kg/h e dell'olio di pirolisi è 23 kg/h, si ottiene considerando il solo potere calorifero inferiore una potenza termica sviluppata all'interno del bruciatore di 393 kWt a temperature superiore i 500 °C. Perciò è possibile fornire il

calore necessario all'impianto di pirolisi e la quota rimanente richiesta dall'essiccatore, ottenendo un surplus di 261 kWt ad alta temperatura. I processi termici descritti precedentemente sono riportati per chiarezza nel diagramma di Sankey di Figura 31.



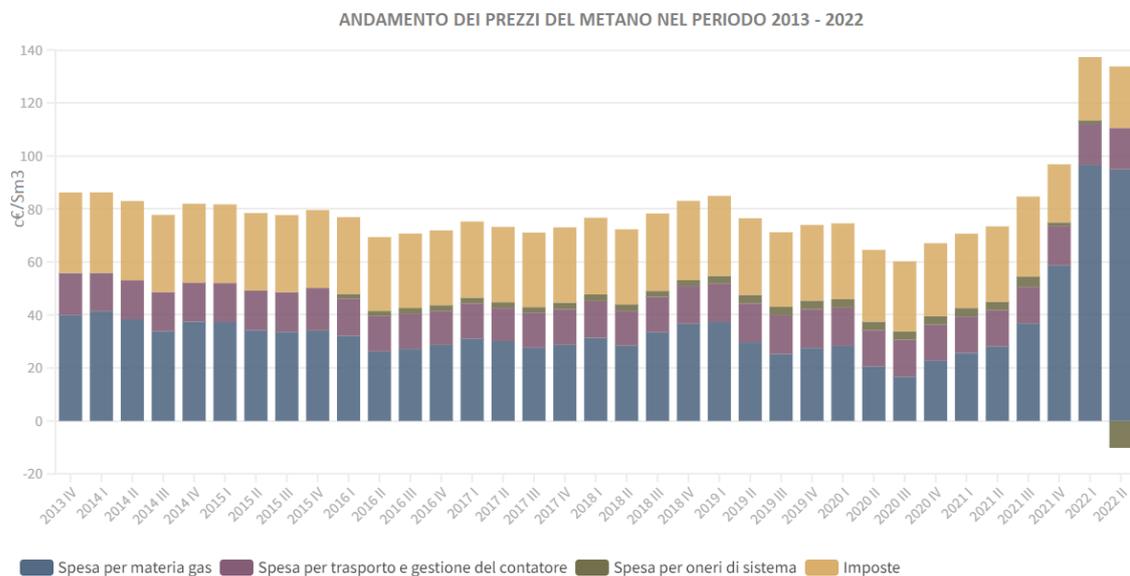
**Figura 31 – Diagramma Sankey del bilancio termico.**

Per coprire il fabbisogno elettrico di 28 kWe si è deciso di acquistare l'elettricità anziché usare il metano dalla rete dati i costi sempre maggiori (vedi Paragrafo 7.5) e per evitare di ottenere un ulteriore surplus termico. Considerando un costo medio dell'elettricità di 0.1984 €/kWh [136] durante il periodo di simulazione del 2017 e 2018 si ottiene una spesa giornaliera di 133.32 €, mentre osservando il prezzo nel secondo semestre del 2022 di 0.413 €/kWh [136], la spesa giornaliera aumenta a 277.80 €. Come prima approssimazione è possibile assumere il costo dell'elettricità (necessaria al sistema di trattamento e conversione del digestato) uguale alla spesa giornaliera della produzione del biochar.

## 7.5 Andamento del costo del metano e dell'elettricità

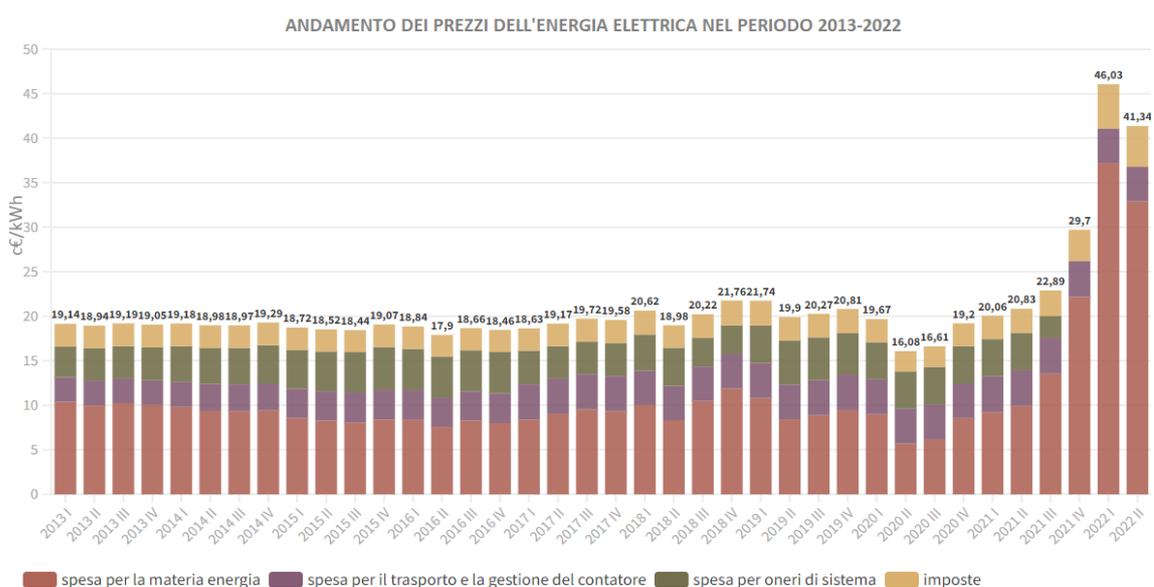
Dal momento che viene considerata costante la produzione di biometano, allora la retribuzione data dai CIC è fissata, mentre la vendita del biometano immesso in rete viene retribuito sulla base del costo che il metano ha in quel momento secondo il mercato. Allo stesso modo, il metano acquistato dalla rete per alimentare il sistema cogenerativo a gas ha un prezzo dipendente dal mercato. Storicamente il metano si è dimostrato un combustibile fossile economico e caratterizzato da una bassa volatilità dei prezzi. Facendo riferimento allo storico dei prezzi dal IV semestre del 2013 al II semestre 2022 riportato da ARERA (Figura 32), si osserva che il prezzo di acquisto è stato circa costante fino al I semestre del 2020 con valore medio di  $0.772 \text{ €/Sm}^3$  (circa  $1.077 \text{ €/kg}$ ). In seguito, avviene una diminuzione del prezzo fino a raggiungere il minimo di  $0.602 \text{ €/Sm}^3$  (circa  $0.840 \text{ €/kg}$ ) causato da una diminuzione della domanda energetica durante la prima fase della pandemia di Covid-19. Successivamente, la domanda ha iniziato nuovamente a salire ed il prezzo anch'esso è aumentato fino a raggiungere il valore pre-Covid nel III semestre 2021. Dopo questa data si è verificata globalmente una ripresa economica a seguito della pandemia di Covid-19 che ha causato un rapido aumento della domanda di carbone, petrolio e gas naturale senza la possibilità di fornire un'offerta adeguata da parte dei produttori di idrocarburi. Questa crisi energetica ha visto un veloce rincaro di tutti i combustibili fossili. Inoltre, un ulteriore aumento dei prezzi si è verificato in seguito dell'invasione russa su suolo ucraino nel febbraio 2022 comportando un ulteriore aumento del costo del metano nel I semestre 2022 a  $1.373 \text{ €/Sm}^3$  (circa  $1.915 \text{ €/kg}$ ). Attualmente, il prezzo del gas (II semestre 2022) è diminuito a  $1.236 \text{ €/Sm}^3$  (circa  $1.724 \text{ €/kg}$ ) in seguito agli aiuti governativi sugli oneri di sistema e trasporto. Soffermandosi sul costo della materia prima, al netto delle spese per il trasporto, gli oneri di sistema, imposte ed IVA, il metano, negli stessi periodi citati prima, ha ottenuto valori di  $0.323 \text{ €/Sm}^3$  (circa  $0.232 \text{ €/kg}$ ) nel periodo antecedente il IV semestre del 2019, un minimo di  $0.167 \text{ €/Sm}^3$  (circa  $0.233 \text{ €/kg}$ ) nel III semestre del 2020, un massimo in seguito alla ripresa economica ed in seguito dell'invasione russa in Ucraina di  $0.966 \text{ €/Sm}^3$  (circa  $1.348 \text{ €/kg}$ ) nel I semestre del 2022 ed infine un valore attuale di  $0.950 \text{ €/Sm}^3$  (circa  $0.325 \text{ €/kg}$ ). È necessario sottolineare che la remunerazione della quantità di biometano immessa nella rete di distribuzione LD Reti viene retribuita con il valore di mercato attuale della sola materia prima.

L'andamento del costo di acquisto del metano e il costo della sola materia prima durante il periodo 2013-2022 sono riportati in Figura 32.



**Figura 32 – Andamento dei prezzi del metano durante il periodo 2013-2022 [136].**  
L'anomalo aumento dei costi di questa risorsa grava sui costi operativi dell'impianto di cogenerazione a gas. Tuttavia, l'aumento del prezzo del metano (materia prima) permette di ottenere una remunerazione maggiore dalla vendita del biometano alla rete.

In Italia, circa il 50% dell'energia elettrica viene prodotta dal metano tramite impianti di cogenerazione a gas. L'aumento del prezzo del metano si è riversato anche sull'energia elettrica mostrando un aumento analogo come riportato in Figura 33.



**Figura 33 – Andamento dei prezzi dell'energia elettrica durante il periodo 2013-2022 [137].**

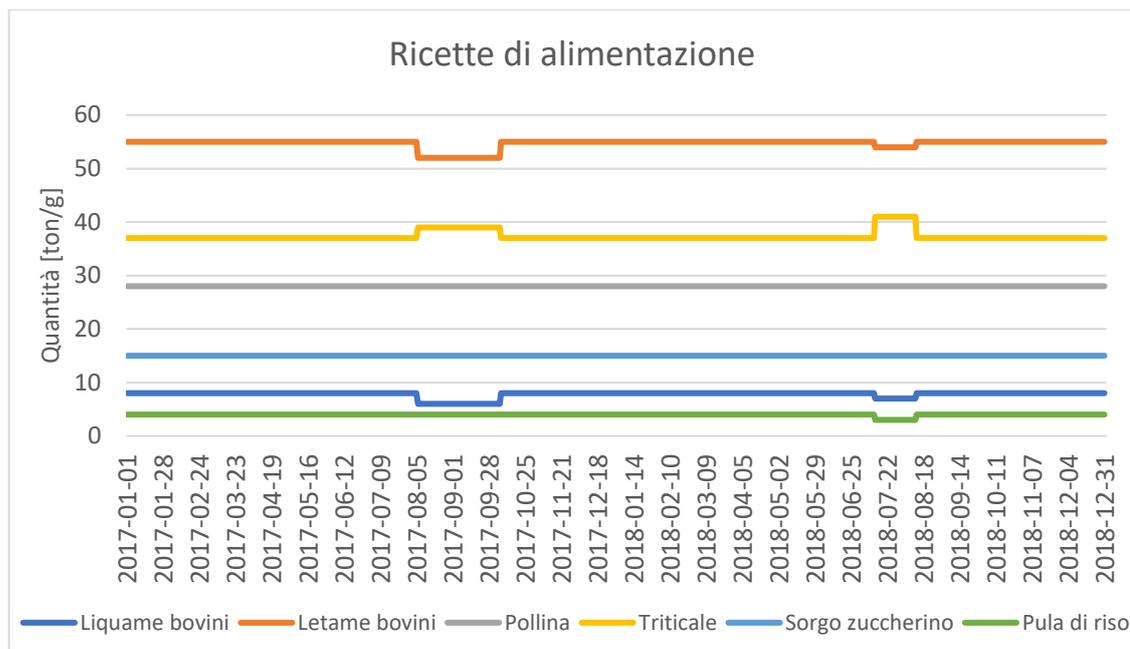
## 8 Risultati

Il modello è stato utilizzato per effettuare quattro simulazioni differenti nel periodo compreso tra il 1° gennaio 2017 e il 31 dicembre 2018 (2 anni di simulazione). La prima simulazione ha l'obiettivo di ottimizzare la ricetta di alimentazione (RO) fornita da EGEA, fornendo le ricette giornaliere atte a massimizzare i ricavi. In questa prima simulazione, analogamente al piano di EGEA, non è considerato il deperimento dei substrati. La seconda simulazione, invece, permette di ottimizzare la ricetta base di EGEA includendo il fenomeno del deperimento (ROD). La terza prevede l'aggiunta del biochar con una concentrazione all'interno del volume del digestore di 5 g/L (BC500). Tutte e tre le simulazioni hanno l'obiettivo di produrre 500 Nm<sup>3</sup>/h di biometano. Nella quarta simulazione è ancora considerato il biochar con una concentrazione di 5 g/L ma in questo caso il target di produzione è innalzato a 536.5 Nm<sup>3</sup>/h (BC536). Si precisa che il deperimento è considerato sia nel caso BC500 che nel caso BC536.

### 8.1 Ottimizzazione della ricetta base (RO)

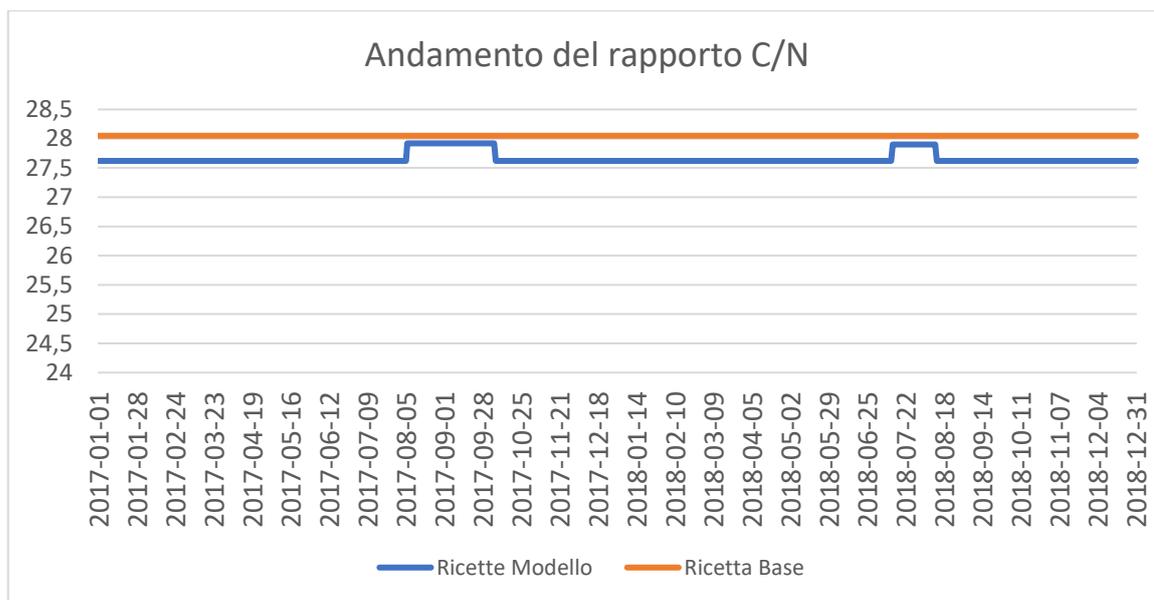
Nel caso RO (Ricette Ottimizzate), il modello ha restituito le ricette di alimentazione con lo scopo di verificare l'efficacia del modello. Per effettuare un confronto congruente con la ricetta base fornita da EGEA si è trascurato il deperimento nei substrati. Dunque, le ricette sono restituite basandosi sull'andamento del valore di mercato dei substrati, rispettano tutti i vincoli biologici ed impiantistici, con l'obiettivo di massimizzare i ricavi. I risultati sono quindi confrontati con la ricetta base proposta da EGEA.

In Figura 34, sono riportate le ricette base restituite dal modello. Le uniche fluttuazioni presenti sono causate dall'andamento di mercato dei substrati. In generale, rispetto alla ricetta base si nota un utilizzo maggiore di letame e liquame, giustificato dal fatto che possiedono un costo di acquisto basso. Inoltre, in accordo con le previsioni di Figura 26, si osserva un incremento nell'utilizzo di triticale nel mese di agosto-settembre 2017, a causa della maggiore convenienza sul mercato, passando da 37 ton/g a 39 ton/g e riducendo l'utilizzo dei letami e liquami bovini. Analogamente, nel luglio 2018, l'utilizzo del triticale aumenta a 41 ton/g e vengono ridotte le quantità della pula di riso e dei liquami e letami bovini (anche se in misura minore rispetto all'agosto 2017). A causa dell'aumento valore di mercato della pula di riso, il modello restituisce una quantità superiore di triticale e riduce il consumo della pula di riso.



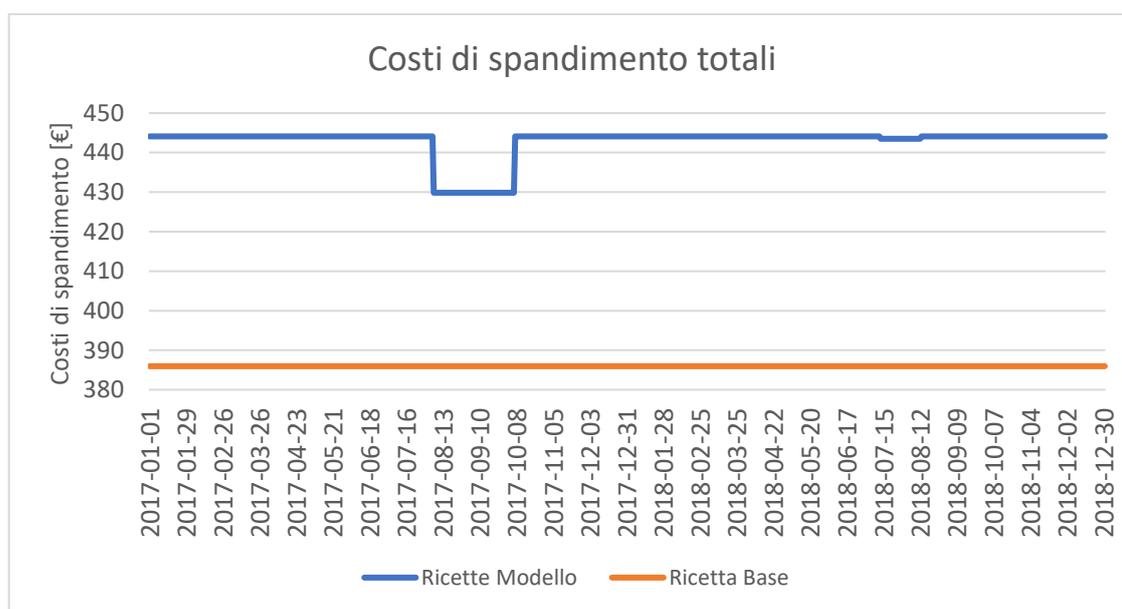
**Figura 34 - Ricette di alimentazione giornaliere restituite dal modello (caso RO).**

Nella Figura 35, è invece possibile osservare l'andamento del rapporto C/N. Anche in questo caso le variazioni sono date dal cambio della ricetta in accordo con le affermazioni precedenti. Si precisa, che l'aumento del rapporto C/N nel mese di agosto-settembre 2017 e luglio 2018 è causato dalla riduzione della percentuale di effluenti zootecnici nella ricetta di alimentazione e dall'aumento del triticale. Infatti, i reflui sono caratterizzati da un alto contenuto di azoto, mentre nelle biomasse vegetali è minore. Perciò al diminuire della quantità di effluenti zootecnici e all'aumentare della frazione delle biomasse vegetali nella matrice di alimentazione il rapporto C/N aumenta.



**Figura 35 – Andamento del rapporto C/N durante il periodo 2017-2018 (caso RO).**

Infine, sono riportati, in Figura 36, i costi di spandimento e sono confrontati con la ricetta base fornita da EGEA. I costi di spandimento risultano superiori, e questo è causato dall'aumento della quantità massica delle ricette restituite dal modello rispetto alla ricetta base di EGEA, producendo di conseguenza quantità di digestato maggiori. Nonostante l'incremento dei costi di spandimento, l'aumento della quantità massica delle ricette è necessario per raggiungere il target di produzione di 500 Nm<sup>3</sup>/h (rispetto i 498 Nm<sup>3</sup>/h della ricetta base) e l'utilizzo maggiore di effluenti zootecnici rispetto alle biomasse vegetali riduce i costi di approvvigionamento.

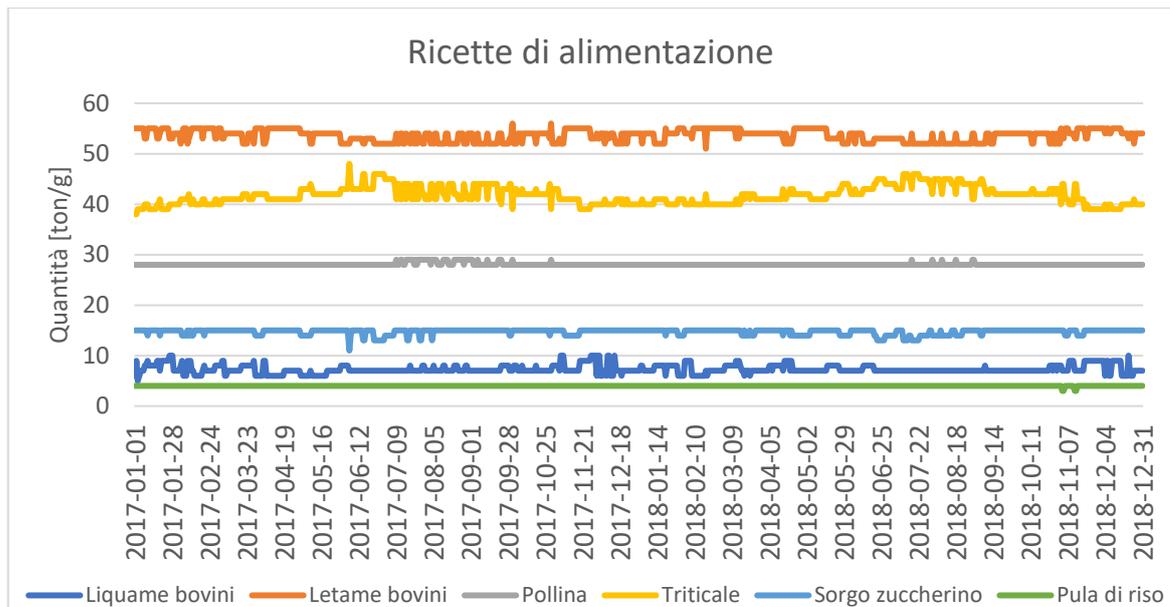


**Figura 36 - Confronto costi di spandimento tra ricette restituite dal modello e la ricetta base (caso RO).**

## 8.2 Ottimizzazione della ricetta base considerando il deperimento (ROD)

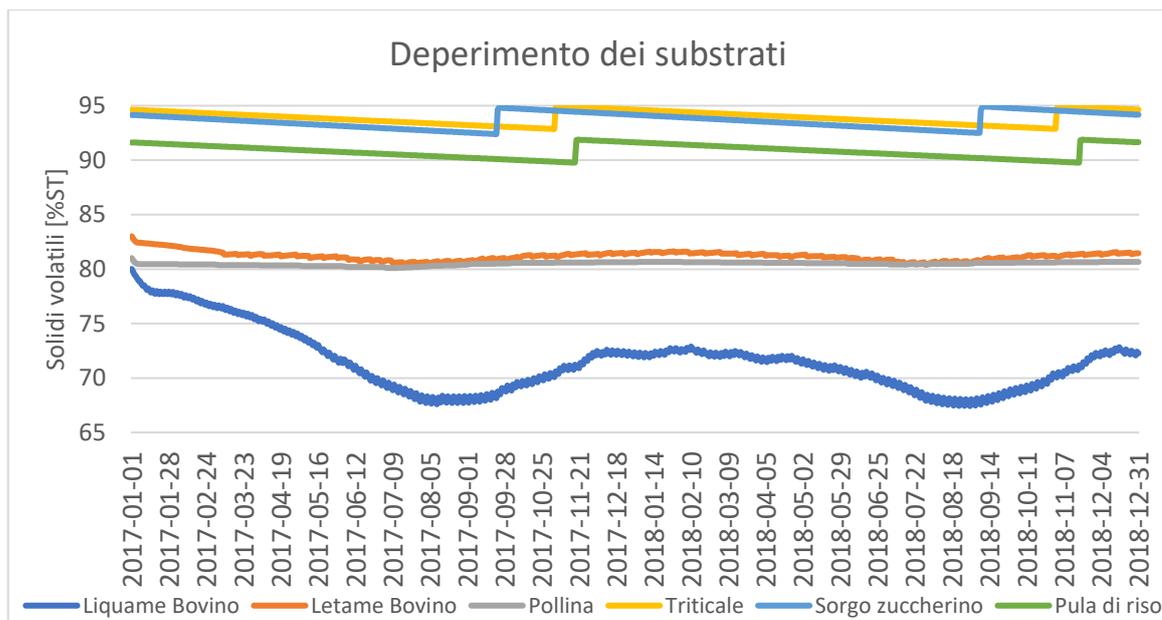
Nel seguente paragrafo vengono discussi i risultati forniti dal modello confrontandoli con i valori ottenuti se si fosse utilizzata la ricetta base durante il periodo 2017-2018. A differenza del caso RO, in quest'analisi viene considerato anche il deperimento all'interno dei substrati. Quindi, l'obiettivo è quello di ottimizzare la ricetta base proposta da EGEA considerando l'effetto del deperimento (ROD: Ricette Ottimizzate considerando il deperimento).

Di rilevante interesse è la restituzione della ricetta di alimentazione giornaliera sull'intero periodo di prova mostrata in Figura 37. Le ricette sono generate rispettando i vincoli biologici e impiantistici, ipotizzando che all'interno del digestore i processi AD rimangano stabili e che quindi i parametri che ne definiscono la salute siano accettabili in ogni istante di tempo. Questo implica considerare di avere un rapporto AGV/Alcalinità, una concentrazione di ammoniaca, un pH, un apporto di micronutrienti, la temperatura nei digestori, etc. che rientrano nei range ottimali. Inoltre, i limiti di quantità massica e di ST massimi ammissibili sono anch'essi rispettati. Come già discusso nel caso RO, rispetto alla ricetta base si nota un utilizzo maggiore di letame e liquame, a causa del loro costo di acquisto basso e da approvvigionamenti maggiori rispetto all'utilizzo che era stato presunto nella dieta base. Infatti, se erano previste 49 ton/g di letame e 5 ton/g di liquame, gli approvvigionamenti stimati da EGEA sono di circa 60 ton giornaliera per il letame e ogni tre giorni 28 ton di liquame, mentre nel caso della pollina approvvigionamento e utilizzo sono uguali.



**Figura 37 – Ricette di alimentazione giornaliere restituite dal modello (caso ROD).**

Come mostrato, in Figura 39 questo squilibrio causa un accumulo nelle vasche di questi substrati degradando il contenuto di sostanza organica (Figura 38) e riducendone infine il potere metanigeno. In accordo con l'indice di deperimento, nei mesi estivi si assiste ad una maggiore degradazione dei solidi volatili, mentre nei mesi invernali accade l'opposto. Nel caso dei liquami bovini il fenomeno è più evidente a causa di una maggiore permanenza del substrato all'interno della vasca causato da approvvigionamenti maggiori rispetto all'utilizzo nella dieta. Infatti, ad inizio simulazione, avendo considerato l'intero substrato come appena arrivato nella vasca, il contenuto di solidi volatili è massimo. Come mostrato in Figura 38, avanzando nel tempo si verifica l'accumulo nella vasca e assieme al contributo dell'indice di deperimento si ottiene una diminuzione del contenuto di solidi volatili fino al 67.4%ST nel mese di agosto 2017. In seguito, fino al mese di dicembre 2018 si assiste ad un aumento in sintonia con la diminuzione dell'indice di deperimento. Successivamente, nel restante periodo della simulazione il trend è analogo. Lo stesso andamento è anche osservato, in misura minore, per i letami bovini e la pollina poiché le quantità di approvvigionamento ed utilizzo nella dieta sono simili. Le biomasse di origine vegetale invece riscontrando un incremento a scalino della sostanza organica in corrispondenza dell'esaurimento scorte del vecchio raccolto e all'utilizzo della nuova biomassa stoccata in trincea poiché è stato ipotizzato che il deperimento avviene in modo stratificato (a differenza degli effluenti zootecnici dove è assunto un deperimento medio della miscela del substrato funzione delle date di arrivo degli stoccaggi).

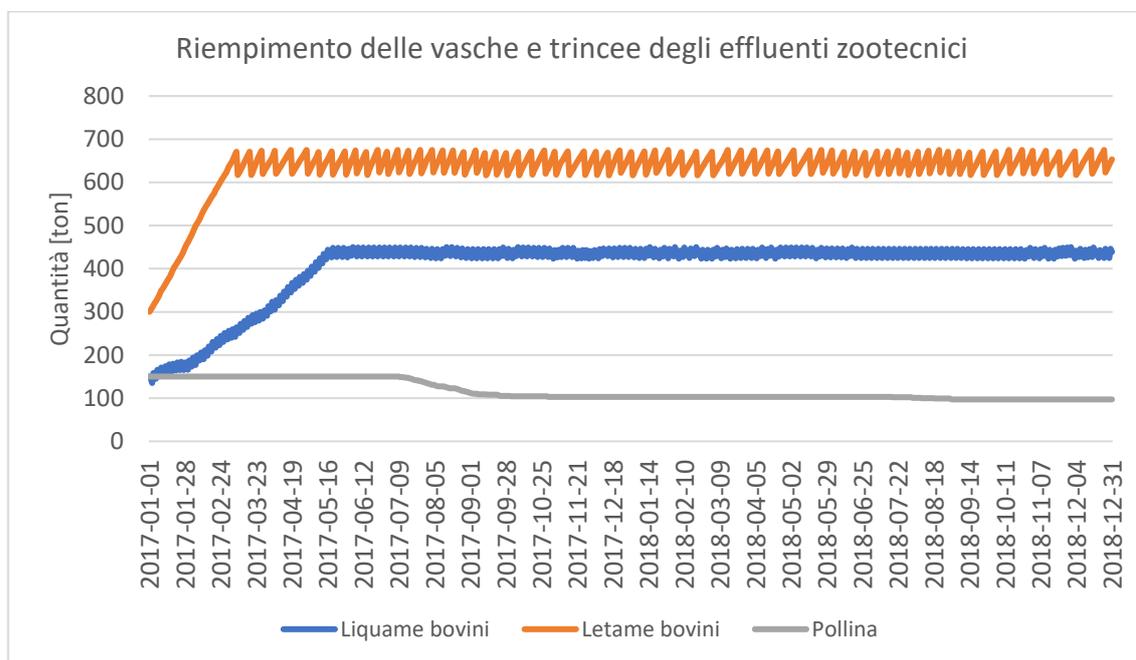


**Figura 38 – Deperimento nei substrati stoccati nelle vasche e nelle trincee (caso ROD).**

Per evitare un eccessivo deterioramento degli effluenti zootecnici (in particolare dei letami e liquami bovini), il modello ne restituisce, come raffigurato in Figura 37, una quota maggiore nelle matrici. Inoltre, dato il loro vantaggioso prezzo di acquisto il modello provvede ad impiegarli maggiormente nella dieta verificando di rispettare i vincoli biologici e impiantistici. La pollina, invece, è utilizzata nelle stesse quantità previste dalla ricetta base ad eccezione dei mesi estivi dove, grazie al suo elevato potere metanigeno, viene utilizzata in quantità leggermente superiori in seguito al generale aumento del deperimento nei substrati che diminuisce il potere metanigeno della matrice di alimentazione. Nel caso della pula di riso l'utilizzo nella ricetta risulta costante durante tutto il tempo di simulazione, mentre il sorgo zuccherino è utilizzato anch'esso circa nelle stesse quantità previste con qualche fluttuazione. Il triticale, invece, è utilizzato in quantità maggiori o uguali rispetto alla dieta base. L'incremento si verifica nei mesi estivi ed è dovuto principalmente al deperimento del substrato stesso (e anche al deperimento più marcato degli effluenti zootecnici) e alla convenienza del prezzo di acquisto sul mercato rispetto al sorgo zuccherino (due substrati con una resa metanigena molto simile). Infatti, in concordanza alla previsione dell'andamento dei prezzi dei substrati riportata in Figura 26, nei mesi di luglio-agosto-settembre 2017 e luglio 2018 si riscontra un utilizzo maggiore, causandone una diminuzione delle scorte nella trincea del triticale con l'obiettivo di acquistarne quantità maggiori e conservare, invece, il sorgo zuccherino che in quegli istanti di tempo possiede un valore di mercato più dispendioso. È

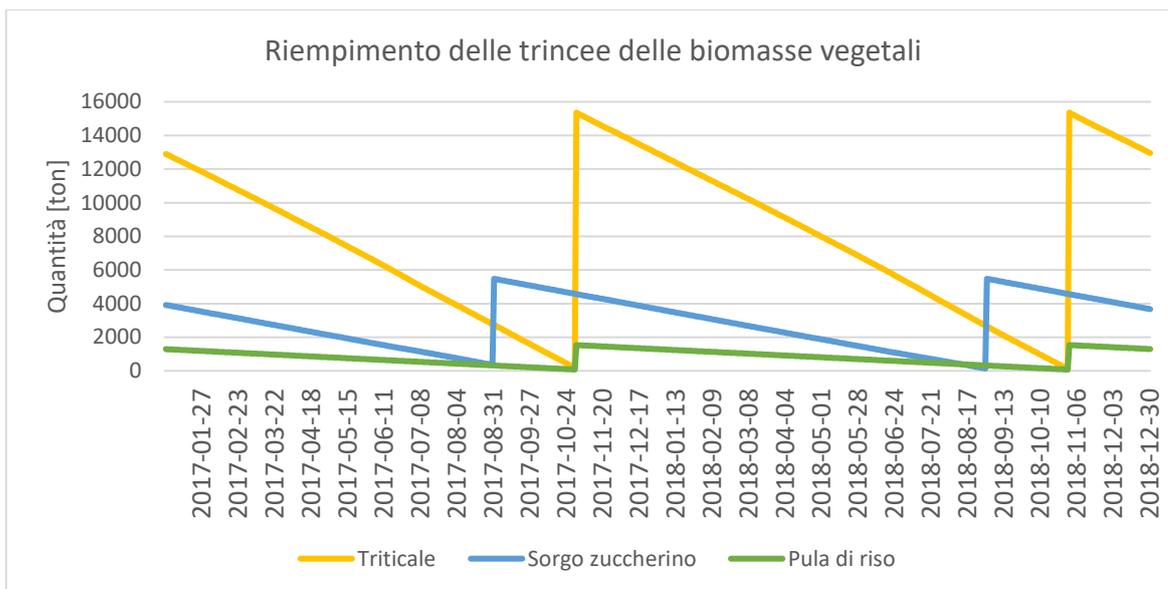
interessante precisare che le ricette restituite permettono di ottenere in ogni giorno della simulazione la quantità di biometano desiderata di 500 Nm<sup>3</sup>/h.

Inoltre, in Figura 39 è possibile osservare gli stoccaggi degli effluenti zootecnici. A causa dello squilibrio tra l'utilizzo e il deposito degli approvvigionamenti in vasca/trincea, la vasca dei liquami e la trincea dei letami vengono riempite e, in seguito ad un primo tempo di transitorio, risultano piene per tutta la durata della simulazione. Si precisa che, se il deposito è pieno, ulteriori substrati non vengono stoccati ma vengono prima consumati quelli presenti. Il deposito della pollina invece subisce un calo a causa di un suo utilizzo maggiore nei periodi estivi per fornire il target metanigeno desiderato.



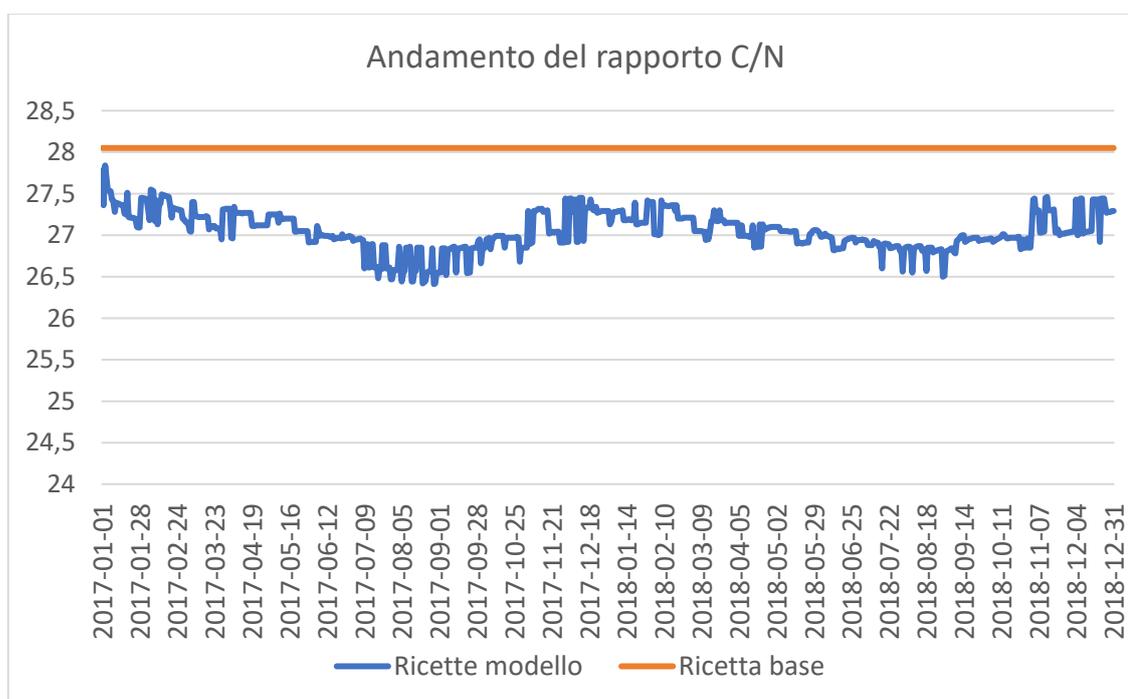
**Figura 39 – Deposito nelle vasche e trincee degli effluenti zootecnici (caso ROD).**

Mentre, in Figura 40 sono mostrati gli stoccaggi in trincea del triticale, del sorgo zuccherino e della pula di riso. In questo caso si verifica una diminuzione nel corso dell'anno e un incremento in corrispondenza dell'arrivo del nuovo raccolto. In particolare, durante l'approvvigionamento si prevede l'acquisto di una quantità pari a quella necessaria per ottenere in trincea la quantità annua richiesta dalla ricetta base maggiorata del 5% in modo da soddisfare il target metanigeno nonostante il deperimento.



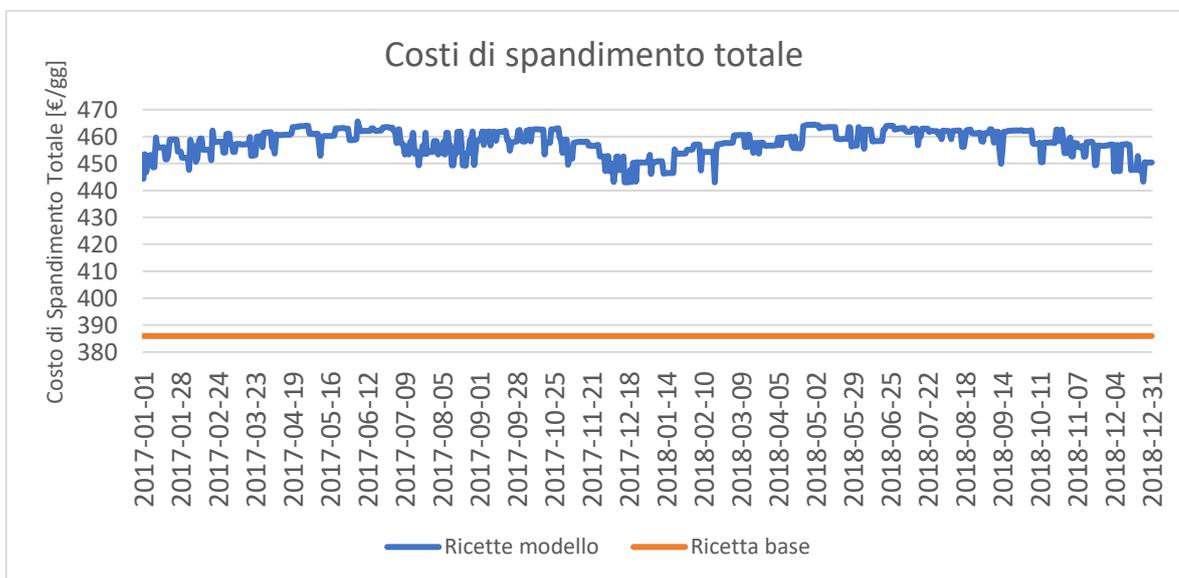
**Figura 40 - Deposito nelle trincee delle biomasse vegetali (caso ROD).**

In seguito, in Figura 41 è visibile come l'andamento del rapporto C/N sia circa costante con qualche fluttuazione attestandosi ad un valore medio di 27.05, rispetto al 28.05 della ricetta di base. In particolare, la diminuzione del rapporto C/N avviene in seguito dell'incremento di carico di substrati ad alto contenuto di azoto (effluenti zootecnici). Mentre, l'aumento è dovuto all'utilizzo delle biomasse vegetali. Infatti, siccome nei mesi estivi il deperimento negli effluenti zootecnici è più marcato, il loro utilizzo è superiore e di conseguenza il rapporto C/N tende a diminuire.



**Figura 41 – Andamento del rapporto C/N durante il periodo di prova (caso ROD).**

Per di più, è interessante analizzare le quantità di digestato prodotte giornalmente destinate allo spandimento. Dal digestato, dopo essere separato in una frazione solida e una liquida, si provvede al ritiro di una quantità pari al 40% dell'azoto contenuto nella pollina in ingresso al digestore da parte della Conages (ritirato dalla frazione palabile) e ad un abbattimento dell'azoto, tramite impianto SBR, nella frazione chiarificata. Per il ritiro dell'azoto si è considerata la sua concentrazione costante all'interno del digestato solido, per cui il ritiro dell'azoto da parte della Conages permette di diminuire le spese di spandimento (sia per lo spandimento di azoto che quello massico) sostenute da EGEA. In Figura 42, è riportato un confronto dei costi di spandimento tra quelli previsti dalla ricetta base di EGEA e quelli delle matrici restituite dal modello. Durante il periodo di simulazione si osservano costi di spandimenti superiori rispetto a quelli previsti con la ricetta base. Ciò è giustificato dal fatto che in ingresso al digestore, per fornire i 500 Nm<sup>3</sup>/h di target e sopperire al deperimento, sia necessaria una quantità maggiore di substrati. Anche qui è possibile notare come l'incremento dell'OLR nei mesi estivi causa un aumento dei volumi di digestato prodotti, aumentandone i relativi costi di spandimento.



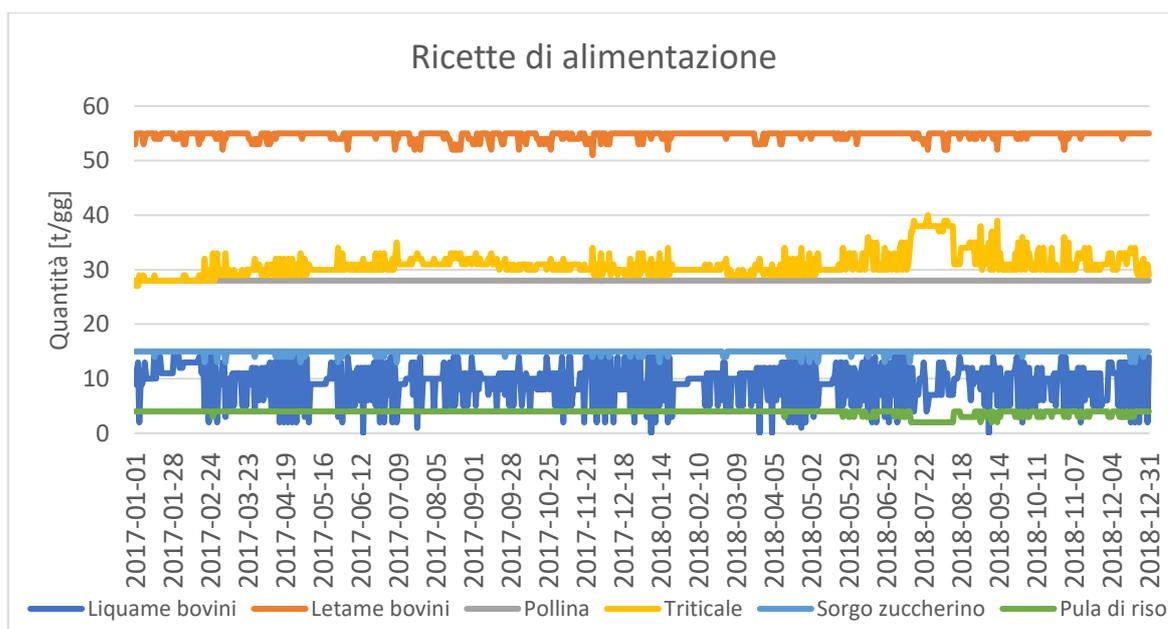
**Figura 42 – Confronto costi di spandimento tra ricette restituite dal modello e la ricetta base (caso ROD).**

### 8.3 Utilizzo del modello con impiego di biochar in digestione anaerobica

Nel seguente paragrafo sono mostrati i risultati del modello di simulazione nel caso in cui sia aggiunto il biochar alla ricetta di alimentazione. Si analizzerà per prima il caso in cui la produzione di biometano sia fissata a 500 Nm<sup>3</sup>/h (BC500) e un secondo caso in cui si prevede di produrre una quantità di biometano pari a 536.5 Nm<sup>3</sup>/h (BC536), cioè considerando il contributo metanigeno del +7.3% dato dal biochar sul target di produzione di 500 Nm<sup>3</sup>/h. In entrambi i casi, all'interno del digestore è presente una concentrazione del biochar di 5 g/L.

#### 8.3.1 Target di produzione 500 Nm<sup>3</sup>/h (BC500)

Analogamente al caso ROD, in Figura 43 è mostrato l'andamento delle ricette di alimentazione giornaliere restituite dal modello. In concordanza alle affermazioni dette nel Paragrafo 8.2, è previsto un utilizzo maggiore del liquame e letame bovino rispetto a quanto previsto dalla ricetta base.



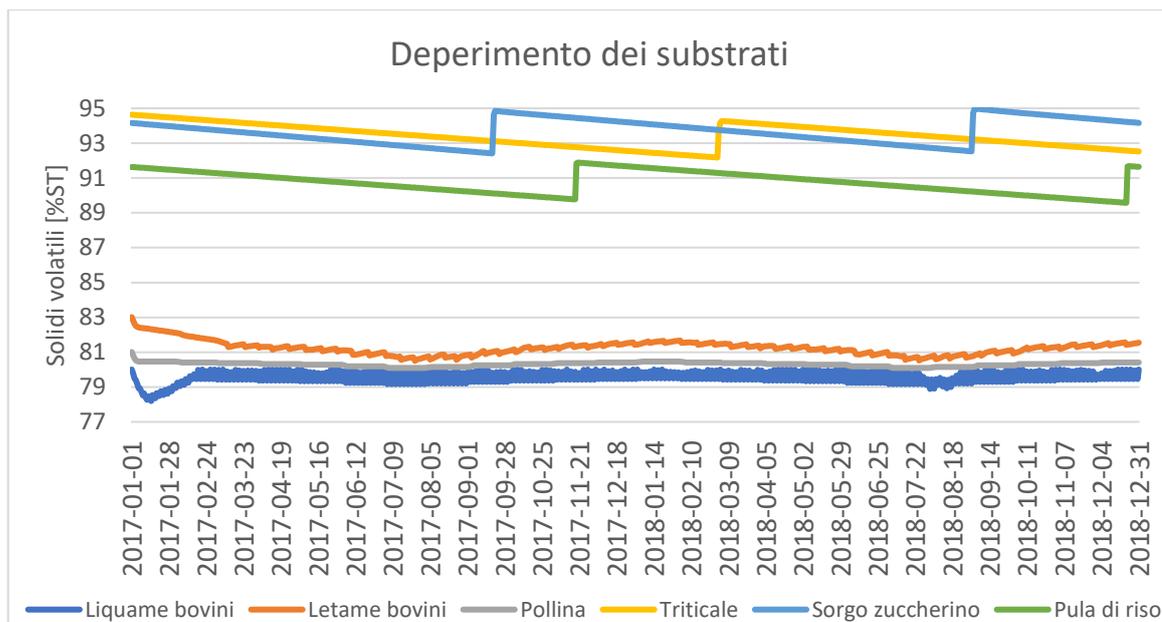
**Figura 43 – Ricette di alimentazione con utilizzo di biochar 5 g/l nella matrice (caso BC500).**

In Figura 43 è interessante notare come il contributo metanigeno del biochar permetta di ridurre l'utilizzo dei substrati più costosi, cioè quelli provenienti dalle biomasse vegetali e di aumentare il contributo di quei substrati più economici come il liquame ed il letame bovino. In particolare, il liquame bovino è utilizzato in quantità superiori rispetto al caso precedente, che sono circa congruenti con le quantità di approvvigionamento, riducendone il contenuto nella vasca. Inoltre, si riscontra un utilizzo del sorgo zuccherino e della pula di riso circa uguale a quello della ricetta base durante l'intero periodo di

simulazione, mentre il consumo del tritcale subisce una riduzione di circa 10 tonnellate giornaliere. In conformità alla previsione dell'andamento dei prezzi nel periodo 2017-2018 (Figura 26), nel luglio 2018 si incrementa l'utilizzo di tritcale perché più conveniente dimezzando l'utilizzo della pula di riso (che in quel periodo raggiunge il prezzo massimo). Rispetto al caso ROD, qui il fenomeno è più evidente perché grazie al contributo metanigeno del biochar è possibile utilizzare quantità minori di substrato per ottenere la stessa resa metanigena.

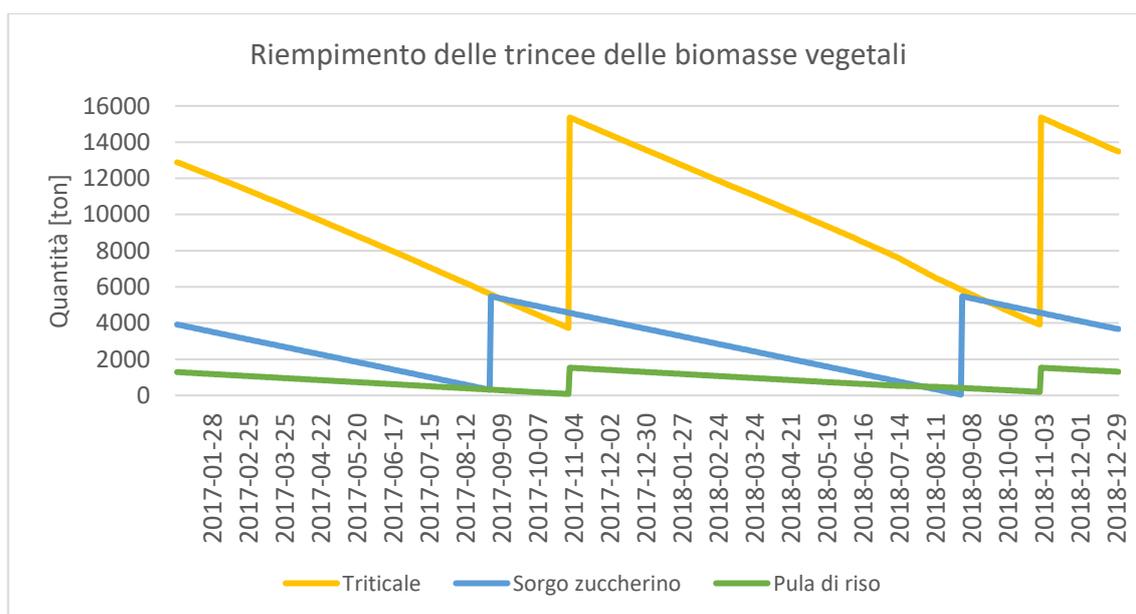
L'utilizzo del biochar, quindi, permette un utilizzo massico minore della matrice organica. Se la ricetta base prevede giornalmente in ingresso al digestore 141 tonnellate, il modello nel caso ROD richiede circa 150 tonnellate a causa dell'effetto del deperimento. Anche nel caso BC500 è presente l'effetto del deperimento, tuttavia grazie al potere metanigeno aggiuntivo dato dal biochar è possibile ottenere un ingresso medio di 142 tonnellate giornaliere risparmiando materia prima e riducendo l'impatto economico sui costi di spandimento (che già sono alleviati dalla conversione del digestato in biochar).

In Figura 44 è possibile osservare il deperimento a cui sono soggetti i substrati. Come già anticipato, i liquami bovini subiscono un netto calo del fenomeno di deperimento a causa di un minor tempo di residenza nella vasca. Come mostrato in Figura 46, durante i mesi di gennaio-febbraio 2017 si assiste ad una riduzione del loro contenuto nella vasca (150 tonnellate di liquami iniziali) e il raggiungimento del deperimento nel substrato fino ad un contenuto di SV pari a 78.19%ST. In seguito, la vasca dei liquami raggiunge una capienza variabile tra 0-40 tonnellate dove il contenuto di sostanza organica resta nel range 79-80%ST. I restanti substrati subiscono lo stesso tipo di andamento del deperimento riscontrato del caso ROD per gli stessi motivi.



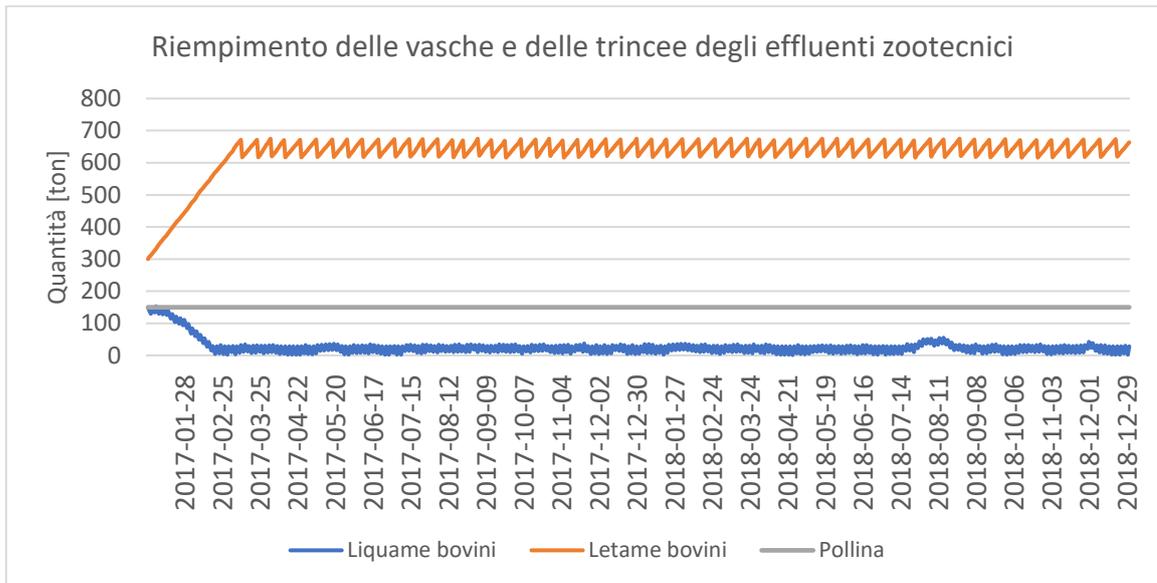
**Figura 44 – Deperimento nei substrati stoccati nelle vasche e nelle trincee (caso BC500).**

Un ulteriore vantaggio dell'utilizzo del biochar è la possibilità di ottenere in ogni periodo dell'anno una produzione di biometano pari a quella desiderata di 500 Nm<sup>3</sup>/h riducendo l'utilizzo delle biomasse vegetali. Questo permette di ridurre la spesa di approvvigionamento dei substrati vegetali rispetto al caso ROD conseguendo ritorni economici superiori. Infatti, come riportato in Figura 45, si nota, in accordo con quanto già detto, una riduzione dell'acquisto del triticale di circa 3700 tonnellate nel novembre 2017 e di 3900 tonnellate nel novembre 2018. Anche la pula di riso presenta un acquisto minore, mentre il sorgo zuccherino è rimasto circa invariato.



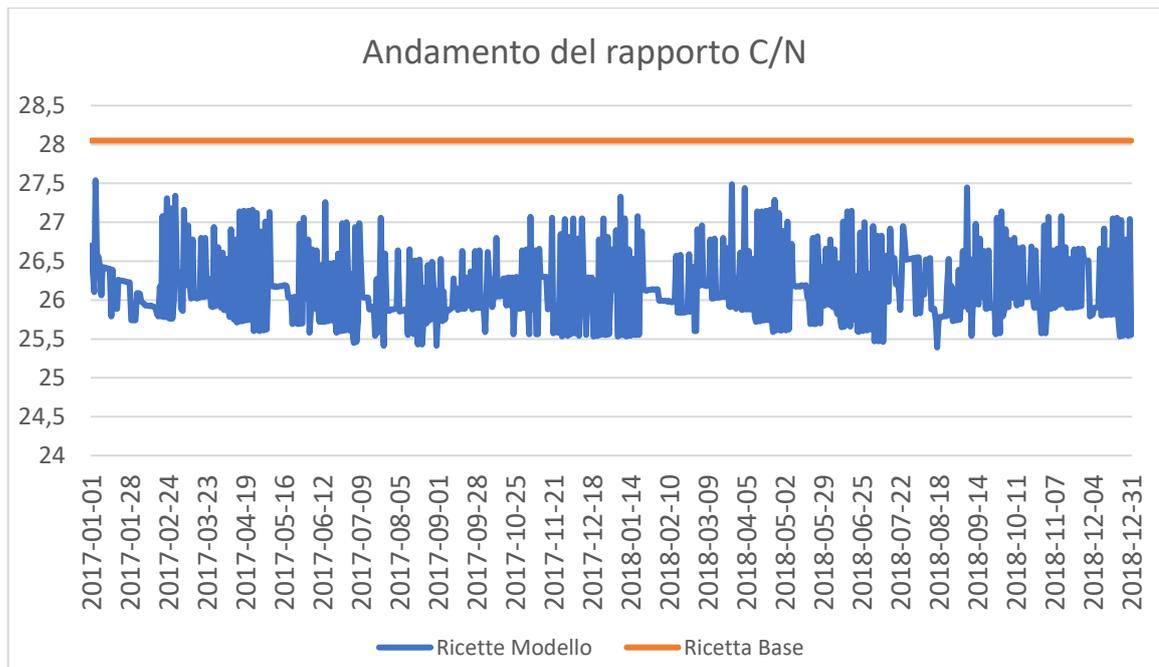
**Figura 45 – Deposito nelle trincee delle biomasse vegetali (caso BC500).**

Mentre, in Figura 46 è raffigurato l'andamento negli stoccaggi degli effluenti zootecnici. Rispetto al caso ROD, si assiste ad una diminuzione dei liquami bovini causato da una richiesta maggiore del substrato nella generazione della matrice più economica da parte del modello rispetto alla quantità prevista dagli approvvigionamenti portando allo svuotamento della vasca. La trincea dei letami bovini invece mantiene lo stesso andamento, mentre la pollina presenta un valore costante dato dall'equilibrio tra utilizzo e approvvigionamenti.

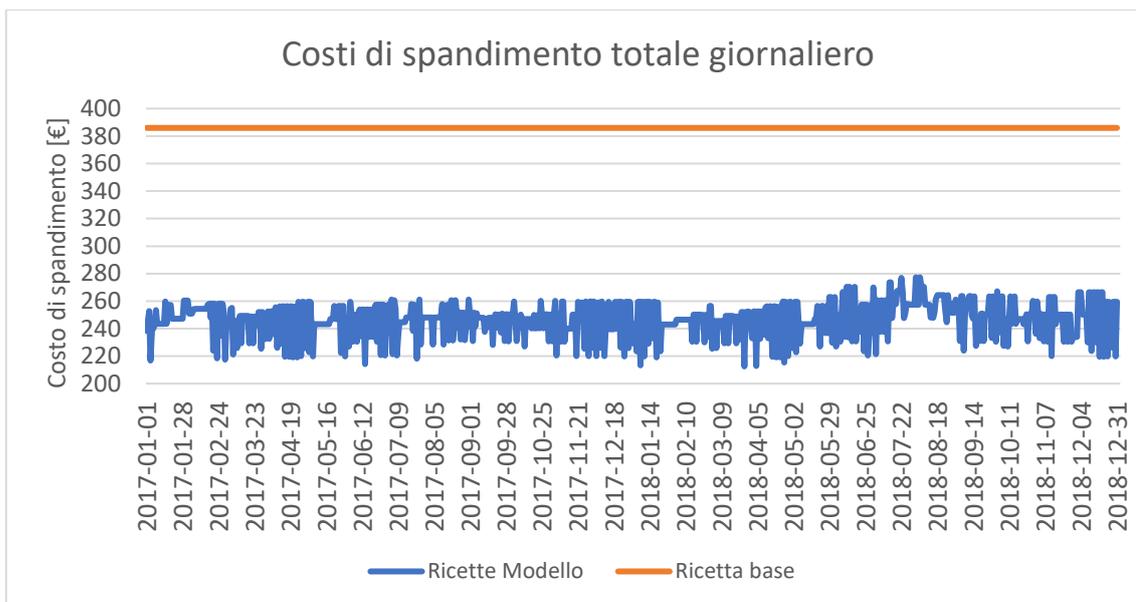


**Figura 46 – Deposito nelle trincee degli effluenti zootecnici (caso BC500).**

Si aggiunge che il rapporto C/N, come mostrato in Figura 47, è rispettato in ogni momento della simulazione ed è compreso nel range 25.39-27.54 e non è soggetto a brusche variazioni, potendo garantire la stabilità biologica del processo di digestione anaerobica nel tempo. Le principali variazioni sono attribuibili alla diversa concentrazione giornaliera del contenuto di liquame nella ricetta per i motivi descritti precedentemente. In particolare, un aumento del liquame bovino nella ricetta comporta a una riduzione del rapporto C/N, e viceversa. Rispetto alla ricetta base e al caso ROD, l'andamento del rapporto C/N ha un valore medio minore (causato anch'esso da un utilizzo maggiore di effluenti zootecnici) e questo potrebbe accelerare il tasso di crescita microbica nelle diverse fasi della digestione anaerobica comportando un aumento dell'efficienza di degradazione della sostanza organica in biogas.



**Figura 47– Andamento del rapporto C/N durante il periodo di prova (caso BC500).** Inoltre, il modello ha anche restituito la quantità di digestato prodotta. Dalla frazione palabile una parte è utilizzata per la produzione del biochar, mentre il restante (palabile + chiarificata) è destinato a spandimento. A causa della diminuzione del digestato destinato allo spandimento, il contenuto di azoto nella frazione palabile è minore a quello che deve essere ritirato dalla Conages da contratto (pari al 40% dell’azoto contenuto nella pollina in ingresso) comportando il ritiro completo della rimanente parte palabile con un valore medio dell’azoto ritirato pari al 28.33% di quello contenuto nella pollina. A causa di questa diminuzione è necessaria una modifica del contratto, se è possibile, oppure integrare un feedstock esterno nell’impianto di pirolisi riducendo il contributo del digestato per produrre biochar. A valle di ciò, supponendo una modifica dell’accordo contrattuale, per EGEA è previsto il solo spandimento della frazione chiarificata e dell’azoto contenuto in essa, ed i costi da sostenere sono quelli riportati in Figura 48. In questo caso, come logico aspettarsi, l’onere economico dato dai costi di spandimento è nettamente minore rispetto a quello previsto dalla ricetta base ed è circa costante durante tutto l’anno.



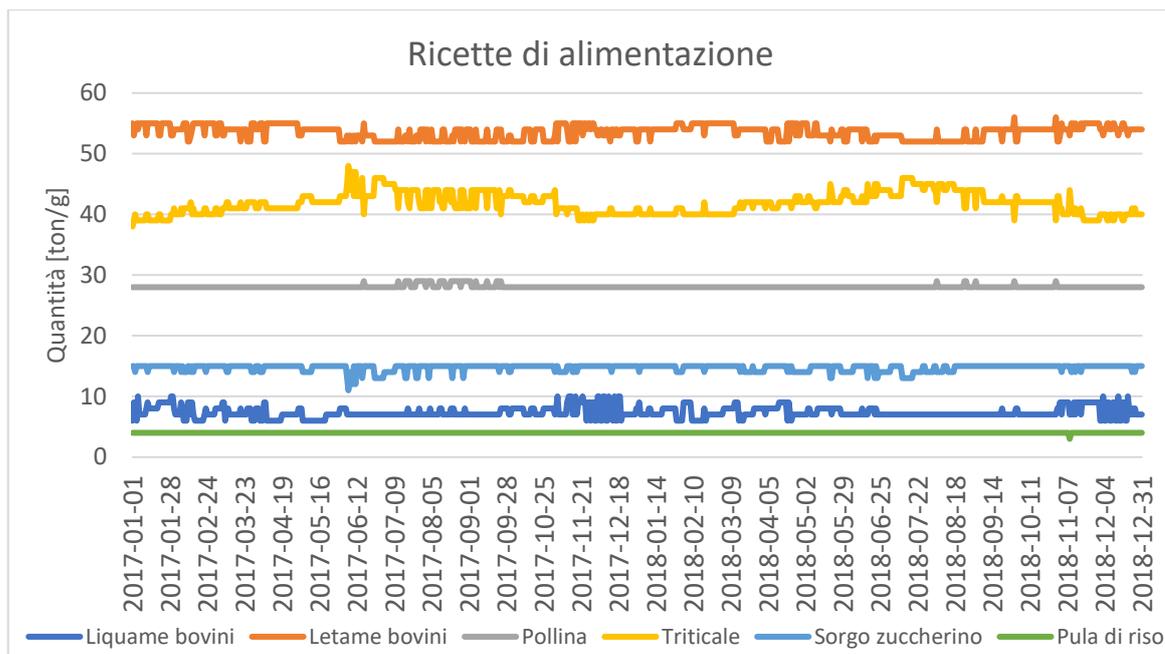
**Figura 48 - Confronto costi di spandimento tra ricette restituite dal modello e la ricetta base (caso BC500).**

### 8.3.2 Target di produzione 536.5 Nm<sup>3</sup>/h (BC536)

Di seguito sono riportati i risultati nel caso in cui si voglia addizionare il contributo metanigeno del biochar alla ricetta di alimentazione di design oltrepassando la produzione di 500 Nm<sup>3</sup>/h di biometano. Nonostante attualmente l'impianto non possa superare la produzione di 500 Nm<sup>3</sup>/h di biometano, i componenti installati sono dimensionati per permettere produzioni maggiori. EGEA sta cercando di ottenere l'autorizzazione per aumentare la quantità di biometano immessa in rete. Questo sarà possibile grazie all'immissione del biometano (presente nella rete di distribuzione LD Reti) nella rete di trasporto nazionale gestita dalla SNAM grazie alla cabina Re-Mi di interfaccia tra le due.

Per fornire l'aumento di 36.5 Nm<sup>3</sup>/h di biometano risulta necessario aumentare la quantità di biochar nella ricetta. Tuttavia, la quantità di digestato necessaria all'ingresso dell'impianto di pirolisi rimane pressoché invariata rispetto al caso BC500. Questo è possibile perché l'incremento percentuale del carico organico dei substrati in ingresso al digestore è piccolo a causa dell'elevata quantità di ricircolo e di acqua meteorica. Inoltre, si specifica che il fabbisogno energetico del decanter, dell'essiccatore e dell'impianto di pirolisi sono rispettati. Infatti, la taglia elettrica del decanter e del forno rotante è in grado di sopportare il carico organico maggiore e il calore generato dal pyrogas e dall'olio di pirolisi nel forno coprono ampiamente il fabbisogno termico.

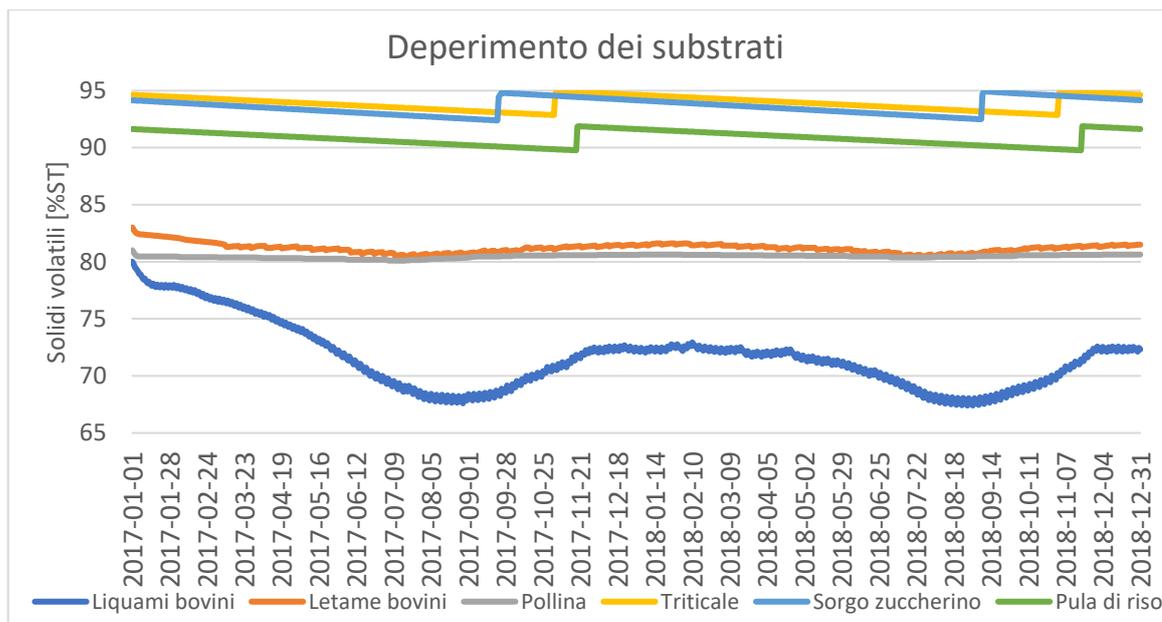
In Figura 49 è mostrato l'andamento delle ricette di alimentazione giornaliere restituite dal modello. Anche in questo caso, analogamente alle affermazioni dette nel caso ROD e BC500, è previsto un utilizzo maggiore del liquame e letame bovino rispetto a quanto previsto dalla ricetta base.



**Figura 49 – Ricette di alimentazione con utilizzo di biochar 5 g/l nella matrice (caso BC536).**

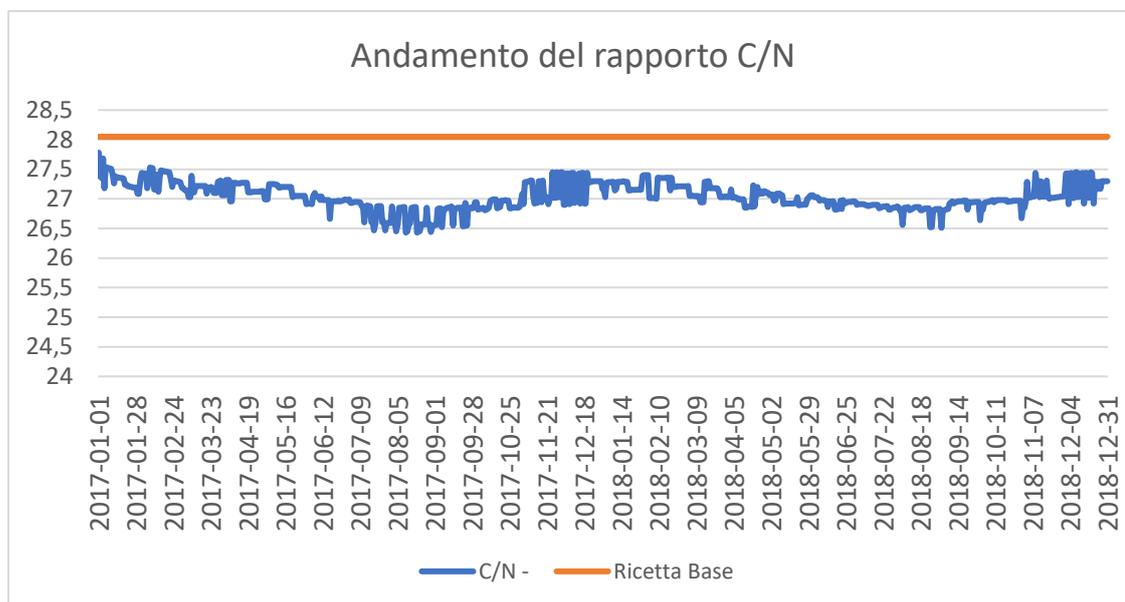
In Figura 49 è interessante notare come in questo caso il contributo metanigeno del biochar non permetta di ottenere una riduzione nell'utilizzo delle biomasse vegetali, anzi si ottengono delle ricette prossime a quelle ottenute nel caso ROD con la differenza che grazie al biochar sono prodotti 536.5 Nm<sup>3</sup>/h di biometano rispetto ai 500 Nm<sup>3</sup>/h prodotti precedentemente. Perciò, possono essere fatte considerazioni analoghe sull'utilizzo dei diversi substrati nelle ricette di alimentazione.

In Figura 50, è mostrato l'andamento del deperimento dei substrati. Anche in questo caso il trend è circa identico a quello riscontrato nel caso ROD. In aggiunta, lo stesso andamento si ritrova nelle quantità depositate nelle vasche e nelle trincee.



**Figura 50 – Deperimento nei substrati stoccati nelle vasche e nelle trincee (caso BC536).**

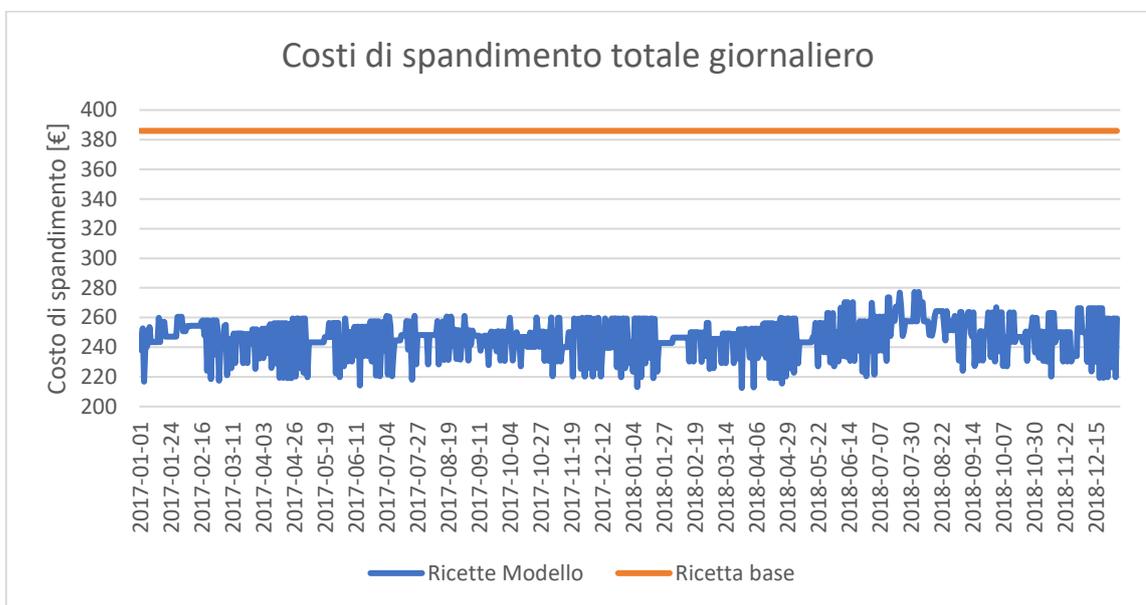
Si aggiunge che il rapporto C/N, come mostrato in Figura 51, è rispettato in ogni momento della simulazione ed è compreso nel range 25.43-27.78 con valore medio di 27.04 simile al valore riscontrato nel caso ROD.



**Figura 51 – Andamento del rapporto C/N durante il periodo di prova (caso BC536).**

In questo caso è però possibile ottenere costi di spandimento minori rispetto al caso ROD. Infatti, una parte della frazione palabile è utilizzata per la produzione del biochar, mentre la restante (palabile + chiarificata) è destinata allo spandimento. A causa della diminuzione del digestato destinato allo spandimento, il contenuto di azoto nella frazione palabile è minore rispetto a quello che deve essere ritirato dalla Conages da contratto (pari

al 40% dell'azoto contenuto nella pollina in ingresso) comportando il ritiro completo della rimanente parte palabile con un valore medio dell'azoto ritirato pari al 30.03% di quello contenuto nella pollina. Analogamente al caso BC500, si assume una modifica del contratto con la Conages, e si destinano a spandimento la frazione chiarificata e l'azoto contenuto in essa. I costi sostenuti sono quelli riportati in Figura 52. In questo caso, come logico aspettarsi, l'onere economico dato dai costi di spandimento è nettamente minore rispetto a quello previsto dalla ricetta base ed è circa costante durante tutto l'anno. Tuttavia, rispetto al caso BC500 si verifica un maggior utilizzo di substrati nella ricetta di alimentazione per raggiungere l'obiettivo di produzione di 536.5 Nm<sup>3</sup>/h di biometano, ottenendo una quantità di digestato maggiore comportando a costi di spandimento leggermente superiori.



**Figura 52 - Confronto costi di spandimento tra ricette restituite dal modello e la ricetta base (caso BC536).**

## 8.4 Costi e ricavi

Nel seguente paragrafo sono riportati, per i quattro casi discussi precedentemente (RO, ROD, BC500 e BC536), i costi da sostenere e i ricavi economici ottenuti dal modello di simulazione. Per il calcolo dei costi operativi sono stati utilizzati i valori forniti da EGEA nella relazione generale dell'impianto e sono comuni a tutti e quattro i casi. Questi costi comprendono la manutenzione del digestore, del sistema cogenerativo a gas, del sistema di upgrade, dei componenti necessari alla gestione del biometano gassoso e altre voci di manutenzione, il costo del personale, delle analisi del biometano, delle consulenze con il GSE, dell'acqua utilizzata nella ricetta di alimentazione e dell'energia elettrica acquistata dalla rete per alimentare i componenti elettrici presenti nell'impianto, dai filtri a carboni attivi, oneri di gestione, IMU, assicurazione e dall'acquisto di metano dalla rete per alimentare l'unità cogenerativa. Altre voci di costo, che differiscono per ogni caso, sono l'acquisto dei substrati, i costi di spandimento e l'ulteriore energia elettrica acquistata per alimentare il decanter e il forno rotante. Mentre, i ricavi sono dati dalla vendita del biometano al prezzo di mercato del metano più il contributo dato dai CIC. Nello specifico sono stati considerati i valori di mercato di acquisto (per il metano necessario all'unità cogenerativa) e di vendita del metano (materia prima) durante il 2017 e il 2018. I risultati vengono dunque confrontati in Tabella 19.

	<b>RB</b>	<b>RO</b>	<b>ROD</b>	<b>BC500</b>	<b>BC536</b>
<b>RICAVI</b>					
Produzione di Biometano [Nm <sup>3</sup> ]	8.724.960	8.763.712	8.764.926	8.766.266	9.404.657
CIC totali double counting [CIC]	6.941	6.972	6.973	6.974	7.482
Ricavi vendita CIC [€]	5.205.823	5.228.945	5.229.671	5.230.469	5.611.370
Ricavi vendita metano [€]	2.699.444	2.711.423	2.711.812	2.712.221	2.922.967
<b>RICAVI TOTALI [€]</b>	<b>7.905.267</b>	<b>7.940.368</b>	<b>7.941.483</b>	<b>7.942.690</b>	<b>8.534.338</b>
<b>COSTI VARIABILI</b>					
Materie prime + 5% di cautela [€]	3.092.765	3.027.758	3.124.011	2.876.423	3.124.418
Spandimenti [€]	285.313	322.296	334.148	180.161	186.791
Energia elettrica per decanter e forno rotante [€]	0	0	0	97.324	97.324
<b>COSTI VARIABILI TOTALI [€]</b>	<b>3.378.078</b>	<b>3.351.054</b>	<b>3.458.158</b>	<b>3.153.907</b>	<b>3.408.533</b>

	<b>RB</b>	<b>RO</b>	<b>ROD</b>	<b>BC500</b>	<b>BC536</b>
<b>ALTRI COSTI</b>					
Manutenzione digestori e cogeneratore [€]	205.120	205.120	205.120	205.120	205.120
Manutenzione sistema di upgrading e gestione GNC [€]	140.000	140.000	140.000	140.000	140.000
Manutenzione decanter, essiccatore e pirolisi [€]	0	0	0	60.000	60.000
Servizi e manutenzione varia [€]	8.000	8.000	8.000	8.000	8.000
Analisi qualità del biometano e consulenze con GSE [€]	100.000	100.000	100.000	100.000	100.000
Costi personale [€]	160.000	160.000	160.000	160.000	160.000
Acqua ed energia elettrica [€]	20.000	20.000	20.000	20.000	20.000
Additivi carboni FeCl <sub>2</sub> [€]	100.000	100.000	100.000	100.000	100.000
Oneri di gestione e service biologico [€]	140.000	140.000	140.000	140.000	140.000
IMU, Assicurazione, e costi degli imprevisti [€]	50.000	50.000	50.000	50.000	50.000
Acquisto metano dalla rete per il cogeneratore [€]	1.989.254	1.989.254	1.989.254	1.989.254	1.989.254
<b>TOTALE ALTRI COSTI [€]</b>	<b>2.912.374</b>	<b>2.912.374</b>	<b>2.912.374</b>	<b>2.972.374</b>	<b>2.972.374</b>
<b>RICAVO NETTO [€]</b>	<b>1.614.815</b>	<b>1.676.939</b>	<b>1.570.951</b>	<b>1.816.408</b>	<b>2.153.430</b>
VARIAZIONI RICAVI NETTI RISPETTO ALLA RB	-	+3.85%	-2.72%	+12.48%	+33.35%

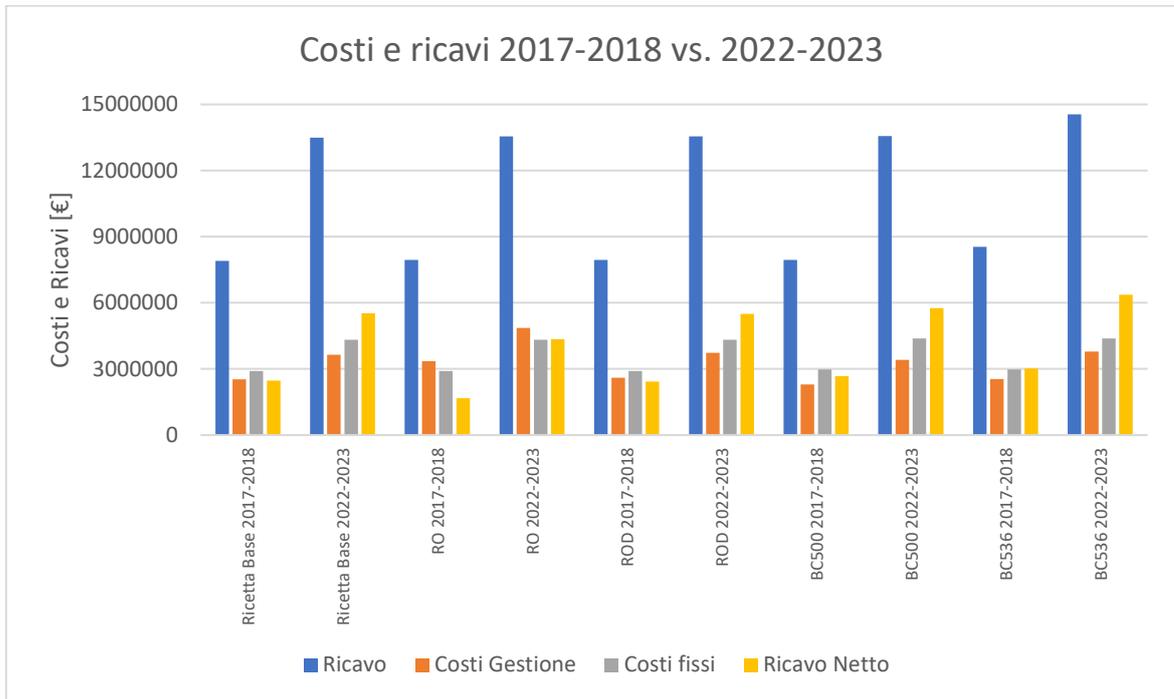
**Tabella 19 – Ricavi netti della simulazione per i casi RO, ROD, BC500 e BC536 rispetto alla ricetta base (RB).**

Dalla Tabella 19, si ottiene un ricavo di 1.614.815 € utilizzando la ricetta base (RB) per l'intero periodo di simulazione. Nel caso RO è possibile ottenere un incremento dei ricavi netti del +3.85% (1.676.939 €). Questo risultato mostra l'efficacia del modello di simulazione nel massimizzare i ricavi rispetto a quanto previsto inizialmente dalla RB fornita da EGEA. Tuttavia, rispetto al piano fornito da EGEA si è ritenuto opportuno considerare il deperimento nei substrati. Nel caso ROD, si nota una diminuzione del guadagno del -2.72% (1.570.951 €) rispetto alla RB. Infatti, considerare il deperimento che avviene nei substrati causa un utilizzo maggiore degli stessi per fornire il target di produzione desiderato. Grazie a questa implementazione, il modello è quindi in grado di fornire ricette più valide e ricavi più accurati. Ovviamente i risultati ottenuti sono funzione dei coefficienti che descrivono il deperimento di ogni substrato. Per ottenere un risultato finale più veritiero è necessario condurre analisi su dei campioni a diversi istanti di tempo per determinare l'effettivo andamento del degradamento della sostanza organica nei substrati. Invece, nel caso BC500 si ottiene un ricavo del +12.48% (1.816.408 €) reso possibile da un minor utilizzo di substrati di origine vegetale (i più costosi) grazie al

contributo metanigeno del biochar disperso nel volume del digestore con una concentrazione di 5 g/L. È interessante sottolineare che l'utilizzo del digestato stesso come feedstock per l'impianto di pirolisi permette di eliminare il costo di approvvigionamento per le biomasse legnose (es. cippato di pioppo) e di ridurre i costi di spandimento. Tuttavia, è necessario verificare che i rendimenti di formazione dei prodotti di pirolisi utilizzando il digestato (ST = 85%) siano gli stessi del cippato di pioppo. Inoltre, grazie all'utilizzo del surplus termico già presente nell'impianto e dell'utilizzo del pyrogas e dell'olio di pirolisi nel bruciatore è possibile coprire il fabbisogno termico dell'essiccatore e dell'impianto di pirolisi senza dover acquistare metano dalla rete di distribuzione da impiegare nel cogeneratore a gas, limitandosi così ad acquistare l'energia elettrica necessaria al decanter e al forno rotante. Infine, il caso BC536 permette di incrementare il ricavo del +33.35% (2.153.430 €) rispetto a quello previsto da EGEA utilizzando la RB, rivelandosi la soluzione migliore. Infatti, nonostante i costi di approvvigionamento siano pressoché gli stessi di quelli del caso ROD, il biochar permette di ottenere quotidianamente, utilizzando una matrice in ingresso che fornisca il target di 500 Nm<sup>3</sup>/h, una produzione aggiuntiva di 36.5 Nm<sup>3</sup>/h ottenendo sia dai CIC che dalla vendita del metano al prezzo di mercato ricavi superiori. Inoltre, anche in questo caso l'utilizzo del digestato come feedstock per l'impianto di pirolisi permette di ridurre i costi di spandimento.

È interessante sottolineare che il modello può essere impiegato per lavorare su scenari futuri. Considerando il rincaro energia originato dalla ripresa economica dopo la pandemia di Covid-19 e l'invasione russa in Ucraina, al netto della variabilità dei prezzi di mercato, se vengono presi in esame i valori di mercato del metano e dell'elettricità del II semestre 2022 durante il biennio 2022-2023, e si assume un aumento del 50% nei costi di approvvigionamento, il modello prevede un ricavo netto doppio rispetto a quello del biennio 2017-2018 come riportato in Figura 53. Questi risultati sono giustificati dal fatto che il valore del metano (solo materia prima) è triplicato passando da un valore medio di 0.309 €/Sm<sup>3</sup> nel periodo 2017-2018 a 0.950 €/Sm<sup>3</sup> nel II semestre 2022 (triplicando di conseguenza i ricavi dalla vendita del biometano), il costo di acquisto del metano dalla rete per alimentare il cogeneratore è aumentato dal valore medio di 0.722 €/Sm<sup>3</sup> nel 2017-2018 a 1.236 €/Sm<sup>3</sup> nel II semestre 2022 ed infine l'elettricità, che aveva un valore medio di acquisto di 0.198 €/kWh nel 2017-2018, è aumentata a 0.414 €/kWh. Tuttavia, questa è una prima approssimazione; nella realtà bisogna analizzare in maniera più fine altri

fattori come la variazione del valore sul mercato dei substrati, le dinamiche di mercato, etc.



**Figura 53 – Differenza tra ricavi e costi nel periodo 2017-2018 e 2022-2023.**

## 9 Conclusioni

Nella seguente tesi è presentato un modello che permette l'ottimizzazione della ricetta di alimentazione giornaliera per uno specifico impianto di Digestione Anaerobica (AD), soddisfacendo vincoli impiantistici e biologici, considerando il deperimento dei substrati, etc. Obiettivo del modello è quello di ridurre i costi di approvvigionamento basandosi su previsioni dell'andamento dei prezzi di mercato dei diversi substrati. La versatilità del modello permette di essere applicato a diverse tipologie di impianto, in modo da analizzarne la produttività, la gestione degli approvvigionamenti, i ricavi ed i costi utilizzando diversi substrati. Il modello sviluppato permette di includere l'effetto metanigeno dato dall'addizione di prodotti di pirolisi in py-AD e confrontare differenti configurazioni di funzionamento, con la possibilità di prevedere quali siano le soluzioni migliori da adottare.

In questo lavoro di tesi il modello è stato applicato su un impianto biometano reale, di proprietà di EGEA, costruito a Cella Dati (Cr). Dunque, sono state effettuate quattro simulazioni: la prima utilizza gli stessi substrati che caratterizzano la ricetta base fornita da EGEA, senza considerarne il deperimento, e con un obiettivo di produzione pari a 500 Nm<sup>3</sup>/h di biometano (simulazione RO). Nella seconda, viene considerato anche il fenomeno del deperimento (simulazione ROD). Negli ultimi due casi è previsto il trattamento del digestato e l'implementazione di un impianto di pirolisi lenta per la sua conversione in biochar, da utilizzarsi in AD al fine di stimarne i benefici metanigeni. La terza simulazione aggiunge alla dieta il biochar con una concentrazione all'interno del digestore di 5 g/L con l'obiettivo di produrre 500 Nm<sup>3</sup>/h di biometano (simulazione BC500). Infine, l'ultima simulazione utilizza anch'essa nella dieta il biochar con una concentrazione di 5 g/L e ha un target produttivo di 536.5 Nm<sup>3</sup>/h (simulazione BC536). Il deperimento è stato considerato anche per i casi BC500 e BC536. I quattro casi sono confrontati con i risultati ottenuti secondo il piano fornito da EGEA, che prevede l'utilizzo di una RB (Ricetta Base) composta da liquami bovini, letami bovini, pollina, triticale, sorgo zuccherino e pula di riso in grado di fornire 498 Nm<sup>3</sup>/h di biometano. Il periodo di simulazione considerato è il biennio 2017-2018, dove il valore di mercato dei substrati, del metano e dell'elettricità sono noti, tuttavia, si precisa che è possibile effettuare analisi sensitive analizzando diversi andamenti di mercato.

Nel caso RO è stato possibile ottenere un incremento nei ricavi netti del +3.85% rispetto all'utilizzo della RB fornita nel piano di EGEA dimostrando l'efficacia del modello, al

netto del contributo del deperimento. Nei rimanenti casi, il deperimento permette di valutare la degradazione della sostanza organica dei substrati stoccati ed il modello reagisce aumentando le quantità utilizzate nella ricetta evitando di causarne un eccessivo invecchiamento. Inoltre, in accordo con quello che si verifica nella realtà, l'utilizzo di un indice di deperimento mensile ha permesso di dare un peso maggiore al deperimento nei mesi estivi e minore nei mesi invernali. Conseguenza del deperimento è stata una riduzione dei ricavi nel caso ROD rispetto al piano di EGEA usando la RB, dove il deperimento viene trascurato. In aggiunta, le ricette restituite sono funzione del valore di mercato dei substrati. Nei casi ROD, BC500 e BC536, si assiste ad un aumento nell'utilizzo degli effluenti zootecnici, a fronte della loro convenienza (e per contrastarne l'eccessivo deperimento) ottenendo così un valore del rapporto C/N minore rispetto alla RB. I valori medi del rapporto C/N sono di 27.05 per il caso ROD, 26.14 nel caso BC500 e di 27.04 per il caso BC536 rispetto alla ricetta base che prevedeva un rapporto C/N di 28.05. Nei casi ROD e BC536 il rapporto C/N presenta valori minori nei mesi estivi e tale andamento è giustificato dalla percentuale maggiore di effluenti zootecnici nella matrice di alimentazione per contrastare l'aumento del deterioramento dato dall'indice di deperimento, mentre nel caso BC500 questo fenomeno non è evidente perché nelle vasche gli effluenti non sono accumulati. Invece, rispetto alle biomasse vegetali, i casi ROD e BC536 presentano un utilizzo del sorgo zuccherino prossimo a quello della RB mentre il triticale è soggetto ad un utilizzo maggiore, in particolare nei mesi di luglio-agosto-settembre 2017 e luglio 2018 a causa della riduzione del suo valore sul mercato. Contrariamente, nel caso BC500 l'utilizzo della pula di riso è dimezzato e il triticale mediamente ottiene una riduzione di 10 tonnellate giornaliere mentre il sorgo zuccherino si mantiene costante. Inoltre, la possibilità di includere l'effetto metanigeno del biochar in AD nei casi BC500 e BC536 ha dimostrato la possibilità di ottenere ricavi maggiori rispetto al caso ROD. Infatti, a parità di target produttivo, il biochar permette di ridurre la quantità di substrati in ingresso al digestore. Infatti, nel caso BC500, si assiste ad un minor utilizzo dei substrati riducendo i volumi da acquistare, mentre nel caso BC536 l'utilizzo dei substrati è analogo al caso ROD ma la produzione risulta di 36.5 Nm<sup>3</sup>/h superiore permettendo di ottenere un ricavo netto maggiore.

Rispetto alla RB, nel caso ROD, a causa dell'aumento dell'OLR (Organic Load Rate) per sopperire al deperimento, si ottiene il costo di spandimento maggiore. I casi BC500 e BC536, grazie alla conversione di parte del digestato in biochar, presentano i costi di spandimento minori. Tuttavia, per questi ultimi due è necessario l'acquisto di energia

elettrica per coprire il fabbisogno dei componenti elettrici di trattamento e conversione del digestato.

Analizzando i ricavi, durante il periodo 2017-2018, con la RB fornita da EGEE si otterrebbe un ricavo netto di 1.614.815 €, mentre il caso ROD subisce una diminuzione del -2.72% (1.570.951 €) attribuito essenzialmente all'introduzione del deperimento, nel caso BC500 si ottiene un aumento del +12.48% (1.816.408 €) e nel caso BC536 del +33.35% (2.153.430 €). Dai casi analizzati per l'impianto biometano di Cella Dati, si evince che il caso migliore è il BC536. Considerando il cospicuo aumento potenziale dei ricavi netti, risulterebbe vantaggioso equipaggiare l'impianto dei componenti necessari al trattamento del digestato per la produzione del biochar da utilizzare in AD.

Tuttavia, è necessario precisare che per ottenere dal modello risultati puntuali, è indispensabile che i parametri dei substrati e dei prodotti di pirolisi corrispondano il più possibile a quelli reali. Per rendere questo possibile è innanzitutto necessario effettuare studi dettagliati sul deperimento dei substrati, nei diversi mesi dell'anno e adottare nelle trincee una copertura ottimale, il corretto grado di avanzamento del fronte ed evitare infiltrazioni d'aria. Inoltre, è doveroso aggiornare le caratteristiche fisiche-chimiche per gli effluenti zootecnici in seguito a cambi di dieta dell'animale, della lettiera, etc. e delle biomasse vegetali ad ogni raccolto. In aggiunta, è fondamentale che i test BMP ricavati impiegando i prodotti di pirolisi in AD utilizzino lo stesso feedstock, la stessa pezzatura e composizione, la stessa tecnica di conversione, gli stessi substrati, etc. di quelli adoperati nell'impianto reale. Il modello, inoltre, ipotizza che nell'impianto la temperatura sia mantenuta costante, il grado di miscelamento della matrice di alimentazione con i substrati sia completa e che la resa metanigena cumulata dei substrati sia pari a quella fornita in letteratura. Per di più, per assicurare la stabilità del processo biologico, oltre al rapporto C/N, se la letteratura è nota, è possibile includere altri parametri come l'apporto di micronutrienti, dei rapporti C/P e C/K, l'imposizione di vincoli sulla concentrazione dei macronutrienti nella ricetta di alimentazione, sulla composizione del digestato, etc.

Per sviluppi futuri sarebbe auspicabile ampliare il numero delle variabili nella simulazione, includendo il rapporto C/P, il rapporto C/K, la concentrazione dei macronutrienti e micronutrienti, stimare l'ammoniaca liberata dal processo AD, etc. al fine di ottenere ricette migliori, ed applicare il modello ad impianti già funzionanti, così da apportare fattori correttivi ove necessario.



## Appendici

### Appendice 1

Nella presente appendice è riportato il processo di trattamento del digestato nell'impianto biometano di Cella Dati. Il digestato, all'uscita del digestore entra in un separatore a vite che lo dividerà in una frazione palabile e una frazione chiarificata. In seguito, la frazione chiarificata è soggetta ad un trattamento per la riduzione del contenuto di azoto tramite un sistema di abbattimento SBR.

Di seguito sono riportate tutte le equazioni:

- Uscita dal digestore:

$$OutputDigestoriSolido = (Quantità + AcquaReintegro + Ricircolo) \cdot ST_{tot} - Biogas \cdot \rho_{biogas}$$

$$OutputDigestoriLiquido = (Quantità + AcquaReintegro + Ricircolo) \cdot (1 - ST_{tot})$$

Il termine  $OutputDigestoriSolido$  esprime il contenuto massico dei solidi totali presenti nel digestato (cioè il contenuto totale di materiale solido), mentre  $OutputDigestoriLiquido$  si riferisce al contenuto di acqua.

- Uscita dal separatore a vite:

$$OutputSVDigestatoSolido = \left( OutputDigestoriLiquido - \left( \frac{OutputDigestoriSolido}{ST_{liq}} \right) \cdot (1 - ST_{liq}) \right) / \left( (1 - ST_{solido}) - \frac{ST_{solido}}{ST_{liq}} \cdot (1 - ST_{liq}) \right)$$

$$Spandimento_{solido} = OutputSVDigestatoSolido$$

Il contenuto di  $OutputSVDigestatoSolido$  indica la quantità massica della frazione palabile in uscita dal separatore a vite. Questo valore è funzione del contenuto di solidi totali desiderati nel digestato solido ( $ST_{solido}$ ) e del contenuto di solidi desiderati nella frazione chiarificata ( $ST_{liq}$ ).

Nel caso studiato si impone un  $ST_{solido} = 18\%$  e un  $ST_{liq} = 5.7\%$ .

- Entrata nel sistema di abbattimento dell'azoto SBR:

$$EntrataSBRsolido = OutputDigestoriSolido - OutputSVDigestatoSolido \cdot ST_{solido} - RicircoloPrimario \cdot ST_{liq}$$

$$EntrataSBRliquido = OutputDigestoriLiquido - OutputSVDigestatoSolido \cdot (1 - ST_{solido}) - RicircoloPrimario \cdot (1 - ST_{liq})$$

$$EntrataSBR = EntrataSBRsolido + EntrataSBRliquido$$

Per lavorare con i contenuti di  $ST_{solido}$  e di  $ST_{liq}$  impostati è necessario che all'ingresso del SBR entri la quantità massica espressa da  $EntrataSBR$ , ripartita in una componente palabile ( $EntrataSBRsolido$ ) e un chiarificata ( $EntrataSBRliquido$ ). Il termine  $RicircoloPrimario$  indica la quota giornaliera di frazione ricircolata nel digestore non sottoposta all'abbattimento dell'azoto. Nel caso esaminato è stato imposto un valore di  $RicircoloPrimario = 137 \text{ ton}$

- Uscita dal sistema di abbattimento dell'azoto SBR:

$$\text{Spandimento}_{\text{liquido}} = \text{EntrataSBR} - \text{RicircoloSecondario}$$

$$\text{Spandimento}_{\text{Azoto}} = \eta_{\text{sol}} \cdot \text{Spandimento}_{\text{solido}} + \eta_{\text{liq}} \cdot \text{Spandimento}_{\text{liquido}} - \text{AzotoPerDitteEsterne}$$

All'uscita del SBR il digestato è destinato agli stoccaggi in attesa di essere spanso sui terreni. Il termine  $\text{Spandimento}_{\text{liquido}}$  esprime la quantità liquida, mentre  $\text{Spandimento}_{\text{Azoto}}$  il contenuto di azoto totale all'interno dei digestati.

In aggiunta,  $\text{RicircoloSecondario}$  si riferisce alla quota di frazione chiarificata sottoposta all'abbattimento dell'azoto destinata al digestore. I termini  $\eta_{\text{sol}}$  e  $\eta_{\text{liq}}$  sono legati all'efficienza di rimozione dell'azoto da parte del sistema SBR riferita alla quantità di digestato trattato, invece  $\text{AzotoPerDitteEsterne}$  indica, se prevista, la componente di azoto ritirata da terze parti.

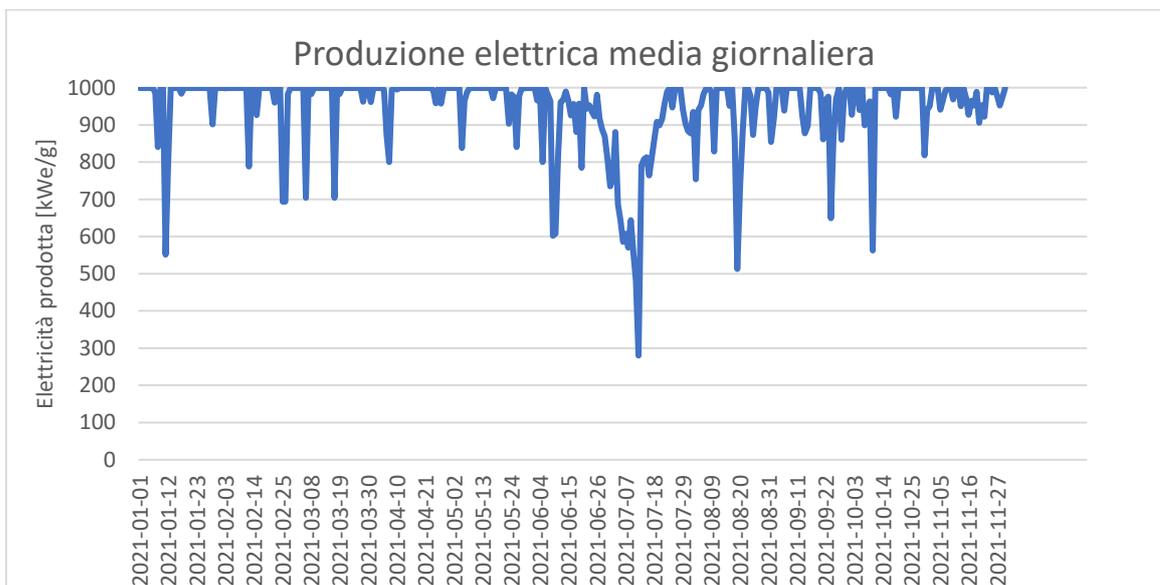
Sapendo che la quota di ricircolo giornaliera necessaria è di 200 ton si impone il termine  $\text{RicircoloSecondario} = 63 \text{ ton}$ . I rendimenti di rimozione sono invece presi dal datasheet del costruttore dell'impianto SBR e sono considerati pari a  $\eta_{\text{sol}} = 7.35 \frac{\text{kgN}}{\text{ton}}$  e  $\eta_{\text{liq}} = 1.15 \frac{\text{kgN}}{\text{ton}}$ . Infine, è previsto il ritiro da parte della Conages una quantità d'azoto pari al 40% di quella contenuta nella pollina impiegata nella ricetta di alimentazione.

## Allegati

### Allegato 1

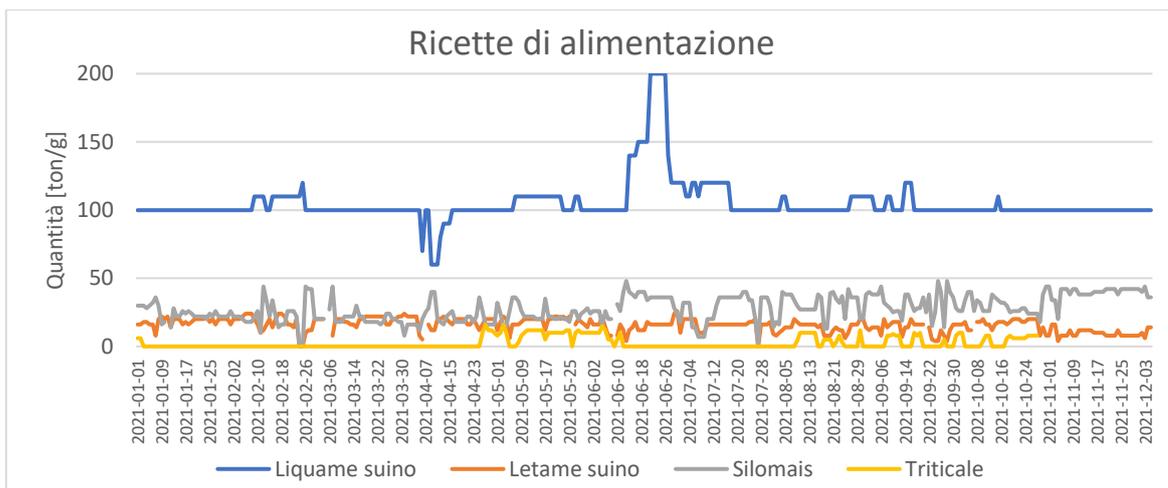
Nel seguente allegato è riportata la ricetta di alimentazione, l'energia elettrica generata dal cogeneratore a biogas e l'andamento del rapporto C/N per un impianto biogas installato a Vottignasco proprietà di EGEA dal 1° gennaio 2021 al 5 dicembre 2021.

I substrati che alimentano l'impianto sono liquame e letame suino, silomais e triticale. La produzione elettrica giornaliera è riportata in Figura 54, i cali di produzione sono legati a guasti, manutenzioni e ripristino della corretta attività biologica.



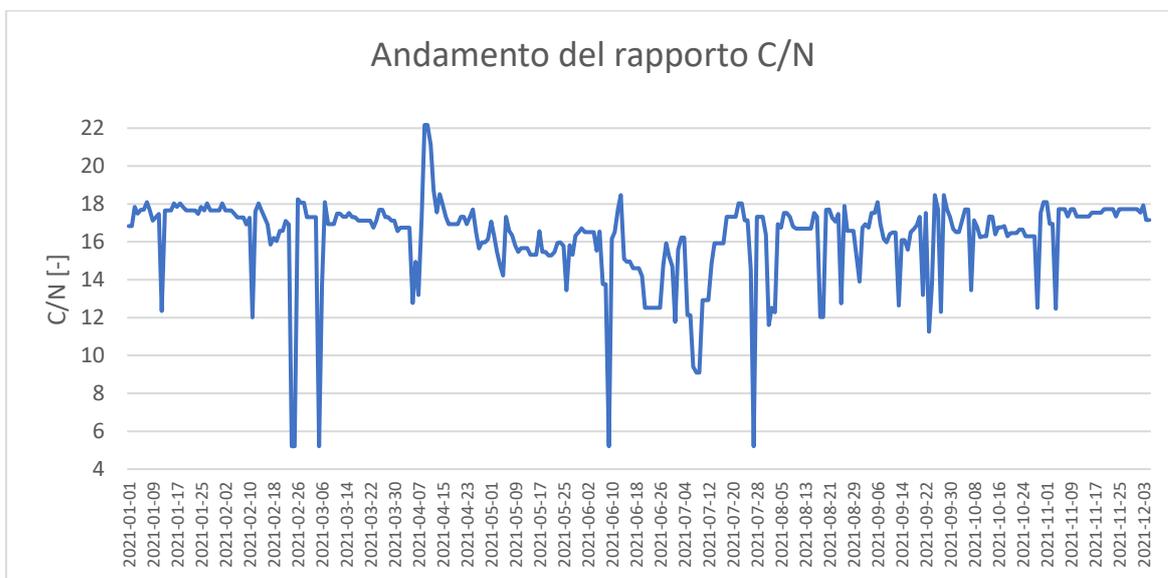
**Figura 54 – Produzione elettrica giornaliera media impianto biogas di Vottignasco.**

Le ricette di alimentazione dell'impianto sono mostrate in Figura 55. Si evidenzia che dal 14 giugno al 27 giugno la portata di liquami in ingresso ha subito un aumento fino ad essere raddoppiata a causa dell'acidosi che ha colpito il digestore.



**Figura 55 – Ricette di alimentazione giornaliere per l'impianto biogas di Vottignasco.**

Infine, in Figura 56 è rappresentato l'andamento del rapporto C/N riferito ai substrati che compongono la matrice di alimentazione. A causa dei guasti, della manutenzione e dei problemi di stabilità biologica, il rapporto C/N della matrice è soggetto a cambiamenti repentini.



**Figura 56 – Andamento del rapporto C/N delle matrici di alimentazione.**

## Bibliografia

- [1] Global Bioenergy Statistics 2020, World Bioenergy Association, 2020. Disponibile Online (14 Giugno 2022): <http://www.worldbioenergy.org/uploads/201210%20WBA%20GBS%202020.pdf>
- [2] EBA Statistical Report 2020, EBA, 2020.
- [3] Biometano: Mappa Impianti Italia e Europa, Assogasmetano. Disponibile Online (14 Giugno 2022): <https://www.assogasmetano.it/biometano-mappa-impianti-italia-e-europa/>
- [4] Direttiva (UE) 2018/2001 del Parlamento europeo e del Consiglio, dell'11 dicembre 2018, sulla promozione dell'uso dell'energia da fonti rinnovabili (Testo rilevante ai fini del SEE.), Gazzetta Ufficiale dell'Unione Europea, 2018. Disponibile Online (14 Giugno 2022): <http://data.europa.eu/eli/dir/2018/2001/oj/ita>.
- [5] L'energia in Europa: situazione attuale, EEA, 2017. Disponibile Online (14 Giugno 2022): <https://www.eea.europa.eu/signals/signals-2017/articles/12019energia-in-europa-situazione-attuale>
- [6] Giovanni Candolo, Biomasse vegetali: I possibili processi di conversione energetica, CRPA, 2005.
- [7] D.Lgs. 28/2011, Ministero della Transizione Ecologica, 2011.
- [8] Stefano Bozzetto, Marco Pezzaglia, Lorella Rossi, Considerazioni sul potenziale del "biogas fatto bene" italiano ottenuto dalla digestione anaerobica di matrici agricole, Consorzio Italiano Biogas, 2016.
- [9] Enhancing biomass production from marginal lands with perennial grasses, CORDIS. Disponibile Online (14 Giugno 2022): <https://cordis.europa.eu/article/id/92681-growing-grasses-on-the-margins-the-route-to-cost-effective-biomass-crops/it>
- [10] Marco Mancini, Marino Berton, Luca D'Apote, Donato Rotundo, Roberta Papili, Luigi Pari, Sandro Liberatori, Stefano D'Andrea, Enrico Cini, Lucia Recchia, Marco Acerbi, Matteo Monni, Roberto Guidotti, Caratteristiche Tecniche Delle Biomasse E Dei Biocombustibili. ENAMA, 2011.
- [11] Sammy Sadaka, Donald M. Johnson, Biomass Combustion, University of Arkansas System, 2011.

- [12] Gebreegzabher Tesfaldet, Adetoyese Olajire Oyedun, e Chi Wai Hui. «Optimum Biomass Drying for Combustion – A Modeling Approach». *Energy* 53 (maggio 2013): 67–73. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2013.03.004>.
- [13] Jenkins B. M., L. L. Baxter, T. R. Miles Jr, T. R. Miles. «Combustion Properties of Biomass», *Fuel Processing Technology* 54, pp. 17-46, 1998.
- [13] Materiale corso ‘Polygeneration and advanced energy systems’, Prof. A. Lanzini, Polito, 2020.
- [13] Prabir Basu, Chapter 5 - Pyrolysis, Editor(s): Prabir Basu, Biomass Gasification, Pyrolysis and Torrefaction (Third Edition), Academic Press, 2018, Pages 155-187, ISBN 9780128129920.
- [14] A.V. Bridgwater\*, P. Carson and M. Coulson A comparison of fast and slow pyrolysis liquids from mallee *Int. J. Global Energy Issues*, Vol. 27, No. 2, 2007.
- [15] D. Kazawadi, J. Ntalikwa, G. Kombe, “A Review of Intermediate Pyrolysis as a Technology of Biomass Conversion for Coproduction of Biooil and Adsorption Biochar”, Hindawi, 2021.
- [16] S.-H. Jung and J.-S. Kim, “Production of biochars by intermediate pyrolysis and activated carbons from oak by three activation methods using CO<sub>2</sub>,” *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 107, pp. 116–122, 2014.
- [17] A. Ahmed, M. S. Abu Bakar, A. K. Azad, R. S. Sukri, and N. Phusunti, “Intermediate pyrolysis of *Acacia cincinnata* and *Acacia holosericea* species for bio-oil and biochar production,” *Energy Conversion and Management*, vol. 176, pp. 393–408, 2018.
- [18] M. Buffi, A. M. Rizzo, L. Pari, and D. Chiaramonti, “Intermediate pyrolysis campaign to assess products yield and quality varying biomass particles size, temperatures and composition,” *International Journal of Oil, Gas and Coal Technology*, vol. 17, no. 3, pp. 355–373, 2018.
- [19] G.-G. Choi, S.-J. Oh, and J.-S. Kim, “Intermediate pyrolysis of scrap tires in a fixed bed reactor and activation of the pyrolysis char using CO<sub>2</sub>: characteristics of pyrolysis products and activated char,” in *Proceedings of the 7th International Symposium on Feedstock Recycling of Polymeric Materials*, New Delhi, India, October 2013.

- [20] I. N. Zaini, N. Sophonrat, K. Sjoblom, and W. Yang, "Creating values from biomass pyrolysis in Sweden: Coproduction of H<sub>2</sub>, biocarbon and bio-oil," *Processes*, vol. 9, no. 3, p. 415, 2021.
- [21] Bridgwater AV, Czernik S, Piskorz J. An overview of fast pyrolysis. *Progress in Thermochemical Biomass Conversion*. 2001;2:977-997.
- [22] Chowdhury Zaira Zaman and Kaushik Pal and Wageeh A. Yehye and Suresh Sagadevan and Syed Tawab Shah and Ganiyu Abimbola Adebisi and Emy Marliana and Rahman Fajjur Rafique and Rafie Bin Johan, "A Sustainable Way to Generate Energy from Waste", *IntechOpen*, pp. 15, 2017.
- [23] A. Molino, S. Chianese, D. Musmarra, "Biomass gasification technology: The state of the art overview", *Journal of Energy Chemistry*, vol. 25, pp. 10-25, 2016.
- [24] Fermentazione alcolica, Wikipedia. Disponibile Online (14 Giugno 2022): [https://it.wikipedia.org/wiki/Fermentazione\\_alcolica](https://it.wikipedia.org/wiki/Fermentazione_alcolica)
- [25] Il processo di fermentazione e distillazione, e le caratteristiche dell'alcol che ne deriva, Nextville. Disponibile Online (14 Giugno 2022): [https://www.nextville.it/Bioetanolo/634/Cose\\_e\\_come\\_siottiene](https://www.nextville.it/Bioetanolo/634/Cose_e_come_siottiene)
- [26] Bioetanolo, Wikipedia. Disponibile Online (14 Giugno 2022): <https://it.wikipedia.org/wiki/Bioetanolo>
- [27] Materiale del corso "Energy Economics", Prof. D. Chiaramonti, Polito, 2020.
- [28] F. Micheli, K. Gallucci, P.U. Foscolo, "Dal Biogas Al Biometano Sistemi PSA", Università degli Studi dell'Aquila, 2012.
- [29] F. Cecchi, P. Battistoni, P. Pavan, D. Bolzonella, L. Innocenti, "Digestione anaerobica della frazione organica dei rifiuti solidi: aspetti fondamentali, progettuali, gestionali, di impatto ambientale ed integrazione con la depurazione delle acque reflue", APAT, pp. 2-6, 2005.
- [30] Materiale del corso "Polygeneration And Advanced Energy Systems", Prof. M. Santarelli, Polito, 2020.
- [31] Madigou C, L<sup>^</sup>e Cao K-A, Bureau C, Maz'eas L, D'ejean S, Chapleur O. Ecological consequences of abrupt temperature changes in anaerobic digesters. *Chem Eng J* 2019;361:266–77. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.12.003>.

- [32] Hupfauf S, Plattner P, Wagner AO, Kaufmann R, Insam H, Podmirseg SM. Temperature shapes the microbiota in anaerobic digestion and drives efficiency to a maximum at 45 °C. *Bioresour Technol* 2018;269:309–18. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.08.106>.
- [33] Wang S, Ruan Y, Zhou W, Li Z, Wu J, Liu D. Net energy analysis of small-scale biogas self-supply anaerobic digestion system operated at psychrophilic to thermophilic conditions. *J Clean Prod*
- [34] Adani Fabrizio, Schievano Andrea, D’Imporzano Giuliana, I fattori che rendono ottimale la razione per il digestore, *L’Informatore Agrario*, 2008.
- [35] IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book"). Compiled by A. D. McNaught and A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, Oxford (1997). Online version (2019-) created by S. J. Chalk. ISBN 0-9678550-9-8. <https://doi.org/10.1351/goldbook>.
- [36] Chemical Oxygen Demand, Connectdress. Available Online: <https://www.connectendress.it/cod-chemical-oxygen-demand> (al 28-04-2022).
- [37] Akrotos, Christos S., Athanasia G. Tekerlekopoulou, Ioanna A. Vasiliadou, e Dimitrios V. Vayenas. «Chapter 8 - Cocomposting of Olive Mill Waste for the Production of Soil Amendments». In *Olive Mill Waste*, a cura di Charis M. Galanakis, 161–82. Academic Press, 2017. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-805314-0.00008-X>.
- [38] Cerón-Vivas, A., K. T. Cáceres, A. Rincón, Á A. Cajigas, A. Cerón-Vivas, K. T. Cáceres, A. Rincón, e Á A. Cajigas. «Influence of PH and the C/N Ratio on the Biogas Production of Wastewater». *Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia*, n. 92 (settembre 2019): 70–79. <https://doi.org/10.17533/udea.redin.20190627>.
- [39] E. Kwietniewska and J. Tys, “Process characteristics, inhibition factors and methane yields of anaerobic digestion process, with particular focus on microalgal biomass fermentation,” *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, vol. 34, June 2014. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.03.041>.
- [40] Kayhanian, M., e D. Rich. «Pilot-Scale High Solids Thermophilic Anaerobic Digestion of Municipal Solid Waste with an Emphasis on Nutrient Requirements». *Biomass and Bioenergy (United Kingdom)*, 1995. [https://scholar.google.com/scholar\\_lookup?title=Pilot-](https://scholar.google.com/scholar_lookup?title=Pilot-)

[scale+high+solids+thermophilic+anaerobic+digestion+of+municipal+solid+waste+with+an+emphasis+on+nutrient+requirements&author=Kayhanian%2C+M.&publication\\_year=1995](#).

[41] Peu, Pascal, Sylvie Picard, Arnaud Diara, Romain Girault, Fabrice Béline, Gilbert Bridoux, e Patrick Dabert. «Prediction of Hydrogen Sulphide Production during Anaerobic Digestion of Organic Substrates». *Bioresource Technology* 121 (ottobre 2012): 419–24. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.06.112>.

[42] Fabbri Claudio, Mirco Garuti, I microelementi sono vitali per la digestione anaerobica, L'Informatore Agrario, 2015.

[43] Grangeiro, Luana Cardoso, Sâmilla Gabriella Coêlho de Almeida, Bruna Sampaio de Mello, Lucas Tadeu Fuess, Arnaldo Sarti, e Kelly J. Dussán. «Chapter 7 - New Trends in Biogas Production and Utilization». In *Sustainable Bioenergy*, a cura di Mahendra Rai e Avinash P. Ingle, 199–223. Elsevier, 2019. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-817654-2.00007-1>.

[44] Pirozzi, Francesco, e Antonio Panico. «Digerire anaerobicamente la frazione organica dei rifiuti», 2012, pp. 47-60.

[45] Liu, Shan, Leipeng Cao, Fuqing Xu, Liangcheng Yang, Yebo Li, e Okopi Solomon Inalegwu. «Chapter Five - Integration of Algae Cultivation to Anaerobic Digestion for Biofuel and Bioenergy Production». In *Advances in Bioenergy*, a cura di Yebo Li e Wenguang Zhou, 6:199–300. Elsevier, 2021. <https://doi.org/10.1016/bs.aibe.2021.06.002>.

[46] C. Rossi, I. Bientinesi, “Linee guida per realizzare impianti per la produzione di biogas/biometano “fatti bene”, ISAAC, 2016.

[5.2] Guido Bezzi, Riccardo Geffer Wondrich, Lorella Rossi, Teresa Borgonovo, Fabrizio Sibilla, Lorenzo Maggioni, Marco Pezzaglia, Elisa Codazzi, Francesca Dall'Ozzo, “BIOGAS INFORMA N. 22”, CIB, pp.20-21, 2017.

[48] Reflui Zootecnici, Wikipedia. Disponibile Online: [https://it.wikipedia.org/wiki/Reflui\\_zootecnici](https://it.wikipedia.org/wiki/Reflui_zootecnici)

[49] A. Cannas, A. S. Atzori, “Allevamento zootecnico e ambiente: impatto ambientale e sostenibilità dell'allevamento ovicaprino”, Associazione Regionale Allevatori Della Sardegna, 2013.

- [50] E. Di Cistofaro, “Focus sulle emissioni da agricoltura e allevamento”, ISPRA, 2020.
- [51] D.M. 06-07-2012, Ministero dello Sviluppo Economico, 2012.
- [52] D.M. 06-07-2012, GSE. Disponibile Online (14 Giugno 2022): <https://www.gse.it/servizi-per-te/fonti-rinnovabili/fer-elettriche/incentivi-dm-06-07-2012>.
- [53] D. Interm. 05-12-2013, Ministero dello Sviluppo Economico, 2013.
- [54] D.M. 23-06-2016, Ministero dello Sviluppo Economico, 2016.
- [55] Legge n. 145/2018 (art. 1, comma 954), 2018.
- [56] Energie Rinnovabili, Europarl. Disponibile Online (14 Giugno 2022): [https://www.europarl.europa.eu/ftu/pdf/it/FTU\\_2.4.9.pdf](https://www.europarl.europa.eu/ftu/pdf/it/FTU_2.4.9.pdf)
- [57] Emanuele Del Buono, Procedure operative in applicazione del DM 2/3/2018, GSE, 2018.
- [58] Il Digestato – Quale Valore Aggiunto?, Bioelectric Italia. Disponibile Online (14 Giugno 2022): <https://www.bioelectricitalia.it/il-digestato-quale-valore-aggiunto/>
- [59] Impianto Di Produzione Di Biometano E Suo Utilizzo A Fini Energetici - Cascina Alfeo Sn – 26040 Cella Dati (Cr), EGEA, 2021.
- [60] Compost, Wikipedia. Disponibile Online (14 Giugno 2022): <https://it.wikipedia.org/wiki/Compost>
- [61] Compostaggio: cos'è e come si fa, Passione In Verde. Disponibile Online (14 Giugno 2022): <https://passioneinverde.edagricole.it/compostaggio-cose-e-come-si-fa/>
- [62] La Direttiva Nitrati, AgriLegal. Disponibile Online (14 Giugno 2022): <http://www.agrilegal.it/approfondimenti/la-direttiva-nitrati>
- [63] M. Chiappero , O. Norouzi , M. Hu , F. Demichelis , F. Berruti , F. Di Maria, O. Mašek, S. Fiore, “Review of biochar role as additive in anaerobic digestion processes”. Renewable and Sustainable Energy Reviews 131 (ottobre 2020): 110037. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.110037>.
- [64] «Utilizzo Del Biochar per La Riduzione Delle Emissioni Climalteranti Ed Ammoniacali in Suinicoltura -Char Rimedio», s.d., 6.
- [65] Woolf, D., Amonette, J. E., Street-Perrott, F. A., Lehmann, J. & Joseph, S.

- Sustainable biochar to mitigate global climate change. *Nat. Commun.* 1, 56 (2010).
- [66] Zheng, H. et al. Characteristics and nutrient values of biochars produced from giant reed at different temperatures. *Bioresour. Technol.* 130, 463–471 (2013).
- [67] Chan, K., Van Zwieten, L., Meszaros, I., Downie, A. & Joseph, S. Using poultry litter biochars as soil amendments. *Soil Res.* 46, 437–444 (2008).
- [68] Lehmann, J. et al. Biochar effects on soil biota: A review. *Soil Biol. Biochem.* 43, 1812–1836 (2011).
- [69] Zhao, Weixin, Haizhou Yang, Shufei He, Qingliang Zhao, e Liangliang Wei. «A Review of Biochar in Anaerobic Digestion to Improve Biogas Production: Performances, Mechanisms and Economic Assessments». *Bioresource Technology* 341 (dicembre 2021): 125797. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.125797>.
- [70] Weber, Kathrin, e Peter Quicker. «Properties of Biochar». *Fuel* 217 (aprile 2018): 240–61. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.12.054>.
- [71] Pulido-Novicio L, Hata T, Kurimoto Y, Doi S, Ishidara S, Imamura Y. Absorption capacities and related characteristics of wood charcoal carbonized using a onestep or two-step process. *Japan Wood Res Soc* 2001;47:48–57.
- [72] Assis MR. Mechanical and physical properties of eucalyptus charcoal from pyrolysis under different conditions 2016:153.
- [73] Wang Y, Hu Y, Zhao X, Wang S, Xing G. Comparisons of biochar properties from wood material and crop residues at different temperatures and residence times. *Energy Fuels* 2013;27:5890–9.
- [74] Long J, Song H, Jun X, Sheng S, Lun-Shi S, Kai X, et al. Release characteristics of alkali and alkaline earth metallic species during biomass pyrolysis and steam gasification process. *Bioresour Technol* 2012;116:278–84. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2012.03.051>.
- [75] Brewer CE, Chuang VJ, Masiello CA, Gonnermann H, Gao X, Dugan B, et al. New approaches to measuring biochar density and porosity. *Biomass Bioenergy* 2014;66:176–85. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biombioe.2014.03.059>.
- [76] Fu P, Hu S, Xiang J, Sun L, Su S, Wang J. Evaluation of the porous structure development of chars from pyrolysis of rice straw: effects of pyrolysis temperature and heating rate. *J Anal Appl Pyrolysis* 2012;98:177–83. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jaap.2012.08.005>.

- [77] Water holding capacity. *Encycl. Soil Sci.*, Dordrecht: Springer, Netherlands; 2002, pp. 822–822. doi:10.1007/978-1-4020-3995-9\_627.
- [78] Kumar M, Verma BB, Gupta RC. Mechanical properties of acacia and eucalyptus wood chars. *Energy Sources* 2010;21:675–85. <http://dx.doi.org/10.1080/00908319950014425>.
- [79] Noumi ES, Blin J, Rousset P. Optimization of Quality of Charcoal for Steelmaking using Statistical Analysis Approach. 5th Int Conf Eng Waste Biomass Valoris 2014: pp. 1–14. doi:10.13140/2.1.4748.9285.
- [80] Nishiyama K, Hata T, Ishihara S. Mechanism and clarification of electrical conduction through wood charcoal. *NII-Electron Libr Serv* 1995:34–6.
- [81] Wang SY, Hung CP. Electromagnetic shielding efficiency of the electric field of charcoal from six wood species. *J Wood Sci* 2003;49:450–4. <http://dx.doi.org/10.1007/s10086-002-0506-6>.
- [82] Chung DDL. Materials for electromagnetic interference shielding. *J Mater Eng Perform* 2000;9:350–4. <http://dx.doi.org/10.1016/j.actaastro.2011.06.004>.
- [83] Khushnood RA, Ahmad S, Savi P, Tulliani JM, Giorcelli M, Ferro GA. Improvement in electromagnetic interference shielding effectiveness of cement composites using carbonaceous nano/micro inerts. *Constr Build Mater* 2015;85:208–16. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.03.069>.
- [84] Conti R, Rombolà AG, Modelli A, Torri C, Fabbri D. Evaluation of the thermal and environmental stability of switchgrass biochars by Py–GC–MS. *J Anal Appl Pyrolysis* 2014;110:239–47. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jaap.2014.09.010>.
- [85] Rutherford DW, Wershaw RL, Cox LG. Changes in Composition and Porosity Occurring During the Thermal Degradation of Wood and Wood Components. *Sci Investig Rep* 2004;88. 2004-5292.
- [86] Liang B, Lehmann J, Solomon D, Kinyangi J, Grossman J, O’Neill B, et al. Black carbon increases cation exchange capacity in soils. *Soil Sci Soc Am J* 2006;70:1719–30. <http://dx.doi.org/10.2136/sssaj2005.0383>.

- [87] Zhang, Mingyuan, e Lihua Zang. «A Review of Interspecies Electron Transfer in Anaerobic Digestion». *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science* 310, n. 4 (1 agosto 2019): 042026. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/310/4/042026>.
- [88] Bazzechi Pietro. «Use Of Tailor-Made Biochar In Anaerobic Digestion: Energy, Technical And Economic Analysis», s.d., 131.
- [89] Rotaru A E, Shrestha P M, Liu F, et al. A new model for electron flow during anaerobic digestion: direct interspecies electron transfer to Methanosaeta for the reduction of carbon dioxide to methane[J]. *Energy & Environmental Science*, 7.
- [90] Rotaru A E, Shrestha P M, Liu F, et al. Direct Interspecies Electron Transfer between *Geobacter metallireducens* and *Methanosarcina barkeri*[J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 2014, 80(15):4599-4605.
- [91] Summers Z M, Fogarty H E, Leang C, et al. Direct Exchange of Electrons Within Aggregates of an Evolved Syntrophic Coculture of Anaerobic Bacteria[J]. *Science*, 2010, 330(6009):1413-1415.
- [92] Wang, C., Liu, Y., Gao, X., Chen, H., Xu, X., Zhu, L., 2018a. Role of biochar in the granulation of anaerobic sludge and improvement of electron transfer characteristics. *Bioresource Technol.* 268, 28–35.
- [93] Sanchez-Monedero, M.A., Cayuela, M.L., Roig, A., Jindo, K., Mondini, C., Bolan, N., 2018. Role of biochar as an additive in organic waste composting. *Bioresource Technol.* 247, 1155–1164.
- [94] Ambaye, T.G., Rene, E.R., Nizami, A., Dupont, C., Vaccari, M., van Hullebusch, E.D., 2021. Beneficial role of biochar addition on the anaerobic digestion of food waste: A systematic and critical review of the operational parameters and mechanisms. *J. Environ. Manage.* 290, 112537.
- [95] Lü, F., Luo, C., Shao, L., He, P., 2016. Biochar alleviates combined stress of ammonium and acids by firstly enriching Methanosaeta and then Methanosarcina. *Water Res.* 90, 34–43.
- [96] Li, S., Harris, S., Anandhi, A., Chen, G., 2019. Predicting biochar properties and functions based on feedstock and pyrolysis temperature: A review and data syntheses. *J. Clean. Prod.* 215, 890–902.

- [97] Fidel, R.B., Laird, D.A., Thompson, M.L., Lawrinenko, M., 2017. Characterization and quantification of biochar alkalinity. *Chemosphere* 167, 367–373.
- [98] Nzediegwu, C., Arshad, M., Ulah, A., Naeth, M.A., Chang, S.X., 2021. Fuel, thermal and surface properties of microwave-pyrolyzed biochars depend on feedstock type and pyrolysis temperature. *Bioresource Technol.* 320, 124282.
- [99] Ma, H., Hu, Y., Kobayashi, T., Xu, K., 2020. The role of rice husk biochar addition in anaerobic digestion for sweet sorghum under high loading condition. *Biotechnology Reports* 27, e00515.
- [100] Ghosh, P., Shah, G., Chandra, R., Sahota, S., Kumar, H., Vijay, V.K., Thakur, I.S., 2019. Assessment of methane emissions and energy recovery potential from the municipal solid waste landfills of Delhi. India. *Bioresource Technol.* 272, 611–615.
- [101] Kapoor, R., Ghosh, P., Tyagi, B., Vijay, V.K., Vijay, V., Thakur, I.S., Kamyab, H., Nguyen, D.D., Kumar, A., 2020. Advances in biogas valorization and utilization systems: A comprehensive review. *J. Clean. Prod.* 273, 123052.
- [102] Wang, H., Larson, R.A., Runge, T., 2019a. Impacts to hydrogen sulfide concentrations in biogas when poplar wood chips, steam treated wood chips, and biochar are added to manure-based anaerobic digestion systems. *Bioresource Technology Reports* 7, 100232.
- [103] Sahota, S., Vijay, V.K., Subbarao, P.M.V., Chandra, R., Ghosh, P., Shah, G., Kapoor, R., Vijay, V., Koutu, V., Thakur, I.S., 2018. Characterization of leaf waste based biochar for cost effective hydrogen sulphide removal from biogas. *Bioresource Technol.* 250, 635–641.
- [104] Hübner, T., and Mumme, J. (2015). Integration of pyrolysis and anaerobic digestion – Use of aqueous liquor from digestate pyrolysis for biogas production. *Bioresour. Technol.* 183, 86–92. <https://doi/10.1016/j.biortech.2015.02.037>
- [105] Silva, Raquel V.S., Vinícius B. Pereira, Karen T. Stelzer, Tamyres A. Almeida, Gilberto A. Romeiro, e Débora A. Azevedo. «Comprehensive Study of the Liquid Products from Slow Pyrolysis of Crambe Seeds: Bio-Oil and Organic Compounds of the Aqueous Phase». *Biomass and Bioenergy* 123 (aprile 2019): 78–88. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2019.02.014>.

- [106] Park, E. S., Kang, B. S., and Kim, J. S. (2008). Recovery of oils with high caloric value and low contaminant content by pyrolysis of digested and dried sewage sludge containing polymer flocculants. *Energy Fuels* 22, 1335–1340. doi: 10.1021/ef700586d.
- [107] Seyedi, Saba, Kaushik Venkiteshwaran, e Daniel Zitomer. «Toxicity of Various Pyrolysis Liquids From Biosolids on Methane Production Yield». *Frontiers in Energy Research* 7 (2019). <https://www.frontiersin.org/article/10.3389/fenrg.2019.00005>.
- [108] Hübner, T., and Mumme, J. (2015). Integration of pyrolysis and anaerobic digestion – Use of aqueous liquor from digestate pyrolysis for biogas production. *Bioresour. Technol.* 183, 86–92. doi: 10.1016/j.biortech.2015.02.037.
- [109] Seyedi, Saba, Kaushik Venkiteshwaran, e Daniel Zitomer. «Toxicity of Various Pyrolysis Liquids From Biosolids on Methane Production Yield». *Frontiers in Energy Research* 7 (2019). <https://www.frontiersin.org/article/10.3389/fenrg.2019.00005>.
- [110] Franchi, O., Rosenkranz, F., and Chamy, R. (2018). Key microbial populations involved in anaerobic degradation of phenol and p-cresol using different inocula. *Electron. J. Biotechnol.* 35, 33–38. doi: 10.1016/j.ejbt.2018.08.002
- [111] Edwards, E. A., and Grbic-Galic, D. (1994). Anaerobic degradation of toluene and o-xylene by a methanogenic consortium. *Appl. Environ. Microbiol.* 60, 313–322.
- [112] Torri, C., and Fabbri, D. (2014). Biochar enables anaerobic digestion of aqueous phase from intermediate pyrolysis of biomass. *Bioresour. Technol.* 172, 335–341. doi: 10.1016/j.biortech.2014.09.021.
- [113] Opuscolo C.R.P.A. 6.23 - N. 5/2011
- [114] Valleggi Lorenzo, “Anaerobic co-digestion of aqueous slow pyrolysis liquid”, Università degli studi di Firenze, 2019.
- [115] Cartellino, Barozzi. Disponibile Online (14 Giugno 2022): <https://www.barozzi.net/cartellino.htm>
- [116] Metodo Kjeldahl, Wikipedia. Disponibile Online (14 Giugno 2022): [https://it.wikipedia.org/wiki/Metodo\\_Kjeldahl](https://it.wikipedia.org/wiki/Metodo_Kjeldahl)
- [117] Borreani, Giorgio, Thiago Fernandes Bernardes, e Ernesto Tabacco. «Aerobic Deterioration Influences the Fermentative, Microbiological and Nutritional Quality of Maize and Sorghum Silages on Farm in High Quality Milk and Cheese Production

Chains». *Revista Brasileira de Zootecnia* 37 (luglio 2008): 68–77.

<https://doi.org/10.1590/S1516-35982008001300009>.

[118] Bailoni L. (2021) Appunti dalle Lezioni di "Nutrizione e Alimentazione Animale", Corso di Laurea in Scienze e Tecnologie Animali, Università di Padova. Disponibile Online (09 Giugno 2022): [https://elearning.unipd.it/scuolaamv/pluginfile.php/49566/mod\\_folder/content/0/alimentazione5\\_INSILATI.pdf](https://elearning.unipd.it/scuolaamv/pluginfile.php/49566/mod_folder/content/0/alimentazione5_INSILATI.pdf)

[119] G. Matteo Crovetto, «La tecnica dell’insilamento», Università degli Studi di Milano, 2020.

[120] La Conservazione Dei Foraggi, Zooassets. Disponibile Online (14 Giugno 2022): <https://www.zooassets.it/la-conservazione-dei-foraggi/>

[121] Michela Alfieri, Carlotta Balconi, Rita Redaelli, Paola Battilani, Paolo Galletti, “MAIS: Come produrre trinciato di qualità”, crea (Consiglio per la ricerca in agricoltura e l’analisi dell’economia agraria), 2019.

[122] Bill Mahanna, “Attenzioni nel desilamento della trincea”, Ruminantia, 2019.

[123] Borreani G., Tabacco E., Gallo A., Masoero F. Stroppa A, “Gestire gli insilati aziendali di mais per la filiera del grana padano DOP”, Consorzio Tutela Grana Padano, 2015. Disponibile Online (14 Giugno 2022): <https://www.granapadano.it/assets/pdf/VADEMECUMINSILATI.pdf>

[124] Lorella Rossi, “Il Digestato: Caratteristiche e norme per l’uso agronomico”, CRPA, 2010.

[125] C. Fabbri, P. Mantovi, S. Piccinini, F. Verzellesi, “Separazione solido-liquido per gestire l’azoto e produrre energia”, L’informatore Agrario S.r.l., 2012.

[126] IEA (2021), Methane Tracker 2021, IEA, Paris. Disponibile Online (14 Giugno 2022): <https://www.iea.org/reports/methane-tracker-2021>

[127] Listino prezzi pula di riso, Borsa Merci di Mantova. Disponibile Online (14 Giugno 2022): [http://www.borsamerici.mn.it/listino/ss\\_mens.jsp?l=100&list=87&prod=156&sid=null&nocache=1633078509343](http://www.borsamerici.mn.it/listino/ss_mens.jsp?l=100&list=87&prod=156&sid=null&nocache=1633078509343)

- [128] Bernhard Drog, Werner Fuchs, Teodorita Al Seadi, Michael Madsen, Bernd Linke, “Nutrient Recovery by Biogas Digestate Processing”, IEA BIOENERGY, 2015.
- [129] Peter Mundy, Bent Madsen, “The development of centrifugal separation technology for tailings”, Alfa Laval, 2009.
- [130] James G. Speight, «Chapter Three - Industrial Inorganic Chemistry». In *Environmental Inorganic Chemistry for Engineers*, a cura di James G. Speight, 111–69. Butterworth-Heinemann, 2017. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-849891-0.00003-5>.
- [131] Materiale del Corso "Macchine e impianti per le industrie alimentari", Prof. Ing. Biagio Bianchi, Università degli Studi di Bari Aldo Moro, A.A. 2019/2020. Disponibile Online (14 Giugno 2022): <https://www.unisalento.it/documents/20152/3212612/25+Centrifughe+asse+orizzontale.pdf/ce01d3c0-8fdc-c56b-518d-3e77fd0297c4?version=1.0&download=true>
- [132] Cement Rotary Kiln, Shanghai Lipu Heavy Industry Co. Disponibile Online (14 Giugno 2022): <https://www.everychina.com/p-z52e9024-107047338-energy-saving-rotary-kiln-for-cement-production-line-200-t-d-cement-kiln.html>
- [133] Samarasekara, Lakma & Coorey, Ramal. (2011). Thermal capacity as a function of moisture content of Sri Lankan wood species: Wheatstone bridge method. Proceedings of the Technical Sessions, Institute of Physics, Sri Lanka. 27. 9-16.
- [134] Bulmau, Cora & Dinu, R. & Marculescu, C. & Badea, Adrian & Apostol, Tiberiu. (2008). Two-phase pyrolysis modelling of wooden waste. WIT Transactions on Ecology and the Environment. 109. 31-38. <https://doi.org/10.2495/WM080041>.
- [135] Björnsson, Lovisa, Malin Pettersson, Pål Börjesson, Peter Ottosson, e Christer Gustavsson. «Integrating Bio-Oil Production from Wood Fuels to an Existing Heat and Power Plant - Evaluation of Energy and Greenhouse Gas Performance in a Swedish Case Study». *Sustainable Energy Technologies and Assessments* 48 (1 dicembre 2021): 101648. <https://doi.org/10.1016/j.seta.2021.101648>.
- [136] Andamento del prezzo del gas naturale per un consumatore domestico tipo in regime di tutela, ARERA. Disponibile Online (18 Maggio 2022): <https://www.arera.it/it/dati/gp27new.htm>

[137] Andamento del prezzo dell'energia elettrica per il consumatore domestico tipo in maggior tutela, ARERA. Disponibile Online (18 Maggio 2022): <https://www.arera.it/it/dati/eep35.htm>