

**POLITECNICO DI TORINO**

Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali

**Corso di Laurea Magistrale in  
Ingegneria Chimica e dei Processi Sostenibili**

Tesi di Laurea Magistrale

**Processi di digestione anaerobica e pirolisi di digestati della  
Frazione Organica dei Rifiuti Solidi Urbani (FORSU)**



**Relatore:**

Prof. Deorsola Fabio Alessandro

**Correlatore:**

Ing. Demichelis Francesca

**Candidato**

Francesco Portararo 278531

A.A. 2022/2023



## Abstract

A causa della crescente urbanizzazione e della conseguente generazione di rifiuti, con impatti negativi sull'ambiente e sulla salute pubblica, la gestione dei rifiuti solidi urbani (RSU) è diventata negli anni una delle principali preoccupazioni globali.

La definizione di frazione organica dei rifiuti solidi urbani (FORSU) varia tanto a livello nazionale quanto regionale: ad esempio negli Stati Uniti la FORSU è considerata l'insieme di cibo, carta e rifiuti da giardino, invece, nell'Unione Europea è definita come l'insieme dei rifiuti provenienti dai parchi, giardini e cucine. Per cui la produzione, e in particolare la composizione, della FORSU dipende dalla regione geografica, numero di abitanti, dalla loro condizione sociale derivante dalle attività economiche predominanti e, infine, dalle abitudini alimentari regionali. Attualmente la principale minaccia ambientale rappresentata dai rifiuti organici e altri rifiuti biodegradabili è la produzione di metano dovuta alla decomposizione incontrollata dei rifiuti.

Oggi, le principali opzioni per la gestione dei rifiuti organici sono il compostaggio e la digestione anaerobica. Il compostaggio (processo aerobio) risulta tecnicamente e ambientalmente vantaggioso, ma economicamente poco profittevole, poiché la composizione dei rifiuti organici influenza in modo significativo la qualità del prodotto finale (il compost, un ammendante organico), le emissioni gassose e la gestione delle impurità non biodegradabili. La letteratura scientifica indica che la digestione anaerobica offre migliori prestazioni ambientali ed economiche.

In un'ottica di Economia Circolare, il presente lavoro di tesi si pone come obiettivo lo studio di un sistema di bioraffineria sequenziale costituita da una prima fase di digestione anaerobica della FORSU pretrattata e una seconda e successiva fase di pirolisi lenta del digestato disidratato per produrre biochar da applicare come ammendante una volta verificata l'idoneità al Regolamento Delegato (UE) 2021/2088. Lo studio ha previsto una combinazione di attività sperimentali alla scala laboratorio e di progettazione per implementare il processo alla scala industriale.

La prima fase del sistema di bioraffineria è sviluppata considerando i dati provenienti da un lavoro sperimentale pregresso di digestione della FORSU pretrattata fisicamente mediante idro-cavitazione dinamica (1 h a 25 °C con il ROTOCAV hydrodynamic cavitator della E\_PIC Srl, Mongrado, Italia) ed enzimaticamente mediante enzima UltraPract® P2 (1 mL ogni 100 g di solidi totali per 2 h a 35 °C).

La sezione relativa al processo di pirolisi è stata realizzata con l'obiettivo di valorizzare il digestato derivante dalla sezione di raccolta del digestato e convertirlo principalmente in biochar per applicazioni agricole come ammendante ed energia sotto forma di pyro-gas e bio-olio. La progettazione di tale sezione è sviluppata a partire dai dati ottenuti durante l'attività sperimentale di pirolisi riportati in questo lavoro di tesi in cui, tramite parametri come temperatura operativa (500-600 °C) e velocità di riscaldamento (5-15 °C/min), le

migliori condizioni di esercizio sono state individuate per i tre digestati testati (digestato tal quale, digestato da idro-cavitazione dinamica e digestato da trattamento enzimatico UPP2).

Il processo di pirolisi è stato condotto sperimentalmente nel laboratorio Blu-NOX del Dipartimento di Scienza Applicata e Tecnologia (DISAT) del Politecnico di Torino. Il reattore di pirolisi è un reattore a letto fisso i cui prodotti sono poi analizzati dal punto di vista quali-quantitativo tramite l'utilizzo delle opportune apparecchiature.

Il target usato per la progettazione della filiera considera un'alimentazione giornaliera di FORSU trattata di 105 t, calcolata a partire dalla quantità annuale di 35,000 t/anno trattata nello stabilimento di riferimento (San Carlo Srl) con un'operatività di 8000 h/anno.

Per concludere, è stata svolta un'analisi economica per identificare le configurazioni di bioraffineria sequenziale comprendenti digestione anaerobica e pirolisi più convenienti economicamente. In particolare, le filiere processanti la FORSU pretrattata fisicamente mediante idro-cavitazione dinamica presentano valori positivi di NPV (Net Present Value) al termine della vita d'impianto ipotizzata a 20 anni.

## Indice

|  |           |
|--|-----------|
| <b>Capitolo 1</b> .....  | <b>1</b>  |
| 1 Introduzione .....   | 1         |
| <b>Capitolo 2</b> .....  | <b>7</b>  |
| 2.1 La digestione anaerobica.....  | 7         |
| 2.2 La pirolisi.....   | 10        |
| <b>Capitolo 3</b> .....  | <b>13</b> |
| 3 Materiali e metodi.....  | 13        |
| 3.1 Descrizione processi studiati nella tesi.....  | 13        |
| 3.2 Descrizione biomassa utilizzata .....  | 14        |
| 3.3 Pre-trattamenti eseguiti: idro-cavitazione dinamica e trattamento enzimatico con UPP2..... | 14        |
| 3.3.1 Idro-cavitazione dinamica .....  | 15        |
| 3.3.2 Pretrattamento enzimatico .....  | 16        |
| 3.4 Digestione anaerobica: condizioni operative .....  | 16        |
| 3.5 Pirolisi .....   | 17        |
| 3.5.1 Biomassa alimentata .....  | 17        |
| 3.5.2 Reattore di pirolisi .....   | 17        |
| 3.5.3 Analisi per la caratterizzazione di biochar.....   | 19        |
| 3.5.4 TGA .....  | 20        |
| 3.5.5 pH-metro .....   | 21        |
| 3.5.6 Spettroscopia: FTIR.....   | 22        |
| 3.5.7 Bomba calorimetrica .....  | 23        |
| 3.5.8 Analisi BET .....  | 25        |
| 3.5.9 Analisi per la caratterizzazione di bio-olio.....  | 26        |
| 3.5.10 Rotovapor .....   | 27        |
| 3.5.11 GC-MS.....  | 28        |
| 3.5.12 Analisi per la caratterizzazione di pirogas .....                                       | 29        |

|   |           |
|---|-----------|
| 3.6 Progettazione .....                                       | 30        |
| 3.6.1 Sezione di digestione anaerobica .....                  | 31        |
| 3.6.2 Parti afferenti alla digestione anaerobica .....        | 33        |
| 3.6.2.1 Serbatoi della sezione di digestione anaerobica ..... | 33        |
| 3.6.2.2 Cavitatore idrodinamico .....                         | 34        |
| 3.6.2.3 Reattore di digestione anaerobica .....               | 35        |
| 3.6.3 Parti afferenti alla pirolisi .....                     | 35        |
| 3.6.3.1 Centrifuga .....                                      | 35        |
| 3.6.3.2 Serbatoi della sezione di pirolisi .....              | 36        |
| 3.6.3.3 Pirolizzatore .....                                   | 36        |
| 3.7 Analisi economica .....                                   | 36        |
| 3.7.1 Stima del capitale d'investimento .....                 | 36        |
| 3.7.2 Net Present Value .....                                 | 37        |
| <b>Capitolo 4 .....</b>                                       | <b>39</b> |
| 4 Risultati .....   | 39        |
| 4.1 Caratterizzazione biomasse .....                          | 39        |
| 4.1.1 Composizione elementare delle biomasse .....            | 39        |
| 4.1.2 pH delle biomasse .....                                 | 40        |
| 4.1.3 Analisi termogravimetrica delle biomasse .....          | 40        |
| 4.2 Pirolisi digestati tal quale e pretrattati .....          | 42        |
| 4.2.1 Rese dei prodotti .....                                 | 42        |
| 4.2.2 Resa del biochar .....                                  | 42        |
| 4.2.3 Composizione elementare del biochar .....               | 43        |
| 4.2.4 pH del biochar .....                                    | 45        |
| 4.2.5 Potere calorifico superiore del biochar .....           | 45        |
| 4.2.6 L'area superficiale specifica del biochar .....         | 46        |
| 4.2.7 Resa del pirogas .....                                  | 47        |
| 4.2.8 Composizione del pirogas .....                          | 48        |

|   |           |
|---|-----------|
| 4.2.9 Potere calorifico superiore (HHV) del pirogas .....   | 49        |
| 4.2.10 Resa del bio-olio .....                              | 50        |
| 4.2.11 Potere calorifico superiore del bio-olio .....       | 51        |
| 4.3 Progettazione d'impianto .....                          | 51        |
| 4.3.1 DA di FORSU pretrattata enzimaticamente.....          | 51        |
| 4.3.2 PY digestato enzimatico a 500 °C, 5 °C/min .....      | 53        |
| 4.3.3 PY digestato enzimatico a 500 °C, 15 °C/min .....     | 53        |
| 4.3.4 PY digestato enzimatico a 600 °C, 5 °C/min .....      | 54        |
| 4.3.5 PY digestato enzimatico a 600 °C, 15 °C/min .....     | 55        |
| 4.3.6 DA FORSU idro-cavitata .....                          | 55        |
| 4.3.7 PY digestato idro-cavitato a 500 °C, 5 °C/min .....   | 56        |
| 4.3.8 PY digestato idro-cavitato a 500 °C, 15 °C/min .....  | 57        |
| 4.3.9 PY digestato idro-cavitato a 600 °C, 5 °C/min .....   | 58        |
| 4.3.10 PY digestato idro-cavitato a 600 °C, 15 °C/min ..... | 58        |
| 4.3.11 Confronto energetico .....                           | 59        |
| 4.4 Analisi economica .....                                 | 61        |
| <b>Capitolo 5 .....</b>                                     | <b>65</b> |
| 5. Conclusioni .....  | 65        |
| <b>Bibliografia e sitografia .....</b>                      | <b>67</b> |

## Indice delle figure

|   |    |
|---|----|
| Figura 1 - Consumo energetico mondiale (fonte: U.S. Energy Information Administration, International Energy Outlook 2011 (IEO2011)).....              | 1  |
| Figura 2 - Composizione (%) del cibo sprecato a livello domestico in diverse regioni del mondo (fonte: Braguglia et al., 2018).....                   | 3  |
| Figura 3 - Produzione di biometano in Europa dal 2011 (fonte: European Biogas Association 2022).....  | 4  |
| Figura 4 - Produzione di biogas negli stati europei, in 2020 (fonte: EUROSTAT).....   | 4  |
| Figura 5 - Produzione di biometano negli stati europei, in 2018 (fonte: REGATRACE 2020).....  | 5  |
| Figura 6 - Processo e reazioni della digestione anaerobica (fonte Morales-Polo et al., 2018).....   | 7  |
| Figura 7 - Diverse tecniche di pretrattamento della FORSU (fonte: Kumar et al., 2020).....  | 10 |
| Figura 8 - Descrizione dello schema di bioraffineria sequenziale.....   | 13 |
| Figura 9 - Formazione e collasso delle cavità nella cavitazione idrodinamica in funzione della pressione (fonte A.P. Bhat and P.R. Gogate, 2021)..... | 15 |
| Figura 10 - Reattore Biostat Sartorius® A.....  | 16 |
| Figura 11 - Impianto di pirolisi.....   | 18 |
| Figura 12 - Scambiatore dell'impianto di pirolisi.....  | 19 |
| Figura 13 - TGA/SDTA851.....  | 20 |
| Figura 14 - PC 80+ DHS.....   | 21 |
| Figura 15 - TENSOR 27 (FTIR).....   | 22 |
| Figura 16 - Bomba di Mahler.....  | 23 |
| Figura 17 - Coperchio a vite.....   | 24 |
| Figura 18 - Micromeritics Tristar II.....   | 25 |
| Figura 19 - Filtrazione meccanica per adsorbimento.....   | 27 |
| Figura 20 - Rotovapor Laborota 4000.....  | 27 |
| Figura 21 - Gas cromatografo con rilevatore massa 5975C Series GC/MSD System.....   | 28 |
| Figura 22 - Gas cromatografo per il gas.....  | 29 |
| Figura 23 - Sezione di digestione anaerobica.....   | 32 |
| Figura 24 - Composizione elementare dei tre digestati provenienti da digestione anaerobica.....   | 39 |
| Figura 25 - pH dei tre digestati provenienti da digestione anaerobica.....  | 40 |
| Figura 26 - Analisi termogravimetrica del digestato cavitato a 5 °C/min.....  | 41 |
| Figura 27 - Analisi termogravimetrica del digestato cavitato a 10 °C/min.....   | 41 |
| Figura 28 - Analisi termogravimetrica del digestato cavitato a 15 °C/min.....   | 41 |
| Figura 29 - Rese dei prodotti nelle prove di pirolisi.....  | 42 |
| Figura 30 - Rese dei digestati in biochar delle prove di pirolisi.....  | 43 |
| Figura 31 - Composizione elementare del biochar da digestato tal quale nelle prove di pirolisi.....   | 44 |
| Figura 32 - Composizione elementare del biochar da digestato idro-cavitato nelle prove di pirolisi.....   | 44 |
| Figura 33 - Composizione elementare del biochar da digestato enzimatico nelle prove di pirolisi.....  | 44 |
| Figura 34 - pH dei biochar ottenuti nelle prove di pirolisi.....  | 45 |
| Figura 35 - Potere calorifico superiore dei biochar ottenuti nelle prove di pirolisi.....   | 46 |
| Figura 36 - Area superficiale specifica dei biochar ottenuti nelle prove di pirolisi.....   | 46 |
| Figura 37 - Dimensione dei pori dei biochar ottenuti nelle prove di pirolisi.....   | 47 |
| Figura 38 - Rese dei digestati in pirogas delle prove di pirolisi.....  | 48 |
| Figura 39 - Composizione del pirogas delle prove di pirolisi.....   | 49 |
| Figura 40 - Potere calorifico superiore del pirogas delle prove di pirolisi.....  | 50 |
| Figura 41 - Rese dei digestati in bio-olio delle prove di pirolisi.....   | 50 |
| Figura 42 - Potere calorifico superiore del bio-olio delle prove di pirolisi.....   | 51 |
| Figura 43 - Produzioni energetiche specifiche dei diversi scenari di digestione e pirolisi.....   | 59 |
| Figura 44 - Consumi specifici nei due scenari.....  | 60 |

|  |    |
|--|----|
| Figura 45 - Impatti energetici percentuali delle unità nel caso di FORSU cavitata idro-dinamicamente ..... | 60 |
| Figura 46 - Impatti energetici percentuali delle unità nel caso di FORSU pretrattata enzimaticamente ..... | 60 |
| Figura 47 - Costi d'investimento iniziale (CAPEX) dei diversi scenari d'impianto.....                      | 61 |
| Figura 48 - Costi di ammortamento dei diversi scenari d'impianto .....                                     | 62 |
| Figura 49 - Costi di fabbricazione dei diversi scenari d'impianto .....                                    | 62 |

## Indice delle tabelle

|  |    |
|--|----|
| Tabella 1 - Caratteristiche della FORSU .....  | 14 |
| Tabella 2 - Caratteristiche dell'innocuo (CAS) .....   | 14 |
| Tabella 3 - Scenario 1.....  | 31 |
| Tabella 4 - Scenario 2.....  | 31 |
| Tabella 5 - Scenario 3.....  | 32 |
| Tabella 6 - Scenario 4.....  | 32 |
| Tabella 7 - Risultati dimensionamento della sezione di digestione della FORSU pretrattata enzimaticamente .....                      | 52 |
| Tabella 8 - Risultati dimensionamento della sezione di co-digestione della FORSU pretrattata enzimaticamente .....                   | 53 |
| Tabella 9 - Risultati dimensionamento della sezione di pirolisi a 500 °C, 5 °C/min del digestato pretrattata enzimaticamente .....   | 53 |
| Tabella 10 - Risultati dimensionamento della sezione di pirolisi a 500 °C, 15 °C/min del digestato pretrattata enzimaticamente ..... | 54 |
| Tabella 11 - Risultati dimensionamento della sezione di pirolisi a 600 °C, 5 °C/min del digestato pretrattata enzimaticamente .....  | 55 |
| Tabella 12 - Risultati dimensionamento della sezione di pirolisi a 600 °C, 15 °C/min del digestato pretrattata enzimaticamente ..... | 55 |
| Tabella 13 - Risultati dimensionamento della sezione di digestione della FORSU pretrattata con cavitazione idro-dinamica.....        | 56 |
| Tabella 14 - Risultati dimensionamento della sezione di co-digestione della FORSU pretrattata con cavitazione idro-dinamica .....    | 56 |
| Tabella 15 - Risultati dimensionamento della sezione di pirolisi a 500 °C, 5 °C/min del digestato pretrattata con cavitazione .....  | 57 |
| Tabella 16 - Risultati dimensionamento della sezione di pirolisi a 500 °C, 15 °C/min del digestato pretrattata con cavitazione ..... | 58 |
| Tabella 17 - Risultati dimensionamento della sezione di pirolisi a 600 °C, 5 °C/min del digestato pretrattata con cavitazione .....  | 58 |
| Tabella 18 - Risultati dimensionamento della sezione di pirolisi a 600 °C, 15 °C/min del digestato pretrattata con cavitazione ..... | 59 |
| Tabella 19 - Valori di riferimento in letteratura .....  | 61 |
| Tabella 20 - Valori di Net Present Value dei diversi scenari d'impianto .....  | 63 |



# Capitolo 1

## Introduzione

A partire dagli anni '90 l'essere umano ha iniziato a prendere consapevolezza degli effetti che le proprie azioni hanno sull'ambiente e, di conseguenza, sul quotidiano vivere. In particolare, solo nel 1992 a Rio de Janeiro, (Brasile) si è svolta la prima COP (Conference of Parties), conosciuta informalmente anche come Summit della Terra, alla quale parteciparono i Paesi che hanno poi ratificato la Convenzione Quadro delle Nazioni Unite sui Cambiamenti Climatici (United Nations Framework Convention on Climate Change, UNFCCC) nello stesso evento (Dipartimento delle politiche europee, EuroAcronimi). Il trattato punta alla diminuzione delle emissioni dei gas ad effetto serra, alla base dell'ipotesi ormai acclarata del riscaldamento globale, evidenziando intenti e sforzi da attuare senza imporre limiti per le emissioni ma prevedendo la stipula di protocolli che avrebbero poi posto limiti obbligatori alle emissioni: un esempio se non il principale è il protocollo di Kyoto. Da subito la discussione si fece accesa generando la divisione tra i paesi industrializzati (maggiori responsabili delle emissioni negli anni) e i paesi in via di sviluppo, anche se oggi alcuni degli stessi sono diventati i maggiori responsabili delle emissioni (Perrone, Lifegate, 2017). Di fatti, il principale apporto del consumo mondiale di energia viene dai paesi in via di sviluppo, come l'India e la Cina che utilizzano in gran parte combustibili fossili: secondo l'Energy Outlook 2011 (IEO2011) rilasciato dall'U.S. Energy Information Administration (EIA), entro il 2035 la crescita economica porterà Cina ed India a più che raddoppiare la loro domanda energetica combinata, in particolare l'IEO2011 prevede che insieme consumeranno il 31% dell'energia mondiale nel 2035 rispetto al 21% del 2008 (Fig. 1).

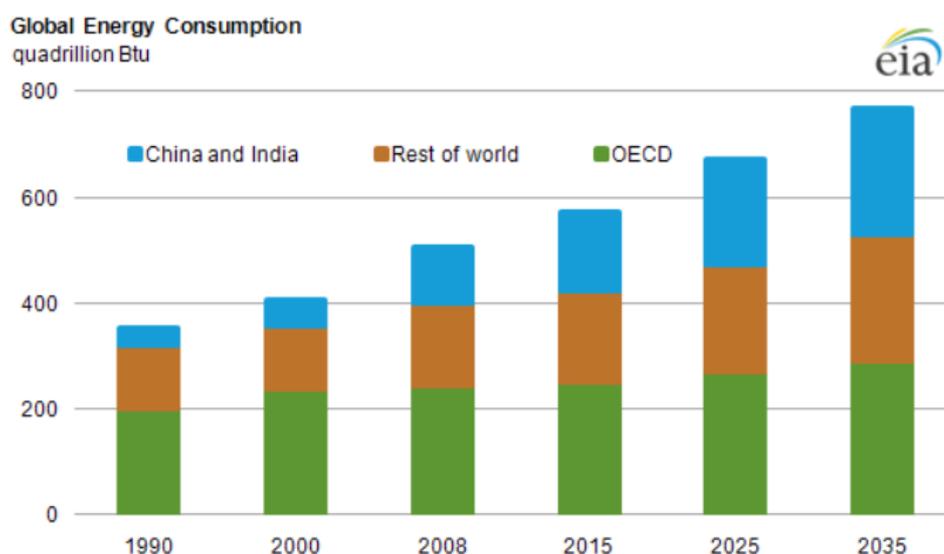


Figura 1-Consumo energetico mondiale (fonte: U.S. Energy Information Administration, International Energy Outlook 2011 (IEO2011))

Inoltre, secondo le stime dell'International Energy Agency, il consumo di energia primaria ha raggiunto le 13371 milioni di tonnellate equivalenti di petrolio nel 2012, con un tasso di crescita del + 52.3 % rispetto i

precedenti venti anni. L'uso eccessivo di combustibili fossili ha, di fatti, accelerato l'esaurimento delle risorse globali non rinnovabili e il cambiamento climatico (Zhen et al., 2015).

In questo contesto, la neutralizzazione del carbonio, ovvero il bilancio tra carbonio emesso ed assorbito dall'atmosfera, risulta una via fondamentale per raggiungere l'obiettivo di una strategia di sviluppo sostenibile globale. La promozione della tecnologia di digestione anaerobica a basso costo sta diventando sempre più presente nelle attività a basse emissioni di carbonio tant'è che il biogas proveniente da digestione anaerobica è oggi una parte significativa dell'energia rinnovabile nel mondo (Le Chen et al., 2023). È un processo che può essere applicato a una vasta gamma di materie prime, tra cui acque reflue industriali e comunali oppure rifiuti agricoli, comunali e dell'industria alimentare e residui vegetali (J. Ward et al., 2007).

A causa della crescente urbanizzazione e della conseguente generazione di rifiuti, con impatti negativi sull'ambiente e sulla salute pubblica, la gestione dei rifiuti solidi urbani (RSU) è diventata negli anni una delle principali preoccupazioni globali. Allo stato attuale, i livelli di produzione di RSU si attestano a circa 1.3 miliardi di tonnellate l'anno (1.2 kg / pro capite al giorno) e si prevede che aumenteranno a 2.2 miliardi di tonnellate l'anno entro il 2025 (Tyagi et al., 2018). È inevitabile il confronto tra i paesi dell'OCSE (Organizzazione per la Cooperazione e lo Sviluppo Economico) che producono circa 572 milioni di tonnellate di RSU l'anno (con una media di 2.2 kg / pro capite giorno) e l'Africa subsahariana che ne produce solo 62 milioni di tonnellate l'anno (con una media di 0.65 kg/pro capite giorno), mentre in Asia orientale e regione del Pacifico se ne producono circa 270 milioni di tonnellate l'anno (con una media di 0.95 kg / pro capite giorno) e la Cina contribuisce da sola per il 70 % wt sul totale (What a waste, Hoornweg and Bhada-Tata, 2012). La definizione di frazione organica dei rifiuti solidi urbani (FORSU) varia tanto a livello nazionale quanto regionale: negli Stati Uniti la FORSU è considerato l'insieme di cibo, carta e rifiuti da giardino, nell'Unione Europea l'insieme dei rifiuti provenienti dai parchi, giardini e cucine. Per cui la produzione, ed in particolare la composizione, della FORSU dipende dalla regione geografica, numero di abitanti, dalla loro condizione sociale derivante dalle attività economiche predominanti e, infine, dalle abitudini alimentari regionali (Campuzano et al., 2016). In particolare, la composizione del cibo sprecato a livello domestico e di servizio alimentare, come mense e ristoranti, varia da regione a regione: come mostrato in Fig. 2, in Europa il cibo sprecato è costituito al 40 % wt da frutta e ortaggi, per il 33 % da pane e pasta, per il 17 % wt da prodotti lattiero-caseari e per il 9 % wt da residui di carne e pesce, mentre in Asia, in particolare Giappone, Cina e Corea del Sud, il cibo sprecato è costituito al 56 % wt da frutta e verdura, 34 % wt riso e noodles e solo una frazione del 10 % comprende residui di pesce, carne e prodotti lattiero-caseari.

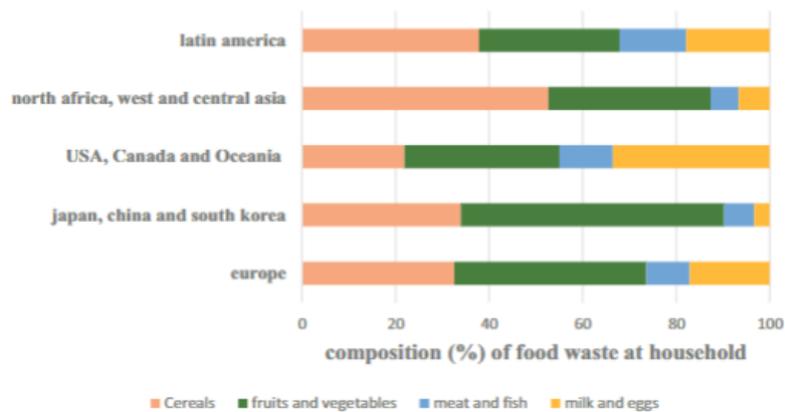


Figura 2-Composizione (%) del cibo sprecato a livello domestico in diverse regioni del mondo (fonte: Braguglia et al., 2018)

Gli sprechi alimentari, infatti, costano all'economia globale circa 990 miliardi di dollari l'anno, e consumano circa un quarto di tutta l'acqua utilizzata per scopi agricoli, inoltre è responsabile di circa l'8 % delle emissioni globali di gas serra generati dall'uomo, contribuendo così alla perdita di biodiversità (Braguglia et al., 2018).

Attualmente la principale minaccia ambientale rappresentata dai rifiuti organici e altri rifiuti biodegradabili è la produzione di metano dagli stessi rifiuti che si decompongono nelle discariche: nel 1995 rappresentavano circa il 3 % delle emissioni totali di gas serra (fonte di emissione non controllate). Con la direttiva sulle discariche (1999/31/CE) è stato imposto l'obbligo agli stati membri di ridurre entro il 2016 (per alcuni paesi entro il 2020) la quantità di rifiuti urbani biodegradabili in discarica al 35 % rispetto ai livelli del 1995 (Commissione Europea, rifiuti biodegradabili, 2018).

Oggi, le principali opzioni tecniche per la gestione dei rifiuti biodegradabili sono il compostaggio e la digestione anaerobica. Il compostaggio è un processo aerobio che porta alla formazione di una frazione solida stabilizzata chiamata compost: un ammendante di natura organica in grado di modificare e migliorare le proprietà chimiche, fisiche, meccaniche e biologiche di un terreno traendo vantaggi dal punto di vista ambientale e della coltivazione (Di Ciaula et al., 2015). In particolare, il compostaggio risulta poco attuabile poiché la composizione dei rifiuti organici influenza in modo significativo la qualità del prodotto finale (il compost, un ammendante organico), le emissioni gassose e la gestione delle impurità non biodegradabili (Cerdeira et al., 2018).

La letteratura scientifica indica che il processo anaerobio, la digestione anaerobica appunto, offre migliori prestazioni ambientali ed economiche tra le varie opzioni di gestione dei rifiuti organici (Panigrahi et al., 2019). Secondo l'European Biogas Association (EBA) nel 2020 in Europa ci sono circa 20.000 impianti che producono biogas e circa 1.000 di loro sono state migliorate e inviano il biometano direttamente nella rete del gas naturale. Nell'ultimo decennio la produzione di biogas nell'Unione Europea è aumentata grazie alla

promozione di politiche in materia di energie rinnovabili. In Fig. 3 è raffigurato lo sviluppo della produzione di biometano.

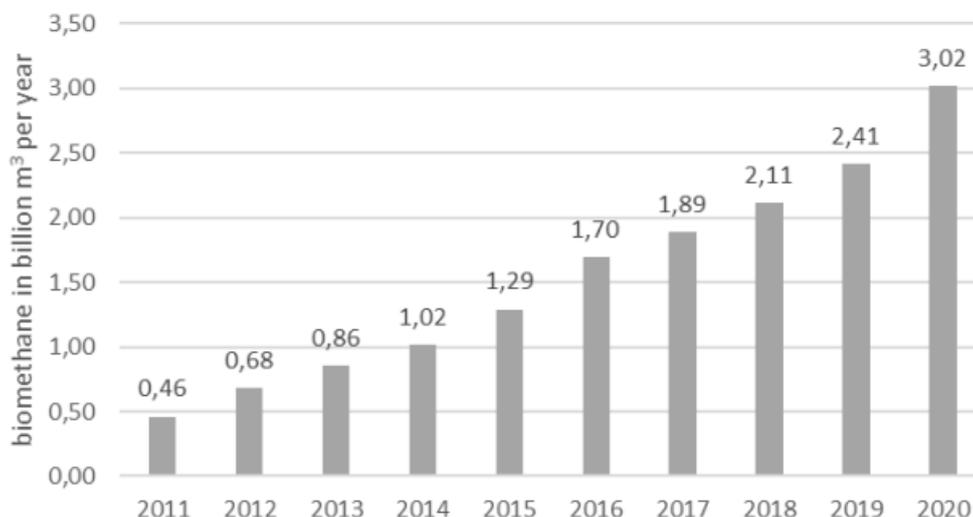


Figura 3-Produzione di biometano in Europa dal 2011 (fonte: European Biogas Association 2022)

A differenza della crescita continua della produzione di biometano, l'incremento di biogas non è aumentato di molto tra il 2015 e il 2019 e un forte aumento è stato riscontrato solo nel 2020.

A livello nazionale, il più grande produttore di biogas e biometano in Europa è la Germania, come mostrato in Fig. 4 e Fig. 5. Segue il Regno Unito al secondo posto. Italia e Francia sono i successivi maggiori produttori di biogas ma non sono così in alto in termini di produzione di biometano. Stesso discorso vale per Repubblica Ceca, Polonia, Belgio e Spagna che si attestano come grandi produttori di biogas a fronte di una produzione minima di biometano. Discorso opposto per Paesi Bassi, Danimarca e Svezia: qui circa il 60 % del biogas prodotto viene convertito in biometano.

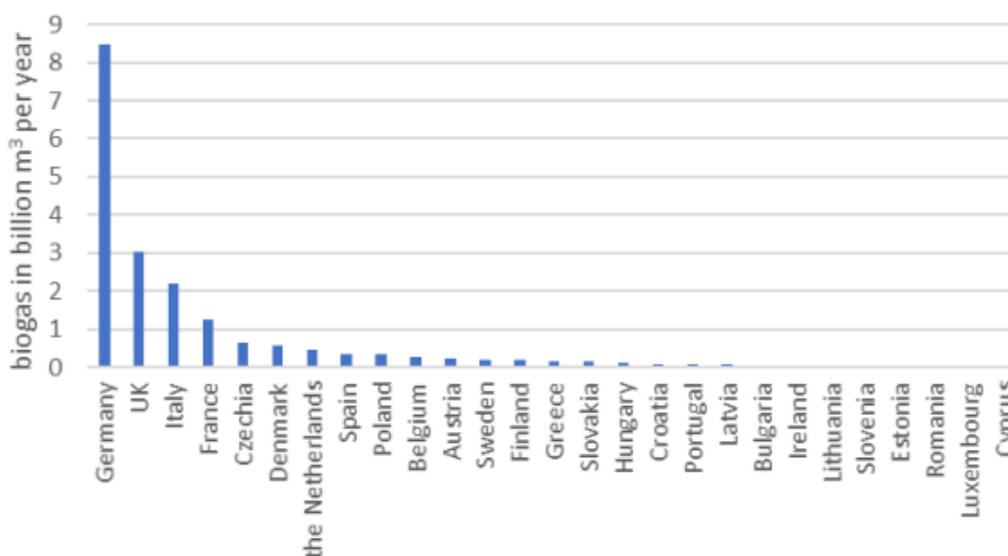


Figura 4-Produzione di biogas negli stati europei, in 2020 (fonte: EUROSTAT)

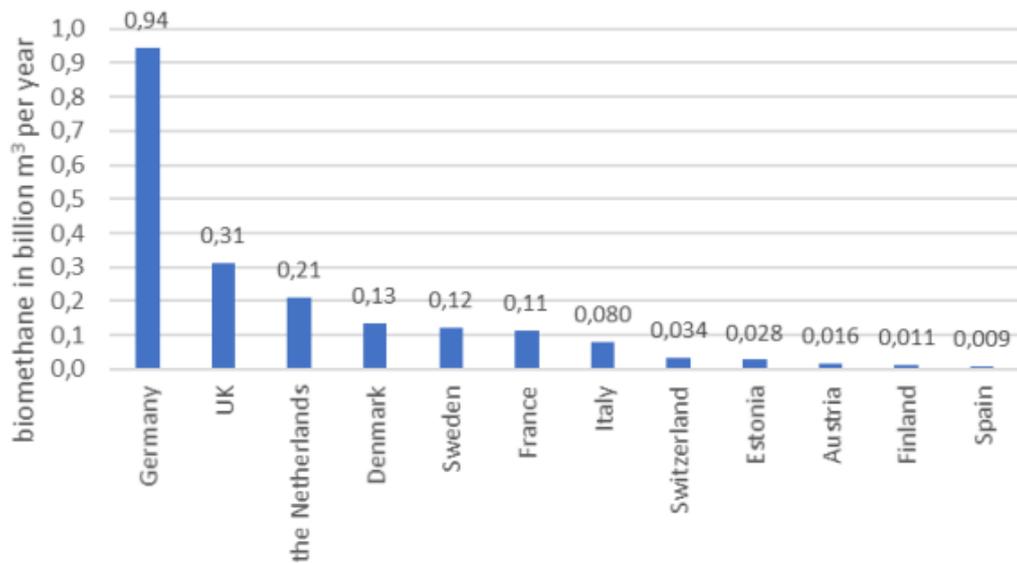


Figura 5-Produzione di biometano negli stati europei, in 2018 (fonte: REGATRACE 2020)

Il presente lavoro di tesi si pone come obiettivo il trattamento della frazione organica dei rifiuti solidi urbani (FORSU) attraverso la progettazione, con conseguente studio di fattibilità tecnica ed economica, di un sistema di bioraffineria sequenziale di digestione anaerobica e pirolisi del digestato. L'approccio è sia di natura tecnica sia di natura sperimentale in quanto prove di laboratorio sono state svolte al fine di utilizzare i risultati ottenuti, e riportati in questo lavoro, per la progettazione della parte di impianto dedicata alla pirolisi lenta. La novità di questo elaborato risiede proprio nella valorizzazione del digestato attraverso un processo termochimico di degradazione che porta alla generazione di prodotti (gas, liquido e solido) dal valore aggiunto.



## Capitolo 2

### 2.1. La digestione anaerobica

La digestione anaerobica è un processo bio-chimico che si sviluppa in ambiente privo di ossigeno in cui il carbonio organico viene convertito, mediante successive ossidazioni e riduzioni, al suo stato più ossidato in forma di anidride carbonica ( $\text{CO}_2$ ) e al suo stato più ridotto in forma di metano ( $\text{CH}_4$ ). Infatti, i principali prodotti di questo processo sono  $\text{CO}_2$  e il  $\text{CH}_4$ , in quantità minori troviamo anche azoto, idrogeno, ammoniaca e acido solfidrico (meno dell'1 % del volume totale di gas). Questa miscela di prodotti gassosi viene definita biogas (Angelidaki et al., 2011).

L'interesse per questo processo è dovuto fondamentalmente ai seguenti motivi:

- Si ottiene un alto grado di riduzione e stabilizzazione della materia organica con un leggero aumento della biomassa batterica, rispetto al processo aerobico.
- La produzione di biogas, ovvero di un vettore energetico che può essere utilizzato per generare diverse forme di energia (termica ed elettrica) o essere trasformato in carburante per gli autoveicoli.

Durante il processo di degradazione il contenuto organico del substrato viene convertito in biogas attraverso un processo sequenziale che comprende principalmente quattro fasi o reazioni: idrolisi, acidogenesi, acetogenesi e metanogenesi (Gujer W. Et al., 1983).

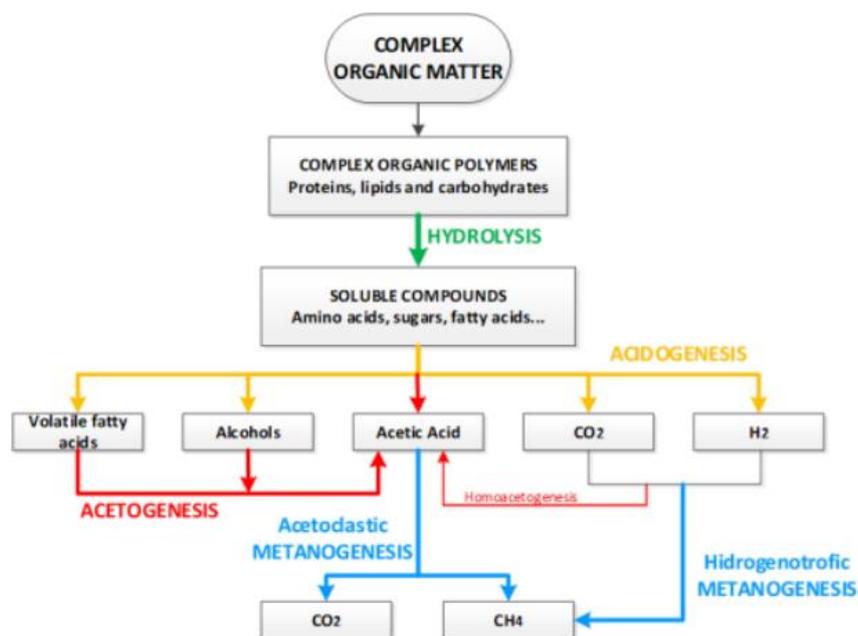


Figura 6-Processo e reazioni della digestione anaerobica (fonte Morales-Polo et al., 2018)

Il processo, descritto schematicamente in Fig. 6, è realizzato da diverse specie microbiche che agiscono secondo un principio di sintropia: la crescita di una specie è migliorata, o dipende dai nutrienti, dai fattori di crescita o dal substrato forniti da un'altra specie. Questo si traduce nella necessità di un corretto equilibrio delle popolazioni batteriche. Alcuni dei batteri associati all'idrolisi sono in grado di degradare il materiale organico sia in condizioni aerobiche sia in condizioni anaerobiche: sono per questo chiamati batteri facoltativi. Invece, i batteri responsabili delle altre reazioni sono strettamente anaerobici (Huete E. et al., 2007).

Il materiale organico, costituito da carboidrati, lipidi e proteine, deve in primo luogo essere idrolizzato per ridurre queste macromolecole in altri composti solubili più semplici, quali zuccheri, amminoacidi e acidi grassi a catena lunga. Questa reazione, che prende il nome di idrolisi, è un processo extracellulare che viene effettuato da enzimi che dovrebbero essere prima adsorbiti sulla superficie dei substrati solidi (Coelho et al., 2011). Per questo motivo l'idrolisi è considerato lo step limitante e controllante tra le reazioni che compongono la digestione. Successivamente, le molecole più semplici prodotte durante l'idrolisi vengono convertite in acidi grassi volatili (acidi acetici, propionici e butirrici) e altri prodotti secondari, come  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2$  ma anche alcoli, aldeidi e chetoni, durante la fase di acidogenesi. A differenza dell'idrolisi, questa è una reazione intracellulare che viene portata avanti da batteri fermentativi. Si tratta di una reazione rapida e costante per valori di pH bassi (5-6): questa caratteristica può portare ad un accumulo di acido e conseguente abbassamento del pH se gli acidi formati in questa fase non vengono subito impiegati nelle fasi successive (Campelo, Handbook of biofuels production 2010). I prodotti ottenuti da questa reazione sono trasformati in acetato,  $\text{H}_2$  e  $\text{CO}_2$  durante la fase di acetogenesi grazie ai batteri acetogenici. Questi sono ora pronti per essere convertiti in metano e anidride carbonica, e altri gas, che andranno a costituire il biogas. Si tratta di una reazione lenta che può essere limitata dalla presenza di grandi quantità di idrogeno che se non esaurito nelle altre fasi può portare alla formazione indesiderata di acido propionico e butirrico (Campelo, Handbook of biofuels production 2010). Infine, nella fase della metanogenesi i batteri metanogeni convertono gli acidi grassi a catena corta, gli alcoli e i gas ( $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$  e  $\text{CO}_2$ ) in metano. Questo processo può avvenire tramite metanogenesi acetoclastica o metanoigenesi idrogenotrofica (reazioni?). Si tratta di batteri a crescita lenta e altamente sensibili a fluttuazioni di pH, temperatura, presenza di sostanze a loro nocive e mancanza di nutrienti (Campelo, Handbook of biofuels production 2010).

La digestione anaerobica è, per quanto visto, un'interazione biologica altamente complicata tra componenti biotici e abiotici e dipende da diversi fattori ambientali e operativi, tra cui:

- **Temperatura:** uno dei parametri più importanti data la sua influenza sull'attività enzimatica responsabile dell'idrolisi, sulla resa in metano e sulla qualità del digestato (Coelho et al., 2011). È possibile lavorare in condizioni di psicrofilia (10-30 °C), mesofilia (30-40 °C) e termofilia (50-60 °C) anche se la maggior parte del processo di degradazione si verifica in intervalli di temperatura

mesofili e termofili. Il motivo potrebbe risiedere nel fatto che, a temperatura mesofila, il processo è più stabile e meno incline all'accumulo di acidi grassi volatili (VFA) che inibiscono la metanogenesi con minor richiesta di apporto energetico per una resa di biogas equivalente (Kumar and Samadder, 2020). Come regola generale, possiamo dire che le prestazioni della digestione aumentano con la temperatura, così come la velocità di crescita dei batteri, il metabolismo e la produzione di biogas (Elmashad H., 2004).

- **VFA (volatile fatty acids) e pH:** i VFA comprendono i prodotti della acidogenesi, quindi acido acetico, propionico, butirrico e valerico, che saranno convertiti in metano e anidride carbonica. Per cui VFA hanno un ruolo chiave nella produzione di biogas che avviene nell'ultima fase, la metanogenesi, anche se un loro accumulo può causare una variazione del pH (Xu Z. et al., 2014). Il pH, invece, influenza la crescita dei batteri metanogeni e, quindi, la produzione di metano: in particolare, il pH ottimale si attesta intorno a 7, valore compreso tra quelli raccomandati in letteratura di 6.5 e 8.5. Per valori fuori da questo range la metanogenesi risulta inibita (Kumar and Samadder, 2020).
- **Rapporto C/N:** carbonio e azoto costituiscono la fonte di energia e i nutrienti per la crescita dei microrganismi. Il rapporto C/N aiuta a identificare la natura dei rifiuti alimentati al digestore anaerobico (Chatterjee et al., 2019). Prevalentemente in letteratura si riporta un rapporto C/N ottimale di 20-30 per un efficace processo di degradazione anaerobica (Kumar and Samadder, 2020).
- **Contenuto di solidi totali (TS):** la digestione anaerobica può essere condotta con un contenuto di TS compreso tra il 5 % wt e il 35 % wt (Lin et al., 2018). È possibile distinguere tre diverse categorie di processo di digestione sulla base del contenuto di TS della materia prima: umido ( $\leq 10$  % TS), semi-secco (10-20 % TS) e secco ( $\geq 20$  % TS). I diversi processi presentano vantaggi e svantaggi.

Un altro fattore che influenza la digestione è il pretrattamento del substrato: effettuato a monte della digestione anaerobica della FORSU, ne migliora il tasso di decomposizione della frazione organica il che si traduce in una maggiore resa in metano con prodotti più stabilizzati (Luste et al., 2012). In letteratura sono riportate le diverse tecniche di pretrattamento, come mostrato in Fig. 7, tra le quali troviamo quelle fisiche, chimiche, biologiche e combinate per il miglioramento delle prestazioni della digestione.

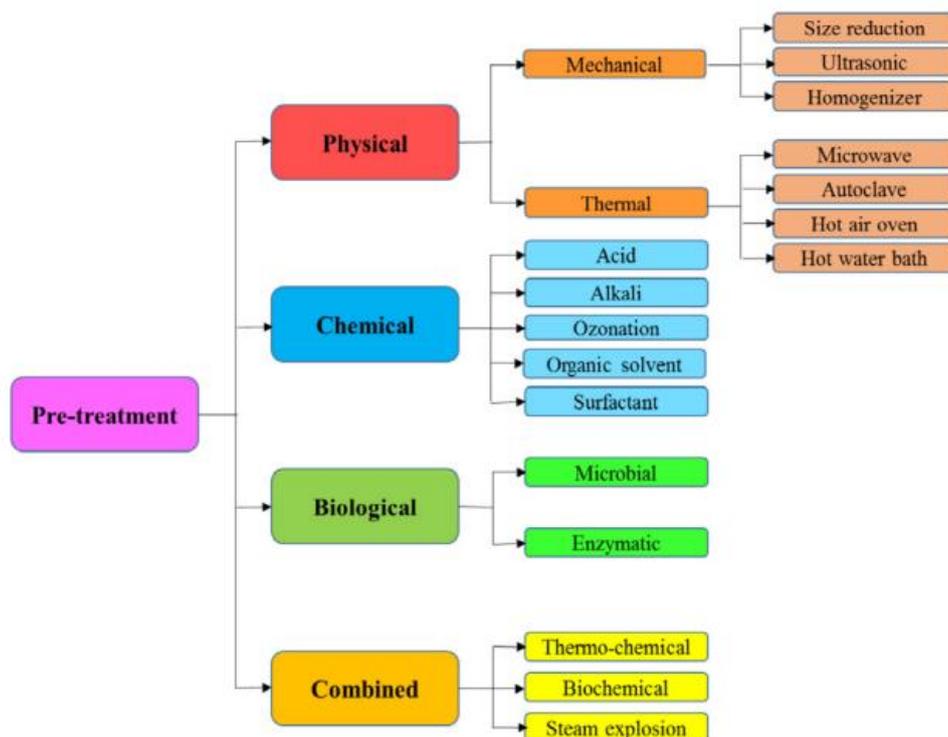


Figura 7-Diverse tecniche di pretrattamento della FORSU (fonte: Kumar et al., 2020)

Un pretrattamento si definisce efficace se è in grado di conservare i materiali organici nella biomassa ed evitare la formazione di composti tossici e/o inibitori, sono, inoltre, economicamente attuabili e rispettosi dell'ambiente (Choi et al., 2019).

Il prodotto più importante della digestione anaerobica è il biogas composto principalmente da metano (35-75 %) e anidride carbonica (25-60 %), oltre a sostanze secondarie in quantità molto minori, come azoto, ossigeno, acqua, ammoniaca e acido solfidrico. Il biogas prodotto tramite degradazione anaerobica presenta valori del potere calorifico inferiore tra i 15 e 30 MJ/Nm<sup>3</sup> (Bragança et al., 2020). Può essere migliorato separando la maggior quantità possibile di prodotti secondari quali CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>S.

L'altro prodotto della digestione anaerobica, che prende il nome di digestato, può essere considerato come un residuo (se di modeste quantità) o come un prodotto secondario se usato come fertilizzante in ambito agronomico. In questo modo, la degradazione anaerobica rappresenta una via di riciclaggio dei rifiuti organici parziale se il digestato viene eliminato alla fine del processo o completa se anche il digestato è riutilizzato (Chiu S.L.H et al., 2016)

## 2.2. La pirolisi

Negli ultimi anni la digestione anaerobica ha attirato un'attenzione significativa con conseguente aumento della costruzione di sempre più impianti di biogas portando alla produzione di quantità di digestato che non possono essere smaltite a livello locale. Come indicatore, da un unico impianto di biogas da 500 kW

possono essere prodotte 10.000 t/anno di digestato contenente 10 % in peso di solidi (Kratzeisen et al., 2010). La quantità di digestato non utilizzato e la sua logistica, considerando che il trasporto dello stesso diventa sfavorevole per distanze superiori a 10 km, suggeriscono che si debba cercare una nuova alternativa per sfruttare il sottoprodotto solido della digestione (Kratzeisen et al., 2010).

La pirolisi è un processo termochimico in condizioni non ossidanti ad alta temperatura che converte il materiale organico in un solido carbonioso, che prende il nome di biochar, in bio-olio e in un gas non condensabile e rappresenta un'eccellente via di neutralizzazione e valorizzazione del digestato (Pecchi et al., 2019). Dei prodotti della pirolisi, il biochar può essere sfruttato in diverse applicazioni ambientali, il pirogas essere convertito in calor o elettricità (con apposita unità di cogenerazione CHP di calore e elettricità) e il bio-olio utilizzato come combustibile o aggiunto ai prodotti petrolchimici (S. Tayibi et al., 2021).

È possibile classificare i diversi tipi di pirolisi in base alla temperatura operativa e la rampa di riscaldamento (Basu et al., 2013):

- **Pirolisi ultrarapida:** la biomassa è riscaldata rapidamente e il gas immediatamente raffreddato. I tempi di residenza si aggirano sui 0.5 s. In base alla temperatura operativa è possibile favorire o sfavorire la formazione di uno o l'altro prodotto: sotto i 600 °C è favorita la produzione del bio-olio mentre oltre i 1000 °C si favorisce il pirogas;
- **Pirolisi flash:** con questo tipo di pirolisi l'obiettivo è favorire la formazione del bio-olio, a tale scopo bisogna assicurare il minor tempo di residenza possibile del pirogas nel reattore così da evitare lo sviluppo della reazione del cracking secondario e quindi una maggiore produzione di gas e biochar. Per cui, i tempi di permanenza sono dell'ordine di 30 – 1500 ms.
- **Pirolisi veloce:** in questo caso i tempi di residenza sono inferiori ai 2 s con rampe di riscaldamento in un range tra i 1000 °C/s e i 10.000 °C/s. In queste condizioni la resa in biochar è inferiore a quella di pirogas e bio-olio. È possibile favorire la formazione del bio-olio operando a temperature inferiori ai 650 °C mentre oltre i 650 fino ai 1000 °C si favorisce il pirogas.
- **Pirolisi lenta:** in questa conformazione sono utilizzate basse velocità di riscaldamento, tra i 0.1 e i 0.8 °C/s, e basse temperature. Questo si traduce in tempi di permanenza elevati in modo da garantire l'evolversi totale delle reazioni di degradazione. In questo modo si ottiene un biochar molto stabile. Mentre le temperature operative sono al di sotto dei 600 °C, i tempi di residenza possono variare dai 30 minuti alle 35 ore. Le rese possono comunque variare andando a modificare le condizioni operative favorendo così, oltre a una grande quantità di biochar, il bio-olio o il pirogas (Roy e Dias, 2017).



## Capitolo 3

### Materiali e metodi

#### 3.1. Descrizione processi studiati nella tesi

In un'ottica di economia circolare, quindi, con l'obiettivo di valorizzare anche eventuali scarti di processo, viene studiato e proposto un sistema di bioraffineria sequenziale costituita da una prima fase di digestione anaerobica della FORSU e una seconda e successiva fase di pirolisi lenta del digestato disidratato per produrre biochar da applicare come ammendante (Fig. 8).

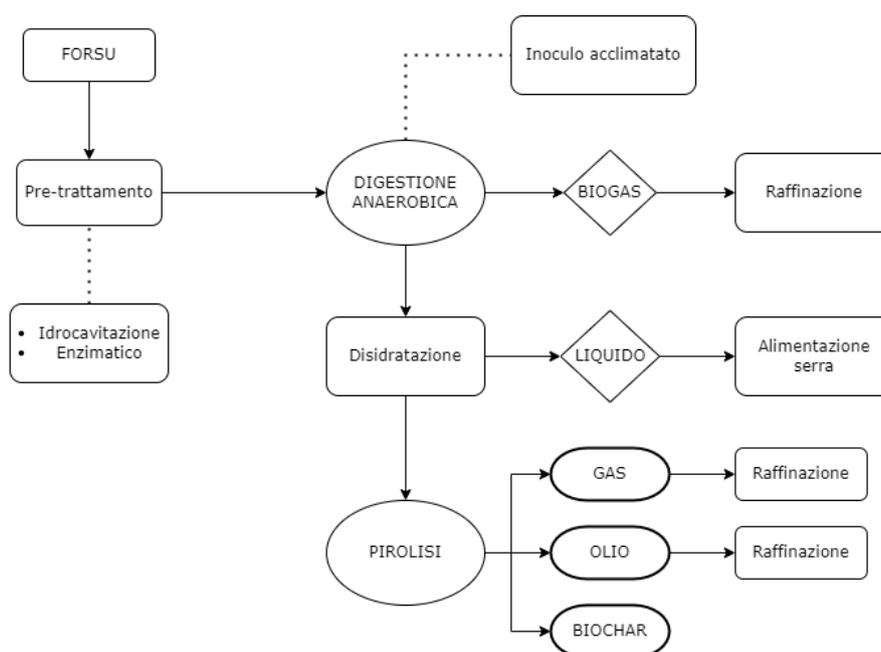


Figura 8-Descrizione dello schema di bioraffineria sequenziale

Lo stadio di digestione anaerobica prevede una prima fase di preparazione della biomassa: questa segue prima un pretrattamento (idro-cavitazione dinamica e/o trattamento enzimatico) e una ulteriore diluizione dei solidi totali prima di essere inviata al reattore di digestione anaerobica, poiché la digestione è eseguita in condizioni *wet* (TS <10 % v/v). Sono considerati due ulteriori scenari che vedono l'aggiunta di un inoculo acclimatato (10 giorni) proveniente dal trattamento di deiezioni animali (CAS), in rapporto substrato: inoculo (S:I)=2:1, basato sulla frazione dei solidi volatili della biomassa. In totale, quindi, sono stati studiati quattro scenari e per ognuno verificata la fattibilità in termini energetici ed economici.

Il digestato in uscita dal reattore, poiché contiene una grande quantità d'acqua, deve essere disidratato per essere idoneo al processo di pirolisi. A tal fine, viene eseguito un aumento della concentrazione dei solidi totali nei fanghi tramite una separazione dell'acqua, seppur parziale, tramite un processo di disidratazione. Successivamente il digestato disidratato è alimentato al reattore di pirolisi all'interno del quale raggiunge

alte temperature con diverse velocità di riscaldamento che influenzano la distribuzione e le caratteristiche dei prodotti, che ricordiamo essere pirogas, bio-olio e il residuo solido, il biochar.

Si riporta di seguito il dettaglio dei sei scenari studiati:

- a) Digestione FORSU con enzima UPP2
- b) Co-digestione FORSU con enzima UPP2 e CAS
- c) Digestione FORSU idro-cavitata
- d) Co-digestione FORSU idro-cavitata e CAS

### 3.2. Descrizione biomassa utilizzata

Le prove di digestione, da cui sono ricavati i dati per la progettazione, sono state eseguite in condizioni *wet*, quindi con percentuale di solidi totali inferiori al 10 %, su Frazione Organica dei Rifiuti Solidi Urbani (FORSU) proveniente dalla raccolta differenziata dell'azienda San Carlo Srl. (Fossano, Italia), un'impresa specializzata nello smaltimento e recupero di rifiuti organici (compresi i fanghi agroalimentari) con la conseguente produzione di energia elettrica e termica e di compost utilizzato nelle campagne come ammendante.

Le caratteristiche della FORSU sono riportate in Tab. 1 mentre nel capitolo 4 sono riportate le proprietà chimico-fisiche delle stesse dopo le opportune analisi.

| <i>Parametro</i>        | <i>Valore</i> |
|-------------------------|---------------|
| Solidi Totali (ST) (%)  | 11            |
| Solidi Volatili (SV/ST) | 0.9           |

*Tabella 1-Caratteristiche della FORSU*

L'inoculo proviene dal digestato del trattamento in condizioni mesofile ( $T=37\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) di deiezioni animali (Cow-Agriculture Sludge – CAS) ed è stato fornito dall'azienda Speranza Società Cooperativa Agricola A R L, situata a Candiolo (Torino) e impegnata nella produzione di biogas e biometano. Le caratteristiche dell'inoculo sono riportate in Tab. 2.

| <i>Parametro</i>        | <i>Valore</i> |
|-------------------------|---------------|
| Solidi Totali (ST) (%)  | 5.8           |
| Solidi Volatili (SV/ST) | 0.71          |

*Tabella 2-Caratteristiche dell'inocuo (CAS)*

L'inoculo, negli scenari in cui è stato considerato, è stato acclimatato anaerobicamente per 10 giorni e il rapporto substrato:inoculo (S:I), calcolato rispetto ai solidi volatili, è di 2:1, rapporto ottimale per la crescita e proliferazione batterica, in accordo con i risultati conseguiti da precedenti studi (Demichelis et al., 2022)

### 3.3. Pre-trattamenti eseguiti: idro-cavitazione dinamica e trattamento enzimatico con UPP2

I pretrattamenti sono stati scelti in fase sperimentale in base alle rese di biogas prodotto (Demichelis et al., 2022).

### 3.3.1. Idro-cavitazione dinamica

La cavitazione è un pretrattamento meccanico che consiste nella formazione, crescita e successivo collasso di cavità di vapore in un intervallo di tempo dell'ordine dei microsecondi. In questo modo si generano intense onde d'urto che portano alla formazione di hotspot localizzati in cui la temperatura è compresa tra i 1000 e i 15000 K e la pressione tra 500 e 5000 bar (P. R. Gogate et al., 2005). La cavitazione può essere prodotta con l'utilizzo di un flusso ad alta pressione/velocità e impiegando una costrizione improvvisa (idro-cavitazione dinamica) oppure con l'utilizzo di ultrasuoni (cavitazione acustica) (P. R. Gogate et al., 2006 e K.K. Jyoti, 2001). Nella cavitazione idrodinamica il flusso ad alta pressione/velocità sottoposto a costrizione tramite il passaggio attraverso un venturi o un orifizio porta ad una caduta di pressione (P. R. Gogate et al., 2001). Se la pressione locale scende al di sotto della tensione di vapore del mezzo liquido in corrispondenza della *vena contracta* si generano della cavità, o bolle di vapore (Fig.9).

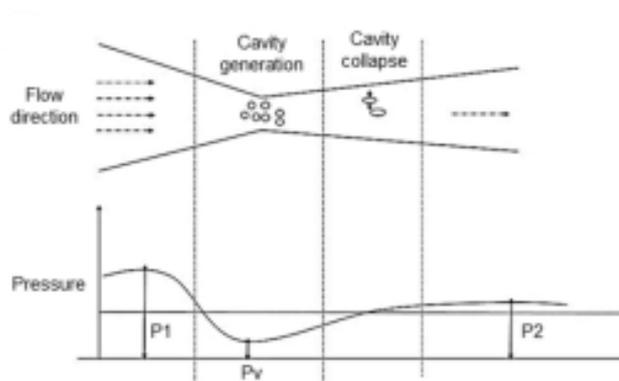


Figura 9-Formazione e collasso delle cavità nella cavitazione idrodinamica in funzione della pressione (fonte A.P. Bhat abd P.R. Gogate, 2021)

Con l'aumentare dell'area di flusso, a valle della costrizione, avviene il recupero della pressione che porta alla crescita della cavità e ad una violenta implosione. La formazione così come l'intensità della formazione, numero e intensità di collasso delle cavità dipendono dal tipo di costrizione e dalle condizioni del flusso (P. R. Gogate et al., 2005).

Con l'idro-cavitazione dinamica è in grado di rompere sia le strutture emicellulosiche sia le pareti cellulari e le membrane batteriche con conseguente aumento della superficie specifica. Una superficie maggiore fornisce un migliore contatto tra substrato e batteri anaerobici. Queste condizioni portano ad un'accelerazione del processo di digestione anaerobica. Grazie al suo basso costo, il non utilizzo di sostanze chimiche aggiuntive e la produzione di nessun rifiuto ulteriore, la cavitazione rappresenta un pretrattamento promettente che sta assumendo un ruolo predominante nel campo del trattamento delle acque reflue (V.V. Patil et al., 2016 e P. Thanekar et al., 2018).

La FORSU è stata sottoposta a idro-cavitazione dinamica per 1 h a 25 °C con il ROTOCAV della E-PIC Srl (Mongrado, Italia) presso l'Università di Torino.

### 3.3.2. Pretrattamento enzimatico

Per il pretrattamento biologico, invece, è stato usato l'enzima UltraPract<sup>®</sup> P2. Si tratta di un preparato contenente anche il fattore enzimatico accelerasi AC con picco di attività in un range di pH compreso tra 7,0 e 8,5 e stabile oltre i 60 °C. L' UltraPract<sup>®</sup> P2 permette di aumentare l'uso delle biomasse a basso costo (liquami, letami, ecc.) accelerandone la degradazione, comprese le frazioni ricche di fibre o di difficile digestione e ne migliora la co-digestione. L'utilizzo migliorato delle biomasse in ingresso permette una riduzione dei volumi, questo si traduce in una diminuzione dei costi di alimentazione e in un aumento delle rese in biogas.

La FORSU è stata sottoposta a pretrattamento biologico con l'enzima UltraPract<sup>®</sup> P2 in quantità di 1 mL ogni 100 g di solidi totali per 2 h a 35 °C.

### 3.4. Digestione anaerobica: condizioni operative

La digestione anaerobica, eseguita sulla FORSU pretrattata fisicamente e biologicamente, è stata condotta con un tenore di secco in alimentazione del 6 % ST, quindi in condizioni *wet* (ST < 10 %), in regime di temperatura mesofila (35 °C) e in modalità batch all'interno di reattori in vetro Biostat Sartorius<sup>®</sup> A, 1 L, (Fig. 10) con volume di lavoro del 80 %.

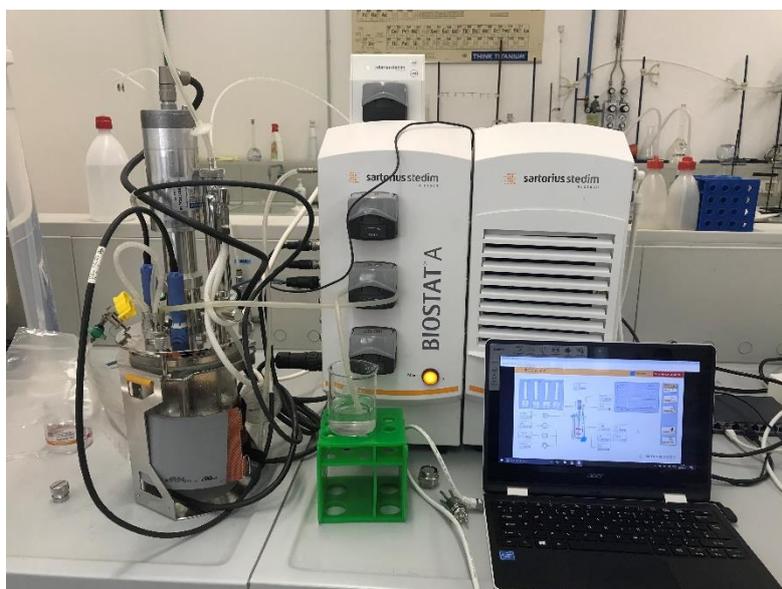


Figura 10-Reattore Biostat Sartorius<sup>®</sup> A

La miscelazione è avvenuta con uno stirrer a 250 rpm per evitare la stratificazione del materiale e la prova interrotta quando la produzione di biogas giornaliera risultava essere inferiore all'1 % rispetto al giorno

precedente. Il biogas è stato raccolto in una gas-bag (Teddlar, Germania) di 5 L e la composizione di esso è stata analizzata con il micro-GC.

Per i quattro scenari studiati sono stati ricavate le condizioni migliori come risultato del compromesso tra produzione di biogas, tempo di residenza e pH all'interno del reattore (metanogenesi sfavorita per valori di pH basici).

### 3.5. Pirolisi

Il processo di pirolisi è stato condotto sperimentalmente nel laboratorio Blu-NOX del Dipartimento di Scienza Applicata e Tecnologia (DISAT) del Politecnico di Torino.

Il processo di pirolisi lenta è stato condotto in un reattore a letto fisso i cui prodotti sono poi analizzati dal punto di vista quali-quantitativo tramite l'utilizzo delle opportune apparecchiature. In questo capitolo viene, quindi, descritto il reattore, i prodotti e i passaggi che portano all'analisi degli stessi.

Le materie prime trattate sono i digestati provenienti dalla precedente attività di digestione anaerobica (descritta nel paragrafo 4) della FORSU pretrattata (come descritto nel paragrafo 3) e tal quale al fine di migliorare le prestazioni della digestione anaerobica in termini di biogas e metano prodotti.

Dunque, le biomasse testate nel processo di pirolisi sono tre:

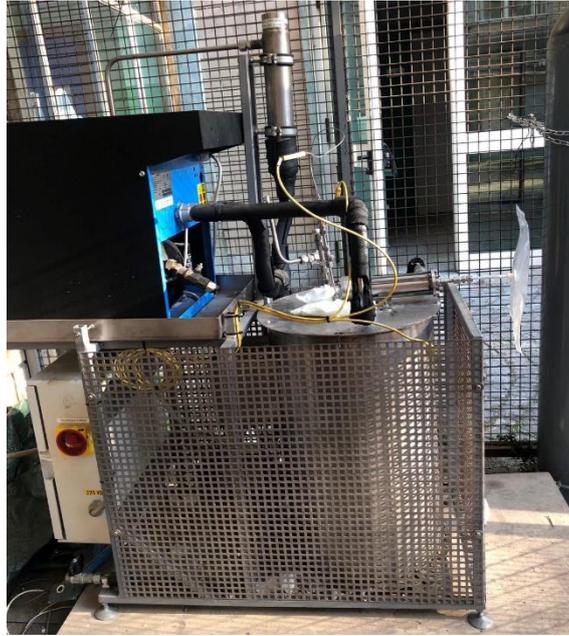
1. Digestato da digestione anaerobica di FORSU tal quale
2. Digestato da digestione anaerobica di FORSU pretrattata con trattamento di idro-cavitazione
3. Digestato da digestione anaerobica di FORSU pretrattata con trattamento enzimatico UPP2

#### 3.5.1. Biomassa alimentata

Le prove di pirolisi sono state eseguite su campioni sul digestato disidratato della digestione anaerobica condotta 1) sulla FORSU tal quale, 2) sulla FORSU idro-cavitata e 3) sulla FORSU pretrattata con enzima UPP2. I digestati sono stati disidratati in forno a 105 °C per 6 h.

#### 3.5.2. Reattore di pirolisi

L'impianto di pirolisi, come mostrato in Fig. 11, è costituito da un reattore a letto fisso di volume pari a 1L, un condensatore di volume pari a 500 mL e un forno elettrico per il controllo della temperatura. Dopo aver inserito il reattore nel forno ed averlo collegato al condensatore, viene inviato azoto nella camera al fine di garantire un ambiente inerte. Il processo termico è poi regolato dal software tramite il quale viene definita la temperatura operativa, il tempo di permanenza a questa temperatura e la rampa di riscaldamento, questa regolata da un controllore di temperatura PID.



*Figura 11-Impianto di pirolisi*

Le sostanze volatili che si liberano dalla biomassa raggiungono il condensatore dove condensano i componenti più pesanti, accumulandosi nello stesso, mentre gli incondensabili fluiscono in una gas-bag Teddlar di 2 L di raccolta dove il gas è conservato. Infine, il biochar resta sul fondo del reattore.

Il forno incamiciato permette di raggiungere una temperatura pari a 1000 °C ed è costituito da un cilindro di dimensioni pari a 350 mm di diametro e 609 mm di altezza ed è rivestito da una lamiera in acciaio AISI 304. Il forno è coibentato all'interno con della Superwool®, una fibra ceramica resistente alle alte temperature. All'estremità superiore presenta un'apertura dove viene inserito il reattore che viene isolato dall'ambiente esterno con della lana di vetro al fine di garantire la minore dispersione termica possibile. Il condensatore, connesso al reattore, è fissato alla superficie superiore del forno con dei bulloni. Il condensatore è in materiale AISI316 ed è composto di 4 parti distinte che vengono assemblate grazie a 4 bulloni. Il corpo centrale in cui avviene la condensazione e ha una lunghezza pari a 146 mm e presenta un diametro interno di 23 mm. La tenuta del gas è mantenuta grazie a tre guarnizioni in gomma. Lo scambiatore, mostrato in Fig. 12, funziona in controcorrente in modo tale che lo scambio termico sia il più efficiente possibile e il fluido atto a raffreddare i gas di pirolisi è acqua distillata a temperatura ambiente miscelata con paraflu: l'acqua passa lato mantello e i gas prodotti dalla pirolisi lato tubo. Ciò che si condensa è il bio-olio che rimane all'interno del condensatore, mentre la parte incondensabile è il prodotto gassoso della pirolisi e viene raccolto in opportune sacche per essere analizzato in seguito mediante gas cromatografia (GC).



*Figura 12-Scambiatore dell'impianto di pirolisi*

Il reattore è a letto fisso ed è costituito da una capsula cilindrica in AISI310. La capsula è costituita da tre sezioni: un corpo centrale di 139 mm di lunghezza e 26.64 mm di diametro e due tappi, entrambi filettati per poter permettere l'avvitamento e la chiusura del reattore. I tappi hanno un diametro esterno di 60 mm. Per garantire una migliore tenuta, con risultati più attendibili, il tappo di fondo del reattore per ogni singola prova è stato ricoperto da pasta di rame. Il tappo superiore viene serrato grazie a un'apposita chiave inglese e presenta 4 tubi saldati di diametro di 6 mm. Ogni tubo ha una sua utilità e uno scopo per garantire una riuscita sicura e soddisfacente delle prove. Un tubo permette l'uscita del gas dal reattore e l'ingresso nel condensatore. Un secondo tubo permette, invece, l'ingresso del gas inerte, azoto, nel reattore per garantire un'atmosfera inerte nella camera. A questo tubo è collegata una termocoppia a contatto con la biomassa che permette di monitorare la temperatura durante il processo. Nel terzo tubo è presente un'altra termocoppia che permette di rilevare e monitorare la temperatura in un punto differente rispetto alla prima, si trova infatti a metà capsula. Il lavoro delle due termocoppie insieme permette, oltre che monitorare la temperatura e di conseguenza la velocità di riscaldamento, di verificare che il riscaldamento all'interno della capsula sia omogeneo. Nel quarto tubo, infine, è presente una valvola di sicurezza che assicura che la pressione nel reattore non superi i 2 bar.

### 3.5.3. Analisi per la caratterizzazione di biochar

Il biochar è il residuo solido della biomassa alimentata al reattore. Una volta pesato si valuta la sua resa in funzione della quantità di biomassa alimentata. La resa del biochar varia al variare della velocità di riscaldamento e della temperatura.

Dopo aver ottenuto il biochar, esso è stato studiato con le analisi chimico-fisiche di seguito descritte al fine di verificare l'idoneità al Regolamento Delegato (UE) 2021/2088, per applicazione in agricoltura come ammendante.

#### 3.5.4. TGA

L'analisi termo-gravimetrica (TGA) permette di misurare la diminuzione della massa del campione nel tempo. Essa è stata svolta con due rampe di temperatura (5 e 15 °C/min) e in atmosfera inerte utilizzando il gas argon.



*Figura 13-TGA/SDTA851*

L'apparecchiatura utilizzata è la TGA/SDTA851 Fig. 13 Questo tipo di analisi è stata eseguita:

- sulla biomassa alimentata al reattore di pirolisi per individuare le condizioni operative di pirolisi da realizzare con il reattore (descritto nel paragrafo 4.2) osservandone il processo di degradazione dei suoi principali componenti, ovvero cellulosa, emicellulosa e lignina sotto l'effetto della temperatura e della velocità di riscaldamento.
- sul biochar prodotto per valutarne il contenuto di carbonio fisso.

Il componente fondamentale di questa apparecchiatura di analisi sono la bilancia e la fornace.

Per eseguire la misura alla TGA si procede rilevando il peso del crogiolo vuoto. Una volta noto il peso del crogiolo, l'apparecchiatura può così rilevare con precisione la perdita di peso del campione dopodiché si inserisce il campione. Questo è poi posizionato all'interno della fornace. La fornace è costituita da un materiale refrattario che permette di sopportare temperature elevate senza che fonda o si danneggi. La temperatura del campione all'interno della fornace è monitorata in continuo grazie a delle termocoppie collegate a un sistema di controllo. Infine, un altro componente indispensabile è il sistema di ventilazione che permette che il gas fluisca all'interno della fornace per realizzare una combustione o un riscaldamento in ambiente inerte a seconda che il gas sia composto da aria o argon.

Durante l'analisi termo-gravimetrica il campione di biomassa, posizionato all'interno di una fornace, è la degradazione termica avviene da temperatura ambiente 25°C fino a 800 °C in atmosfera inerte con argon per tutte e due le rampe di temperatura. Grazie alla bilancia è misurata la variazione di massa nel tempo all'aumentare della temperatura potendo individuare quando avviene la maggior parte della degradazione, ovvero quando si ha la maggior perdita di peso, escludendo la perdita dovuta all'evaporazione dell'acqua.

La TGA è eseguita anche sul biochar ottenuto dalla pirolisi condotta nel reattore a letto fisso (descritto nel paragrafo 3.5.2) per poter determinare il tenore di carbonio fisso, un parametro fondamentale per comprendere la stabilità del biochar.

Per poter valutare il contenuto di carbonio fisso viene svolta un'analisi standardizzata. Si inizia scaldando per 10 minuti in atmosfera inerte fino a 105-110 °C in modo da rimuovere il contenuto di umidità dalla biomassa. Successivamente è valutato il contenuto di sostanze volatili riscaldando fino a 950 °C per sette minuti. Si procede raffreddando il campione a temperatura ambiente e si conclude riscaldando in presenza di ossigeno fino a 750 °C per poter valutare il contenuto di ceneri. Il carbonio fisso si misura come complemento a 100 dei composti organici volatili e delle ceneri.

### 3.5.5. pH-metro

Per i composti solidi la determinazione del pH è condotta come di seguito riportata: si aggiunge un milligrammo di biochar in un becher contenente 20 mL di acqua, si può procedere con la valutazione del pH con l'apparecchiatura PC 80+ DHS Fig. 14.



Figura 14-PC 80+ DHS

Il pH della soluzione è misurato inserendo in quest'ultima una sonda che misura la differenza di potenziale elettrico tra i due lati sottili della membrana, ovvero la differenza di concentrazione degli ioni H<sup>+</sup> tra

l'interno e l'esterno della membrana. La sonda è costituita da due elettrodi in vetro: il primo è immerso nella soluzione campione mentre il secondo nella soluzione di riferimento e fornisce un potenziale costante e stabile. Tra i due elettrodi vi è una membrana di vetro sensibile agli ioni idrogeno che permette ai due elettrodi di comunicare e di trasferire gli ioni idrogeno. Infine, il pHmetro è costituito da un voltmetro che rileva, amplifica e converte il potenziale elettrico prodotto in scala di unità di pH. Oltre alla sonda appena citata è immersa una sonda di temperatura che ha lo scopo di correggere la lettura dell'elettrodo.

### 3.5.6. Spettroscopia: FTIR

Lo scopo della misura è di individuare i gruppi funzionali delle sostanze che costituiscono il biochar. L'apparecchiatura usata è il TENSOR 27 (FTIR) (Fig. 15). Esso studia la relazione tra la materia e la radiazione infrarossa e, mentre nel passato in cui il campione veniva irradiato volta per volta da onde di differente lunghezza, quest'ultimo è investito da un fascio di onde di diversa lunghezza. Irradiare il campione con un fascio di radiazioni implica che alcuni legami dei gruppi funzionali dei composti, in base all'energia stessa delle suddette radiazioni, inizino a vibrare. L'energia è stata assorbita e consumata ed è, infatti, mancante dal fascio infrarosso originale.



*Figura 15-TENSOR 27 (FTIR)*

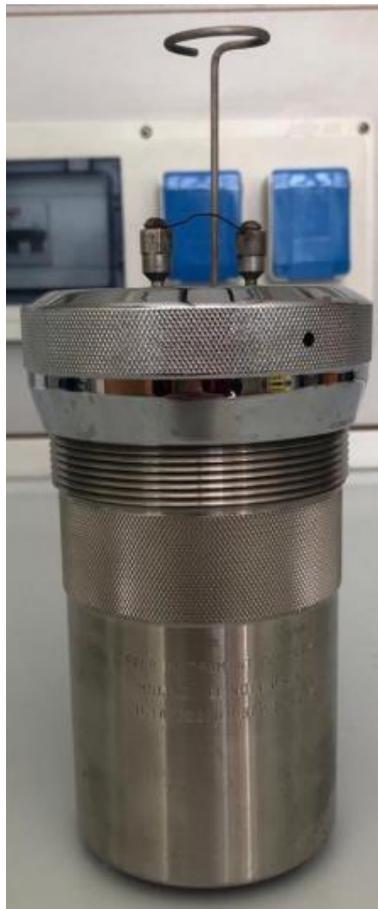
Prima di procedere con la misura si svolge una misura per valutare lo spettro del background in modo che i gruppi funzionali di quest'ultimo non interferiscano con i gruppi funzionali del campione. Nel caso di studio essendo il biochar una matrice solida, il background è l'aria.

L'apparecchiatura è costituita da un PIKE MIRacle™, una cella a riflettanza totale con un singolo cristallo di ZnSe su cui viene posizionato il campione di biochar e il braccio che viene ruotato e avvicinato al campione per poterlo irradiare con un fascio di luce infrarossa. Lo strumento è dotato di monocromatore che permette di selezionare una specifica lunghezza d'onda e chopper che indirizza la radiazione proveniente da campione e riferimento al rilevatore. Quest'ultimo genera un segnale distinto in funzione della

concentrazione dell'analita presente. I rilevatori hanno la capacità di convertire il contenuto termico della radiazione infrarossa in segnale elettrico. Nel caso di spettroscopia FTIR è presente, inoltre, un interferometro che permette la scansione di tutte le frequenze presenti nella radiazione IR generata dalla sorgente.

### 3.5.7. Bomba calorimetrica

Permette di individuare il potere calorifico superiore di combustibili solidi e liquidi, è quindi stata usata per calcolare il potere calorifico superiore (HHV) del biochar e della biomassa. Ciò è possibile perché la bomba calorimetrica permette di avere una combustione in ambiente isolato.



*Figura 16-Bomba di Mahler*

La bomba di Mahler (Fig. 16) consiste in un recipiente in acciaio inossidabile con coperchio a vite dotato di guarnizioni per garantire la tenuta.



*Figura 17-Coperchio a vite*

Il coperchio (Fig. 17) è dotato di alcuni fori e in uno di questi sono introdotte due asticelle di ferro, il cui scopo è, oltre quello di sorreggere il crogiolo con dentro il combustibile da esaminare, di essere gli elettrodi. Tra le due asticelle è inoltre inserito un filo in cotone che ha il ruolo di essere l'innescò per la combustione. Prima di proseguire con la misura è necessario tarare l'apparecchiatura: è necessario determinare la capacità termica del calorimetro individuando la quantità di calore necessaria per innalzare di un grado la temperatura dell'acqua. Ciò è possibile inserendo nell'apparecchiatura un combustibile di cui il potere calorifico superiore è già noto, in questo caso l'acido benzoico. Dopo la chiusura della bomba di Mahler viene insufflato ossigeno al suo interno fino a raggiungere una pressione di 35 bar. La quantità di ossigeno è tale da essere in eccesso così che si sia certi che la reazione di combustione avvenga e si completi. Successivamente, il recipiente viene inserito in un secchiello d'acqua munito di agitatore e termometro, così da formare un calorimetro. L'agitatore viene azionato e nel momento in cui il termometro segna una temperatura costante indica la presenza di una differenza di potenziale che farà da innescò per dare inizio alla reazione di combustione. Il calore rilasciato dalla reazione di combustione fa innalzare la temperatura del bagno d'acqua in cui è immersa la bomba ed è possibile risalire al potere calorifico superiore dalla seguente equazione:

$$PC = \frac{cp\Delta T(P + A)}{p}$$

Dove PC è il potere calorifico inferiore, cp è il calore specifico dell'acqua presente nel secchiello,  $\Delta T$  è la differenza di temperatura dell'acqua prima e dopo la combustione, P è la massa espressa in grammi

contenuta nel calorimetro, A l'equivalente in acqua del calorimetro ovvero la quantità di acqua avente capacità termica uguale a quella del corpo in acqua e p è il peso del combustibile.

### 3.5.8. Analisi BET

Per caratterizzare il biochar, e verificare la sua idoneità sia come mezzo adsorbente sia come ammendante, è indispensabile individuare la sua area superficiale e il tipo di pori che costituiscono la superficie stessa. Per poter fare ciò, il biochar viene sottoposto a una analisi BET tramite la Micromeritics Tristar II (Fig. 18).



*Figura 18-Micromeritics Tristar II*

L'analisi BET prende il nome dagli studiosi Brunauer, Emmet e Teleer e permette di poter valutare l'area superficiale e il tipo di pori dei campioni grazie a un processo di adsorbimento fisico e desorbimento dell'azoto su quest'ultimi. Si creano interazioni di Van der Waals tra le molecole di azoto e il substrato adsorbente, ossia il biochar nel caso di studio. Inizialmente si procede preparando il campione, lo si inserisce in una ampollina in vetro e lo si pesa. Dopodiché si inserisce l'ampollina in una apparecchiatura chiamata Micromeritics FlowPrep 060 in cui avviene il degasaggio del campione. Si tratta di un passaggio fondamentale che ha lo scopo di far desorbire dalla superficie acqua e altri gas evitando che ciò avvenga durante l'analisi BET. Il degasaggio consiste nel mantenere il campione a 400 °C per sei ore. Dopo aver pesato nuovamente il campione, si collega l'ampollina al macchinario Micromeritics TriStar II, che può contenere fino a tre ampolline per test, infine viene aggiunto l'azoto liquido potendo così avviare la prova.

L'area superficiale viene rilevata durante la fase di adsorbimento della prova: si invia azoto facendo variare il rapporto tra la pressione parziale dell'azoto e la sua tensione di vapore. Il gas prima viene adsorbito dal biochar formando un primo strato, dopodiché continuano a formarsi altri strati sopra al primo. È proprio misurando la quantità di gas adsorbito su quest'ultimo che è possibile ricavare l'area superficiale. Per la distribuzione e il tipo di pori, invece, è necessario focalizzarsi sulla fase di desorbimento della prova e, in particolare, sull'isteresi adsorbimento/desorbimento ovvero la non perfetta sovrapposizione delle curve di adsorbimento e desorbimento.

### 3.5.9. Analisi per la caratterizzazione di bio-olio

Il bio-olio viene recuperato dal condensatore mediante l'aggiunta di etil-acetato, poiché il bio-olio prodotto ha una elevata viscosità che per essere recuperato dal condensatore richiede di essere solubilizzato in un solvente polare.

Il solvente viene inserito nel condensatore e la soluzione ottenuta viene versata di volta in volta in un becher. L'operazione viene ripetuta finché la soluzione in uscita dal condensatore non presenta un aspetto trasparente. Dal processo di estrazione dal condensatore si ottiene una soluzione in cui sono presenti la fase oleosa e la fase acquosa dell'olio di pirolisi insieme al solvente utilizzato per l'operazione. È pertanto necessario, al fine di verificare l'esito e la validità dell'esperimento oltre che le rese delle singole fasi, separare la fase oleosa, la fase acquosa e il solvente. La fase acquosa viene rimossa per adsorbimento (Fig. 19): si introduce  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  nel becher contenente la soluzione, si separa poi la soluzione di olio ed etil-acetato da  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  e acqua tramite filtrazione. La filtrazione è di tipo meccanico: in un imbuto, sorretto da un apposito supporto, è inserito un filtro e si versa all'interno la soluzione in modo che possa passare solo l'olio e il solvente. Infine, la fase oleosa viene separata dal solvente per differenza di punto di ebollizione tramite il rotovapor (Laborota 4000).



*Figura 19-Filtrazione meccanica per adsorbimento*

### 3.5.10. Rotovapor

Il rotovapor, Laborota 4000 (Fig. 20), è usato per separare l'olio ottenuto dalla pirolisi dall'etil-acetato tramite evaporazione a bassa pressione. A basse pressioni le temperature di ebollizione sono più basse e quindi, oltre ad essere raggiungibili più facilmente, si riesce ad evitare di intaccare i composti più termolabili.



*Figura 20-Rotovapor Laborota 4000*

L'apparecchiatura è costituita da:

- un pallone in cui è presente la soluzione di interesse;
- un bagno termostatico in cui è immerso il pallone e quindi la soluzione;
- un elevatore manuale che permette di regolare l'altezza del pallone nel bagno termostatico;
- un meccanismo motorizzato che permette il movimento del pallone;
- uno scambiatore di calore inclinato che si occupa di condensare il vapore che si è generato nel pallone;
- Un pallone di raccolta per il gas che condensa nello scambiatore;
- Una pompa da vuoto per manipolare la pressione operativa.

Per favorire l'evaporazione dell'etil-acetato e la separazione tra il solvente e l'olio è opportuno stabilire la temperatura e la pressione di esercizio più opportune: grazie a dei valori tabulati per l'etil-acetato temperatura e pressione di estrazione sono rispettivamente 40 °C e 240 mbar.

Il vapore che si genera risale dal pallone e giunge nello scambiatore, dal quale, una volta raffreddato e condensato, ricade nel pallone di raccolta. Una volta completata la distillazione è perciò possibile calcolare la resa in olio del processo e, dopo un'opportuna diluizione, è possibile analizzare il campione con il GC-MS.

### 3.5.11. GC-MS

L'apparecchiatura usata è il gas cromatografo con rilevatore massa 5975C Series GC/MSD System (Fig. 21) fornito dalla Agilent Technologies e permette di valutare in forma qualitativa le sostanze che compongono l'olio. Il suo funzionamento è circa identico a quello del gas cromatografo usato per il gas, il MyGC fornito da SRA Instruments S.p.A., Milano (Italia).



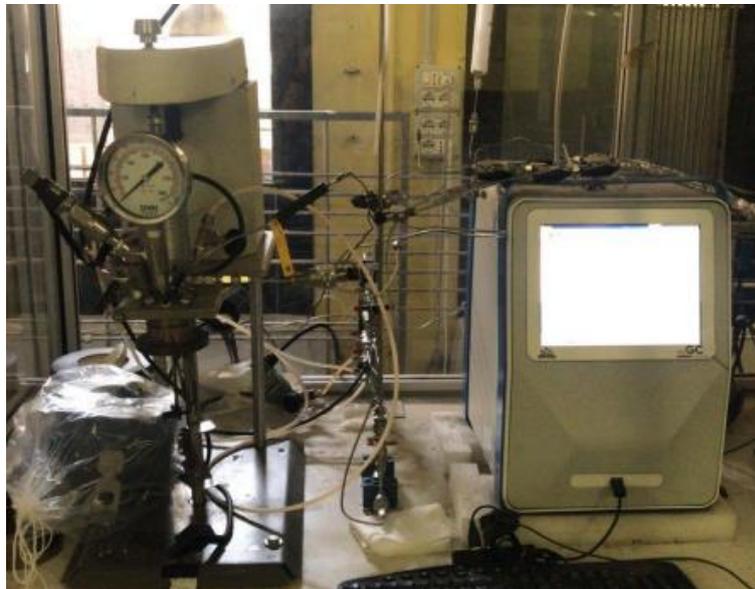
*Figura 21-Gas cromatografo con rilevatore massa 5975C Series GC/MSD System*

L'olio, una volta prelevato, giunge in un collettore dove vaporizza. Il collettore, oltre a regolare la temperatura del campione, indirizza quest'ultimo in un iniettore, il cui scopo è quello di permettere all'olio diluito di giungere nella colonna di separazione di tipo capillare. Come per il gas, la colonna permette di separare i componenti in base alla loro affinità con la fase fissa. Il campione giunge poi ai rilevatori, nell'apparecchiatura ne sono presenti due: il primo è di tipo TCD (come per il gas cromatografo usato per il gas) e permette di determinare i componenti del campione in base alla conducibilità termica, mentre il secondo è di tipo FID (rilevatore a ionizzazione di fiamma) e permette di identificare i composti che sono in grado di partecipare alla combustione. Nel caso del FID il campione viene mescolato con idrogeno e aria. Nella fiamma i vapori dei combustibili sono caricati elettricamente e gli ioni ottenuti vengono raccolti dalla superficie del rilevatore. Si produce una corrente elettrica che viene amplificata e costituisce il segnale del rilevatore.

### 3.5.12. Analisi per la caratterizzazione di pirogas

#### Gas-cromatografo

Il gas prodotto con il processo di pirolisi viene analizzato per mezzo di un gas cromatografo (Fig. 21). Il gas cromatografo usato è il MyGC fornito da SRA Instruments S.p.A., Milano (Italia) e permette di andare a individuare in maniera qualitativa e quantitativa i composti che costituiscono il gas di pirolisi.



*Figura 22-Gas cromatografo per il gas*

Il campione viene inserito all'interno di un collettore il cui scopo è, oltre quello di regolare la temperatura del gas, di indirizzare quest'ultimo in un iniettore. Grazie a una pompa da vuoto il gas passa attraverso l'iniettore e giunge nella colonna di separazione. I componenti della miscela gassosa attraversano la colonna con tempi diversi in base alla loro affinità con la fase fissa che ricopre l'interno della colonna stessa. Maggiore è l'affinità del componente verso la fase fissa maggiore è il suo tempo di ritenzione, ossia

il tempo dopo il quale la sostanza esce dalla colonna. In base al tipo di colonna i componenti possono essere separati in base alla polarità, punto di ebollizione o dimensione. Il gas cromatografo utilizza due colonne capillari: la prima è di tipo PLOT, in cui i campioni sono separati per capillarità e il carrier è l'argon ed è usato per identificare la presenza di ossigeno, metano e monossido di carbonio, mentre la seconda è di tipo PPU, in cui il carrier è l'elio ed è in grado di identificare anidride carbonica, etano, etilene e propano. Dopo aver attraversato la colonna di separazione, il campione giunge in un rilevatore. I singoli componenti possono essere identificati in base alla conducibilità termica con un rilevatore di tipo TCD. Esso funziona tramite un ponte di Wheatstone e presenta due ingressi: nel primo vi passa solo il gas carrier, mentre nel secondo vi passa una miscela costituita dal gas da campionare e dal gas carrier. Il TCD misura la differenza di conduttività termica tra il gas nel primo ingresso, il riferimento, e il gas da campionare nel secondo ingresso. Due delle quattro resistenze rimangono costanti, la terza dipende dal gas di riferimento e la quarta dipende dal gas da campionare. Nel caso in cui nella miscela vi sia solo il gas carrier il ponte di Wheatstone è all'equilibrio e il segnale risulta nullo. Nel caso contrario, il ponte non è più all'equilibrio e si genera un segnale che viene amplificato in modo da ottenere il cromatogramma.

### 3.6. Progettazione

In questa sezione sono descritti i criteri di dimensionamento delle principali apparecchiature utilizzate all'interno dell'impianto. Si considera di suddividere l'impianto in due principali sezioni concernenti i due principali processi:

- Sezione relativa al processo di digestione anaerobica
- Sezione relativa al processo di pirolisi

La prima è sviluppata a partire da dati provenienti da un lavoro sperimentale pregresso di digestione della FORSU tal quale, pretrattata fisicamente mediante idro-cavitazione dinamica ed enzimaticamente mediante enzima UPP2.

La sezione relativa al processo di digestione anaerobica è costituita da sei unità di processo:

1. unità di preparazione della FORSU: ovvero unità di diluizione necessaria in quanto la FORSU ha un tenore di solidi totali del 11 % e invece la digestione anaerobica è condotta al 6 % di solidi totali;
2. unità di pretrattamento (se previsto nello schema di processo);
3. unità di digestione anaerobica in cui è presente il digestore anaerobico;
4. unità di raccolta del biogas: il biogas è convogliato ai gasometri;
5. unità di raccolta del digestato: esso è raccolto per la successiva fase di pirolisi.

Poiché nel lavoro sperimentale (Demichelis et al, 2022) è stato valutato anche l'effetto di un inoculo proveniente da deiezione animale sulla produzione di biogas, il presente lavoro di tesi considera nella progettazione della sezione di digestione anaerobica un ulteriore serbatoio necessario per l'acclimatamento dell'inoculo prima di essere unito alla FORSU. Il serbatoio di acclimatamento dell'inoculo ha caratteristiche simili al digestore anaerobico della FORSU.

La sezione relativa al processo di pirolisi è stata realizzata con l'obiettivo di valorizzare il digestato derivante dalla sezione di raccolta del digestato e convertirlo principalmente in biochar per applicazioni agricole come ammendante ed energia sotto forma di pirogas e bio-olio. La progettazione di tale sezione è sviluppata a partire dai dati ottenuti durante l'attività sperimentale di pirolisi riportati in questo lavoro di tesi in cui, tramite parametri come temperatura operativa e velocità di riscaldamento, le migliori condizioni di esercizio sono state individuate per i tre digestati testati (digestato tal quale, digestato da idro-cavitazione dinamica e digestato da trattamento enzimatico con UPP2). La sezione di pirolisi prevede due unità:

1. unità di disidratazione del digestato: per rendere idoneo il digestato ad essere pirolizzato, esso deve essere concentrato al fine di rimuovere l'acqua e incrementare il contenuto di solidi totali. Tale unità è costituita da una centrifuga;
2. Unità di pirolisi: il digestato disidratato è alimentato al reattore di pirolisi e i prodotti, pirogas, bio-olio e biochar sono raccolti e stoccati negli opportuni serbatoi.

### 3.6.1 Sezione di digestione anaerobica

Il dimensionamento delle apparecchiature di questa sezione è basato sui dati contenuti nell'articolo di (Demichelis et al. Under revision), in particolare per quanto riguarda i tempi di residenza e produzione specifica di biogas nel reattore riportati nelle Tab. 3, 4, 5 e 6.

| <i>Digestione FORSU con enzima UPP2</i> |        |
|---|--------|
| HRT (d)                                 | 14     |
| PSB (NL/kg vs)                          | 528.05 |
| PSM (NL/kg vs)                          | 316.83 |
| CH <sub>4</sub> (%)                     | 60     |

*Tabella 3-Scenario 1*

| <i>Co-digestione FORSU con enzima UPP2 e CAS</i> |        |
|--|--------|
| HRT (d)  | 10     |
| PSB (NL/kg vs)                                   | 779.26 |
| PSM (NL/kg vs)                                   | 521.26 |
| CH <sub>4</sub> (%)                              | 66.89  |

*Tabella 4-Scenario 2*

| <i>Digestione FORSU cavitata</i> |        |
|----------------------------------|--------|
| HRT (d)                          | 14     |
| PSB (NL/kg vs)                   | 652.87 |
| PSM (NL/kg vs)                   | 428.74 |
| CH <sub>4</sub> (%)              | 65.67  |

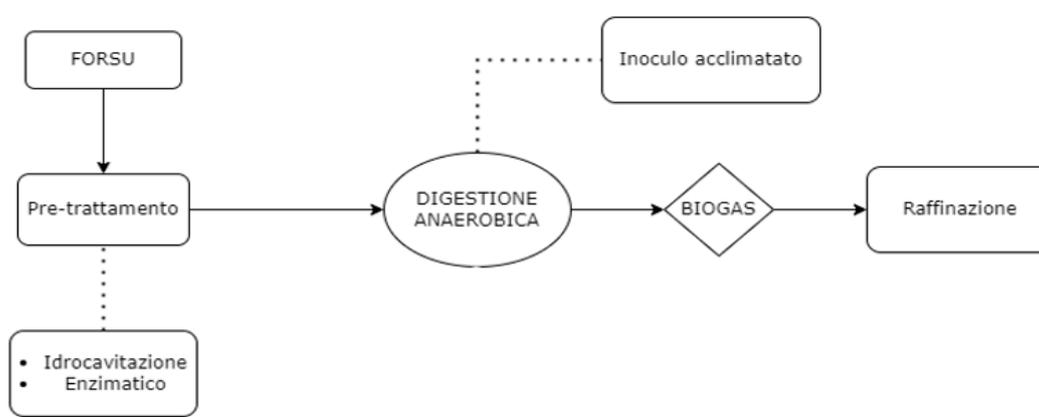
*Tabella 5-Scenario 3*

| <i>Co-digestione FORSU cavitata e CAS</i> |        |
|---|--------|
| HRT (d)                                   | 10     |
| PSB (NL/kg vs)                            | 822.42 |
| PSM (NL/kg vs)                            | 574.89 |
| CH <sub>4</sub> (%)                       | 69.90  |

*Tabella 6-Scenario 4*

La prima sezione dell'impianto (Fig. 23) prevede una fase di raccolta della FORSU in ingresso, con percentuale di solidi totali dell'11 %, segue poi una fase di diluizione della FORSU in apposito serbatoio (fino al 6 % di solidi totali) tramite l'utilizzo di acqua con lo scopo di facilitarne la movimentazione e rispettare le condizioni sperimentali di ingresso al reattore di digestione anaerobica. Per la diluizione è usata acqua di torre a 25 °C.

Infine, avviene la raccolta dei prodotti di reazione: il biogas è indirizzato verso i gasometri mentre il digestato in uscita dal reattore è raccolto per la successiva fase di pirolisi. L'alimentazione giornaliera di FORSU trattata è di 105 t, calcolata a partire dalla quantità annuale di 35000 t trattata nello stabilimento di riferimento (San Carlo Srl.) e un'operatività di 8000 h annue.



*Figura 23-Sezione di digestione anaerobica*

### 3.6.2 Parti afferenti alla digestione anaerobica

#### 3.6.2.1 Serbatoi della sezione di digestione anaerobica

Il primo serbatoio è usato per la raccolta della FORSU tal quale con un tempo di permanenza di tre giorni in modo tale da evitare che la biomassa vada in putrescenza, essendo composto da materiale organico, ed assicurare il fabbisogno giornaliero dell'impianto.

Nel secondo serbatoio avviene la diluizione della biomassa: l'alimentazione di acqua necessaria è tale da portare la concentrazione di solidi totali dall'11 al 6 % ST ed è ottenuta tramite calcolo di diluizione indicato in Eq.1:

$$C_1 \cdot V_1 = C_2 \cdot V_2 \quad (1)$$

dove  $C_1$  e  $C_2$  sono la concentrazione di solidi totali e  $V_1$  e  $V_2$  il volume prima e dopo la diluizione, rispettivamente. Il volume del serbatoio è calcolato considerando il fabbisogno giornaliero dell'impianto e la quantità d'acqua aggiunta con un tempo di permanenza di un giorno secondo l'Eq. 2:

$$V = Q \cdot HRT \quad (2)$$

dove  $Q$  rappresenta la portata entrante e  $HRT$  il tempo di residenza.

Poiché i pretrattamenti possibili sono due, bisogna distinguere i due casi. Inoltre, è considerato il caso parallelo che prevede l'aggiunta dell'inoculo CAS alla biomassa pretrattata in ingresso al reattore. Il tutto si traduce in quattro possibili casi e, di conseguenza, quattro possibili conformazioni dell'impianto.

Nel caso di pretrattamento enzimatico, un terzo serbatoio è utilizzato per la miscelazione della biomassa con l'enzima UPP2 alla temperatura di 35 °C per 2 ore, ovvero il tempo di permanenza. Ricavato il volume necessario e, di conseguenza, le dimensioni di diametro e altezza (con un rapporto  $h/D = 3$  tipicamente usato per i serbatoi), il modello di serbatoio adatto è scelto tra quelli disponibili in commercio. Essendo le condizioni di trattamento (35 °C) diverse da quelle ambientali, considerato uno spessore delle pareti del serbatoio di 50 mm per ridurre la dispersione di calore e la conducibilità termica del cemento ( $k = 0.5$  W/m·K), è calcolato il calore necessario da fornire nell'unità di tempo per assicurare l'isotermità del processo di miscelazione nel caso peggiore, ovvero con una temperatura esterna di 3°C (media invernale dell'area di Torino), tramite la legge di Fourier Eq.3:

$$q = k \cdot A \cdot \frac{\Delta T}{s} \quad (3)$$

Dove  $k$  è la conducibilità termica,  $A$  è l'area di scambio,  $s$  è lo spessore del serbatoio e  $\Delta T$  è la differenza di temperatura tra ambiente interno ed esterno al serbatoio.

Nel caso che prevede l'utilizzo dell'inoculo CAS, in rapporto S:I = 2:1 con la parte volatile dei solidi totali della biomassa da trattare, la quantità giornaliera di inoculo necessaria ( $I$ ) è calcolata considerando la quantità di solidi totali presenti (11 % ST) e un rapporto VS/TS di 0.9 all'interno dell'alimentazione  $Q_{FORSU}$ , ottenendo così l'Eq.4:

$$I = Q_{FORSU} \cdot \%ST \cdot VS/ST \cdot 1/2 \quad (4)$$

Per il calcolo del volume del serbatoio, tramite l'Eq. 2, è considerata la portata giornaliera di inoculo necessaria e un tempo di residenza pari al tempo di acclimatemento, ovvero 10 giorni in accordo con precedenti studi (Demichelis et al., 2022). Di conseguenza è scelto il modello adatto tra quelli disponibili in commercio. Anche in questo caso, essendo le condizioni di acclimatemento (37 °C) diverse da quelle ambientali, considerato uno spessore delle pareti del serbatoio di 50 mm per ridurre la dispersione di calore e la conducibilità termica del cemento  $k = 0.5 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ , è calcolato il calore necessario da fornire nell'unità di tempo per assicurare l'isotermia del processo nel caso peggiore, ovvero con una temperatura esterna di 3 °C (media invernale dell'area di Torino), tramite l'Eq. 3.

Per quanto riguarda la raccolta dei prodotti di digestione, il biogas uscente dal reattore è raccolto nei gasometri mentre il digestato residuo in un serbatoio di stoccaggio a tetto fisso. Per il calcolo del volume necessario per il deposito del biogas, tramite l'Eq. 2, sono considerati la quantità giornaliera prodotta e un tempo di permanenza di un giorno. Per il digestato, il tempo di permanenza valutato è di un solo giorno poiché viene impiegato giornalmente nella sezione di pirolisi. Calcolate le dimensioni necessarie per i serbatoi, sempre tramite l'Eq. 2, sono scelti i modelli adatti tra quelli disponibili in commercio.

Per ogni serbatoio è stato considerato un volume di sicurezza aggiuntivo del 20 % rispetto al volume minimo necessario.

### 3.6.2.2 Cavitatore idrodinamico

Nel caso di cavitazione idrodinamica come pretrattamento della FORSU, il modello è scelto in base alla portata dell'alimentazione da trattare. Il cavitatore idrodinamico usato come riferimento è il ROTOCAV a singolo passaggio modello B22 di E-PIC Srl, che opera in un range di portata tra i 1500 e i 15000 L/h (Brochure Rotocav Technology, E-PIC Srl).

### 3.6.2.3 Reattore di digestione anaerobica

Il digestore consiste in un reattore miscelato con bassa velocità della girante per evitare la stratificazione della biomassa. Nonostante i dati sperimentali siano ottenuti utilizzando un reattore batch e quindi discontinuo, l'ipotesi è quella di lavorare in regime semi-continuo con la biomassa fresca alimentata dall'alto e una stessa quantità di biomassa esausta uscente dal fondo.

Dalla portata dell'alimentazione entrante e dal tempo di residenza, diverso a seconda del pretrattamento e dell'utilizzo o meno dell'inoculo acclimatato, è calcolato il volume necessario del reattore, secondo l'Eq. 2, con un volume di sicurezza aggiuntivo del 20 % rispetto al volume minimo necessario. Sia per le grandi quantità trattate giornalmente sia per non avere un fermo impianto nel caso di guasto, è considerata la presenza di due reattori atti alla digestione di uguali dimensioni.

Poiché il processo avviene in condizioni mesofile alla temperatura di 35 °C, ricavate le dimensioni dei due reattori e considerato uno spessore di 200 mm per ridurre la dispersione del calore e la conducibilità termica del cemento  $k = 0.5 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ , è calcolato il calore necessario da fornire nell'unità di tempo per assicurare l'isotermia del processo nel caso peggiore, ovvero con una temperatura esterna di 3 °C (media invernale dell'area di Torino), secondo l'Eq. 3. Il reattore è considerato a livello del terreno ma si potrebbe considerare l'idea di collocarlo sotto il livello del terreno in modo tale da diminuire ancora di più le dispersioni di calore (soluzione utilizzata nella sede di San Carlo Srl.).

L'ambiente anaerobico è assicurato tramite l'utilizzo di una pompa da vuoto.

### 3.6.3 Parti afferenti alla pirolisi

Il dimensionamento delle apparecchiature di questa sezione è basato sui dati ricavati durante l'attività sperimentale, in particolare la distribuzione dei prodotti di pirolisi dei diversi digestati nei diversi casi di temperatura e velocità di riscaldamento.

Questa sezione è costituita da una fase di separazione preliminare in centrifuga durante la quale viene separata l'acqua dalla parte solida del digestato sia per rendere le condizioni dell'alimentazione simili a quelle di alimentazione nel reattore di pirolisi durante l'attività sperimentale sia per abbattere la quantità di biomassa da trattare nel reattore di pirolisi e, quindi, i relativi costi. Segue poi la fase di pirolisi e stoccaggio dei prodotti.

#### 3.6.3.1 Centrifuga

In base all'alimentazione da trattare e all'uscita di digestato, ora concentrato con presenza d'acqua ridotta al 20 %, è scelto il modello più adatto tra quelli disponibili (Centrifuga Pusher PM-23, Ferrum).

### 3.6.3.2 Serbatoi della sezione di pirolisi

Dalla fase di separazione abbiamo l'uscita di acqua e prodotto solido disidratato. Mentre l'acqua viene raccolta in un deposito per un eventuale riciclo nella fase di diluizione della FORSU nella sezione relativa al processo di digestione anaerobica, la parte disidratata viene raccolta in un polmone in attesa di essere inviata al pirolizzatore. Per entrambi è stato considerato un tempo di permanenza di 1 giorno per il fabbisogno giornaliero della sezione per il calcolo dei volumi necessari secondo l'Eq. 2.

Per quanto riguarda i prodotti ottenuti dalla pirolisi, sono necessari due serbatoi di stoccaggio per il bio-olio e il biochar mentre il biogas è convogliato ai gasometri. Per il dimensionamento sono considerati i dati relativi alle rese dei prodotti dei diversi scenari considerati e, per tutti, è considerato un tempo di residenza di un giorno.

Per ogni serbatoio è stato considerato un volume di sicurezza aggiuntivo del 20% rispetto al volume minimo necessario.

### 3.6.3.3 Pirolizzatore

Mentre per l'attività sperimentale il reattore è a letto fisso, per avere un regime semi-continuo dell'impianto è stato considerato l'utilizzo di un pirolizzatore continuo. Il reattore di riferimento è un pirolizzatore proposto dall'azienda RE-CORD: si tratta di un forno rotante in grado di trattare 440 kg/h in un range temperatura di 400-650 °C e con tempi di residenza medio-lunghi, compatibili con i parametri usati nell'attività sperimentale. Poiché la portata di biomassa da trattare giornalmente è maggiore della capacità del pirolizzatore questo si traduce un accumulo di digestato disidratato in ingresso al reattore.

## 3.7 Analisi economica

Dopo la valutazione della fattibilità tecnica delle diverse possibili filiere di digestione anaerobica e pirolisi dei digestati e definite le apparecchiature necessarie è possibile eseguire una valutazione economica preliminare in grado di indicarci quali dei diversi scenari risultano sostenibili.

### 3.7.1 Stima del capitale d'investimento

La valutazione è stata eseguita con il metodo di Guthrie: con il dimensionamento delle apparecchiature sopra descritte sono stati ottenuti i parametri geometrici da inserire nelle opportune relazioni utili al calcolo del costo delle singole unità. Il costo ottenuto è normalizzato all'anno in corso usando il coefficiente CEPCI di ottobre 2022.

In questo modo otto stime del capitale d'investimento sono ottenute, quattro per tipo di pretrattamento del digestato (enzimatico e idro-cavitato) al variare dei parametri di temperatura (500-600 °C) e velocità di

riscaldamento (5-15 °C/min) del processo di pirolisi. Le stime comprendono sia il costo d'acquisto delle apparecchiature sia i servizi impiegati per la costruzione e l'installazione delle stesse.

Riferendosi allo studio di Demichelis et al. (2018), i costi di ammortamento dell'investimento (A) sono calcolati a partire dal capitale d'investimento iniziale ( $C_0$ ) assumendo un ammortamento (n) di 5 anni con un tasso d'interesse (i) del 2 % attraverso l'Eq. 5:

$$A = C_0 \frac{i \cdot (1 + i)^n}{(1 + i)^n - 1} \quad (5)$$

Il flusso di cassa netto ottenuto annualmente dall'impianto ( $C_t$ ) corrisponde alla differenza tra i ricavi ottenuti dalla vendita dell'energia termica prodotta tramite biogas (0.201 €/kWh) e i costi di fabbricazione calcolati secondo il testo "Analysis, Synthesis, and Design of Chemical Processes": questi tengono conto del capitale iniziale investito e il costo della manodopera. Il numero di operai per turno ( $N_{OL}$ ) dipende dal numero di apparecchiature ( $N_{np}$ ) presenti nell'impianto secondo l'Eq. 6:

$$N_{OL} = (6.29 + 0.23 \cdot N_{np})^{0.5} \quad (6)$$

Moltiplicando questo valore per 4.5, numero di operatori necessari per fornire il numero di turni annuali considerando che un operatore lavora 49 settimane all'anno per 5 turni a settimana, si ottiene la manodopera operativa. Di conseguenza, ipotizzando lo stipendio annuale del singolo operatore è possibile calcolare il costo della manodopera.

### 3.7.2 Net Present Value

Per valutare la vantaggiosità dei processi esaminati, il Net Present Value (NPV) è usato come indicatore di redditività dei vari scenari per una vita d'impianto di 20 anni (T) considerando un tasso di sconto del 5 % (d) sui flussi finanziari futuri al valore attuale ed è calcolato secondo l'Eq. 7 (Demichelis et al., 2018):

$$NPV = \sum_{t=1}^T \frac{C_t}{(1 + d)^t} - C_0 \quad (7)$$

Se il NPV è maggiore di zero allora il processo risulta vantaggioso.



## Capitolo 4

### Risultati

#### 4.1. Caratterizzazione biomasse

Affinché sia poi possibile valutare le proprietà dei prodotti di pirolisi e poterne comprendere i risultati, i digestati sono caratterizzati prima della fase di reazione.

##### 4.1.1. Composizione elementare delle biomasse

Come descritto nel Capitolo 3, questa analisi permette di individuare il contenuto elementare, ovvero di carbonio, idrogeno, azoto, zolfo e ossigeno, delle tre tipologie di digestati provenienti da digestione anaerobica poi sottoposti a pirolisi. Il contenuto di ossigeno è calcolato come complemento a cento degli altri elementi rilevati. Come mostrato in Fig. 24, il contenuto di carbonio risulta maggiore all'interno del digestato di FORSU tal quale rispetto a quello dei digestati di FORSU pretrattate: questo indica che i pretrattamenti eseguiti sulla biomassa aumentano la reattività dei composti organici più complessi che vanno poi a costituire il biogas sottoforma di  $\text{CH}_4$  e  $\text{CO}_2$  e che non rimangono nel residuo di digestione anaerobica. Il contenuto degli altri elementi risulta paragonabile per le tre tipologie di digestati.

A conferma dei risultati ottenuti, lo studio di (Basinas et al., 2023) riporta una composizione elementare del digestato trattato confrontabile con i dati ottenuti con un contenuto del 40.20 % wt di carbonio, del 5.37 % di idrogeno, del 3.23 % wt di azoto, del 0.40 % wt di zolfo e del 30.33% wt di ossigeno organico.

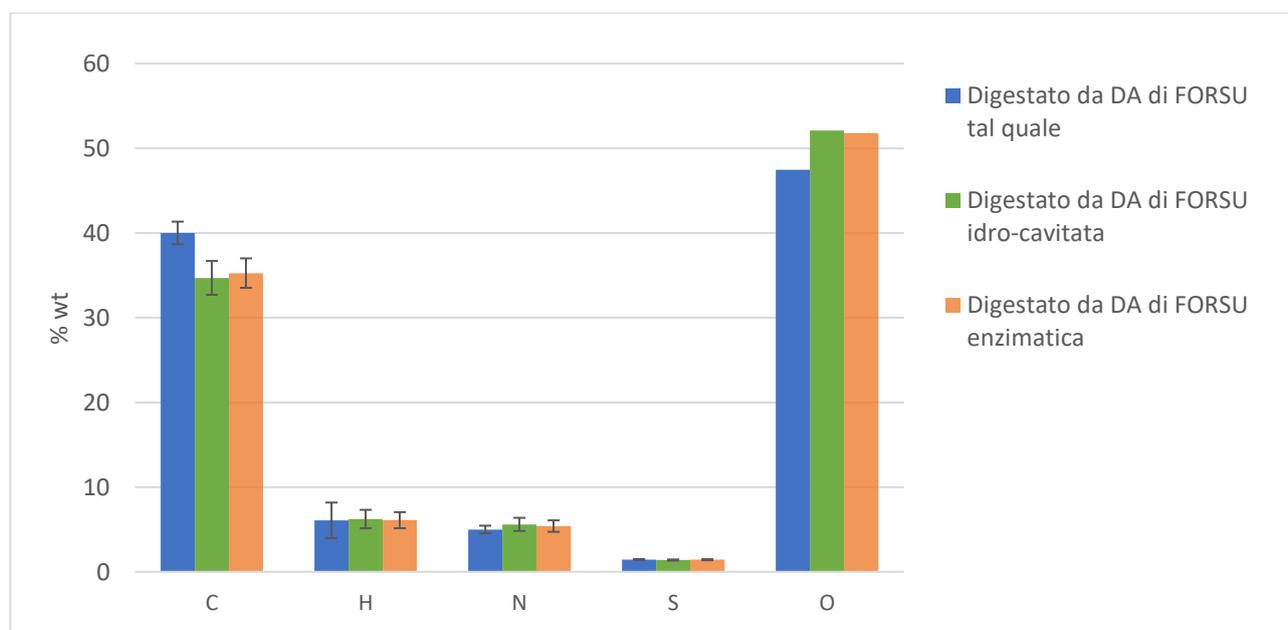
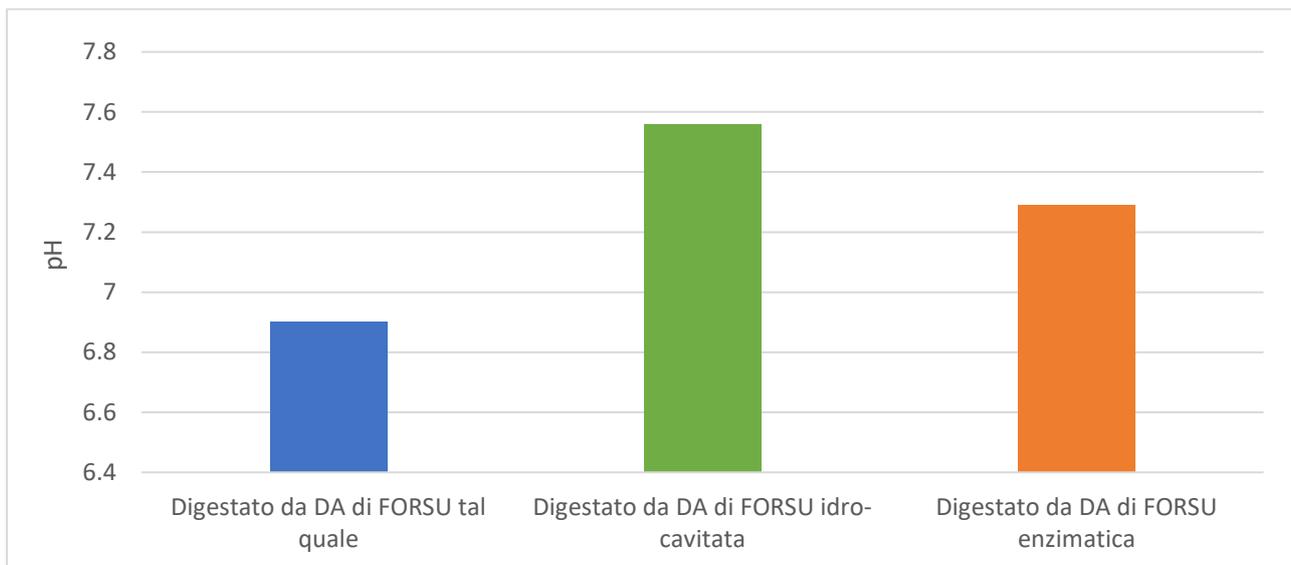


Figura 24-Composizione elementare dei tre digestati provenienti da digestione anaerobica

#### 4.1.2. pH delle biomasse

Per quanto riguarda il pH, come mostrato in Fig. 25, questo risulta maggiore per i digestati di FORSU pretrattate rispetto al digestato di FORSU tal quale. La ragione può risiedere nel fatto che durante la digestione della FORSU non pretrattata si è verificato un accumulo dei prodotti formati nella fase di acidogenesi, che ricordiamo essere più rapida per valori di pH più bassi (5-6), e non immediatamente impiegati nelle fasi successive. Lo studio di (Basinas et al., 2023) riporta un valore di pH del digestato trattato di 8.84, maggiore rispetto ai risultati ottenuti.



*Figura 25-pH dei tre digestati provenienti da digestione anaerobica*

#### 4.1.3. Analisi termogravimetrica delle biomasse

Come descritto nel capitolo 3, questa analisi permette di individuare le condizioni operative di pirolisi che verranno poi realizzate all'interno del reattore (descritto nel paragrafo 3.5.2. dello stesso capitolo). È possibile, quindi, osservarne il processo di decomposizione nelle Fig. 26, Fig. 27 e Fig. 28: a 200 °C avviene la decomposizione dell'emicellulosa, oltre i 300 °C si assiste alla degradazione della cellulosa e, per finire, a circa 600 °C la degradazione viene portata a termine con la degradazione della lignina. Questo processo è visibile nelle Fig. 26, Fig. 27 e Fig. 28 in cui sono riportati i risultati dell'analisi termogravimetrica di un campione di digestato, proveniente da digestione di FORSU pretrattata enzimaticamente, svolta con rampe di riscaldamento rispettivamente di 5, 10 e 15 °C/min. Indipendentemente dalla velocità di riscaldamento, gli andamenti della perdita di peso all'aumentare della temperatura nei tre casi risultano pressoché simili ed evidenziano i tre flessi rappresentativi della decomposizione dei tre costituenti principali del digestato.

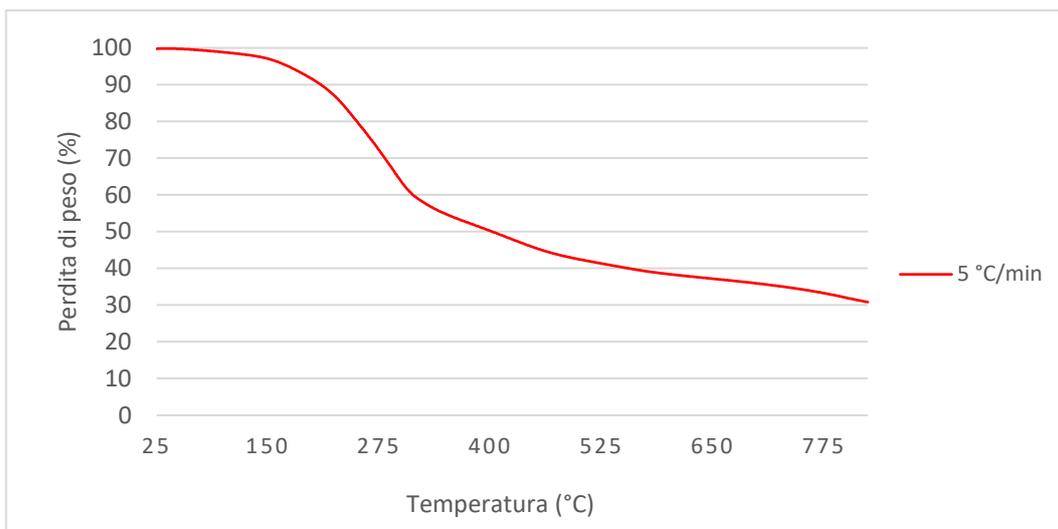


Figura 26-Analisi termogravimetrica del digestato cavitato a 5 °C/min

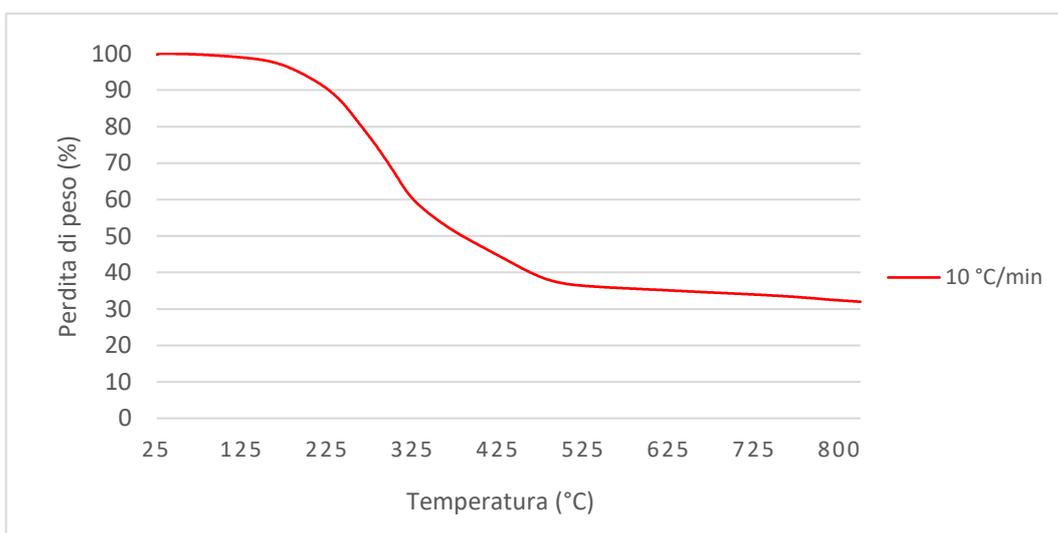


Figura 27-Analisi termogravimetrica del digestato cavitato a 10 °C/min

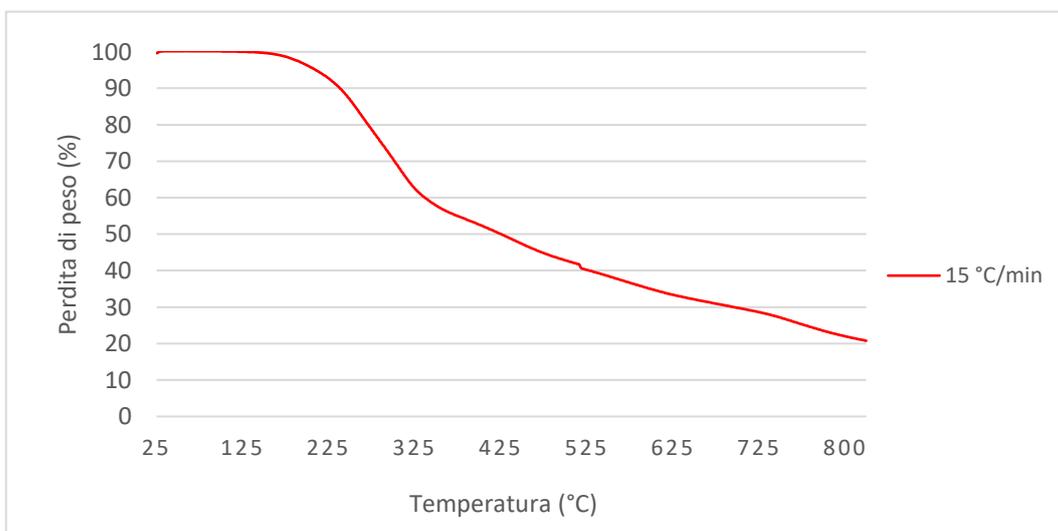


Figura 28-Analisi termogravimetrica del digestato cavitato a 15 °C/min

A conferma dei risultati ottenuti nell'attività sperimentale, lo studio di (H. Yang et al., 2007), che analizza la perdita di peso di digestato con velocità di riscaldamento di 5, 10 , 15 °C/min, riporta come nel range di temperatura che va da 195 °C a 352-386 °C ci sia la maggiore perdita di peso, con una media del 41 % wt, del campione dovuta alla decomposizione di cellulosa ed emicellulosa e come oltre i 494 °C avvenga la decomposizione della lignina che comporta processi complessi che procedono lentamente nell'intero intervallo di temperatura fino a 900 °C con una perdita di peso media del 22.4 % wt. Inoltre, trova riscontro il peso residuo medio che risulta del 30,6 % wt, comparabile con i risultati ottenuti per le tre velocità di riscaldamento.

## 4.2. Pirolisi digestati tal quale e pretrattati

### 4.2.1. Rese dei prodotti

I digestati ottenuti dalle prove di digestione anaerobica sono stati utilizzati come feedstocks per le prove di pirolisi lenta.

Le rese di biochar, bio-olio e pirogas per i tre digestati sottoposti a pirolisi alle temperature operative di 500 e 600 °C con velocità di riscaldamento di 5 e 15 °C/min sono mostrate in Fig. 29, dove D = digestato tal quale, HC-D = digestato idro-cavitato e E-D = digestato enzimatico.

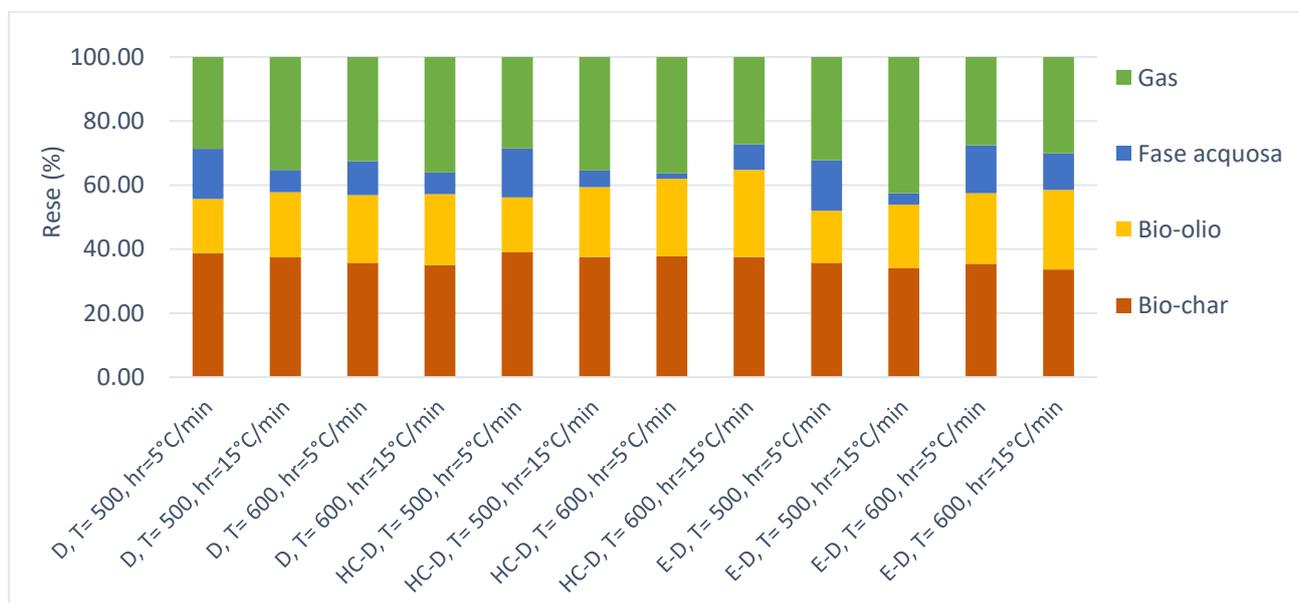


Figura 29-Rese dei prodotti nelle prove di pirolisi

### 4.2.2 Resa del biochar

Come mostrato in Fig. 30, all'aumentare della temperatura e della velocità di riscaldamento risulta una diminuzione della resa percentuale in peso di biochar su biomassa alimentata. Questo è dovuto principalmente alla decomposizione delle grandi molecole organiche, come cellulosa, emicellulosa e lignina,

per produrre composti ossigenati volatili. Infatti, aumentando la temperatura sono favoriti il bio-olio e il pirogas.

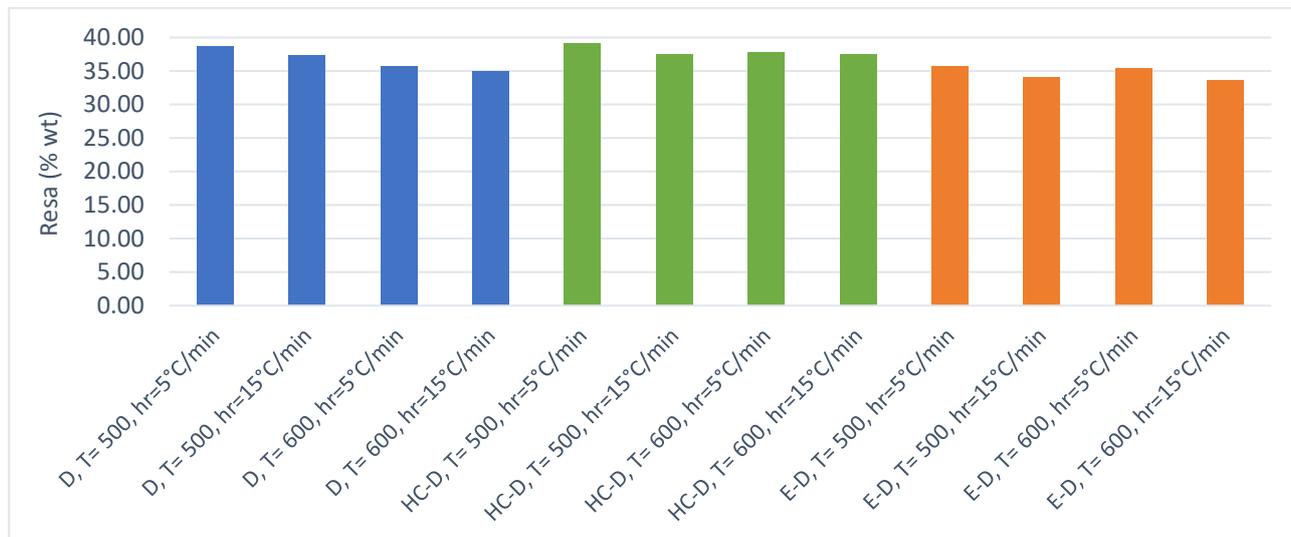


Figura 30-Rese dei digestati in biochar delle prove di pirolisi

Questo andamento della resa in biochar al variare della temperatura è confermato dallo studio di (Y. Feng et al., 2022) in cui si passa da una resa media del 62.64 % wt a 500 °C, al 59.25 % wt a 600 °C e infine al 53.36 % wt a 700 °C.

#### 4.2.3. Composizione elementare del biochar

Nelle Fig. 31, Fig. 32 e Fig. 33 sono riportate le composizioni elementari dei biochar ottenuti durante le prove di pirolisi. Si può vedere come ad un incremento dei parametri di temperatura e velocità di riscaldamento, corrisponda un incremento del contenuto in peso di carbonio e idrogeno e una diminuzione del contenuto di ossigeno. Mentre il contenuto di zolfo risulta poco confrontabile poiché minimo. Questo andamento si verifica per tutti e tre i digestati in modo più o meno marcato a seconda del caso.

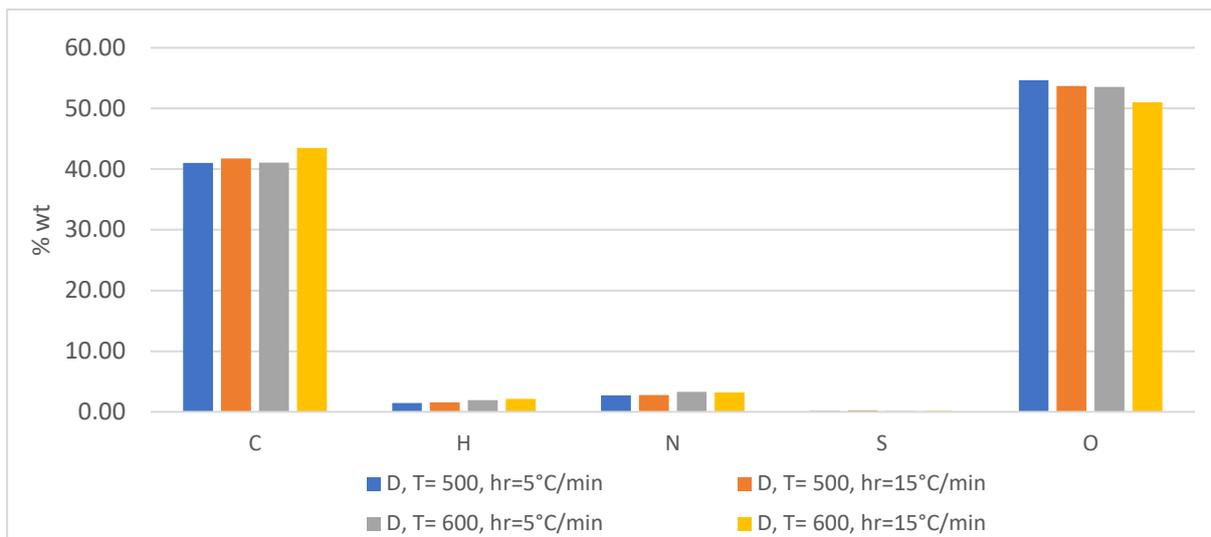


Figura 31-Composizione elementare del biochar da digestato tal quale nelle prove di pirolisi

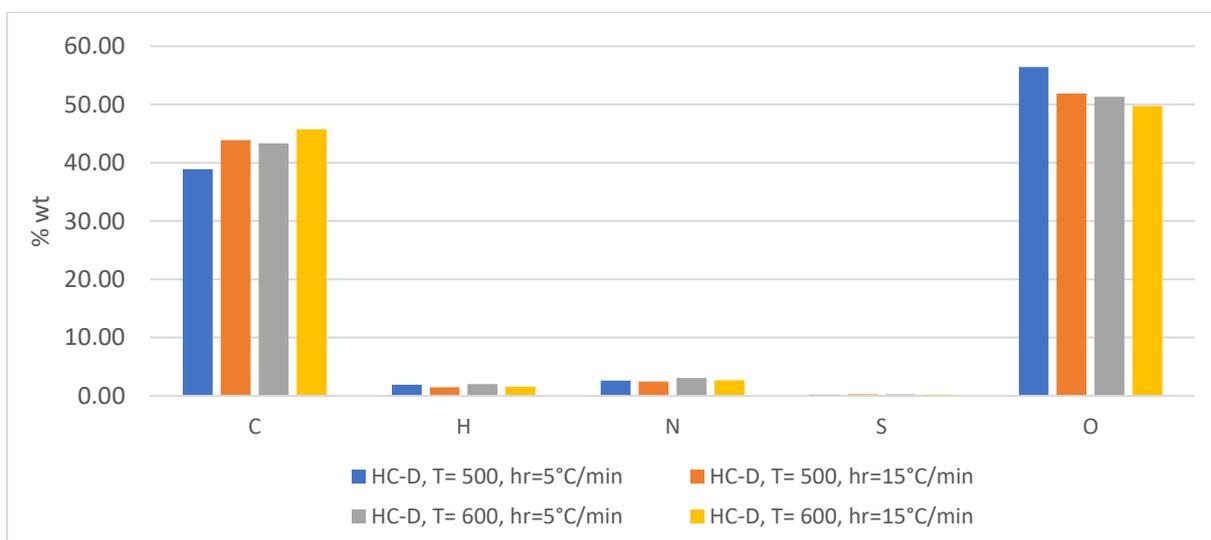


Figura 32-Composizione elementare del biochar da digestato idro-cavitato nelle prove di pirolisi

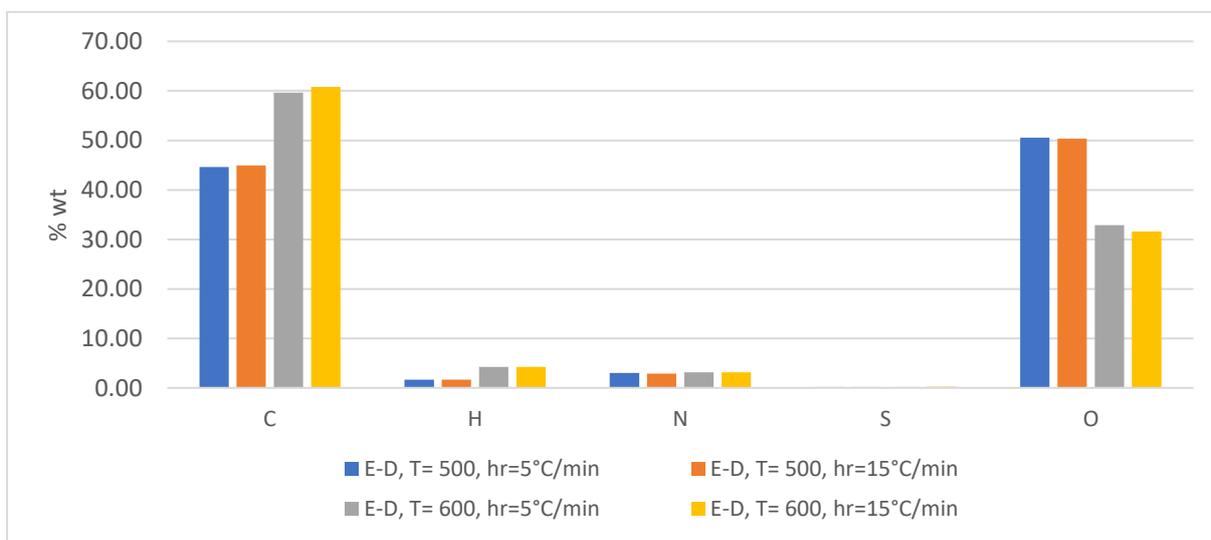


Figura 33-Composizione elementare del biochar da digestato enzimatico nelle prove di pirolisi

A conferma di questo andamento del contenuto elementare, lo studio di (Basinas et al., 2023), trattante pirolisi di digestato proveniente da digestione anaerobica mesofila, attesta un aumento del contenuto di carbonio nel biochar dal 42.10 % wt a 500 °C al 43.53 % wt a 600 °C, così come una diminuzione del contenuto di ossigeno organico dal 17.35 % wt a 500 °C al 6.84 % wt a 600 °C.

#### 4.2.4. pH del biochar

Il pH è un parametro importante che influenza la tipologia di terreno nel quale il biochar può essere usato come ammendante: il pH dei terreni poco fertili, poiché molto sfruttati, tende a valori acidi per cui il pH del biochar che viene utilizzato deve avere un pH affine e quindi basico affinché sia efficace. Come mostrato in Fig. 34, il pH dei diversi biochar aumenta, verso valori sempre più basici, all'aumentare sia della temperatura operativa sia della velocità di riscaldamento con cui avviene la pirolisi.

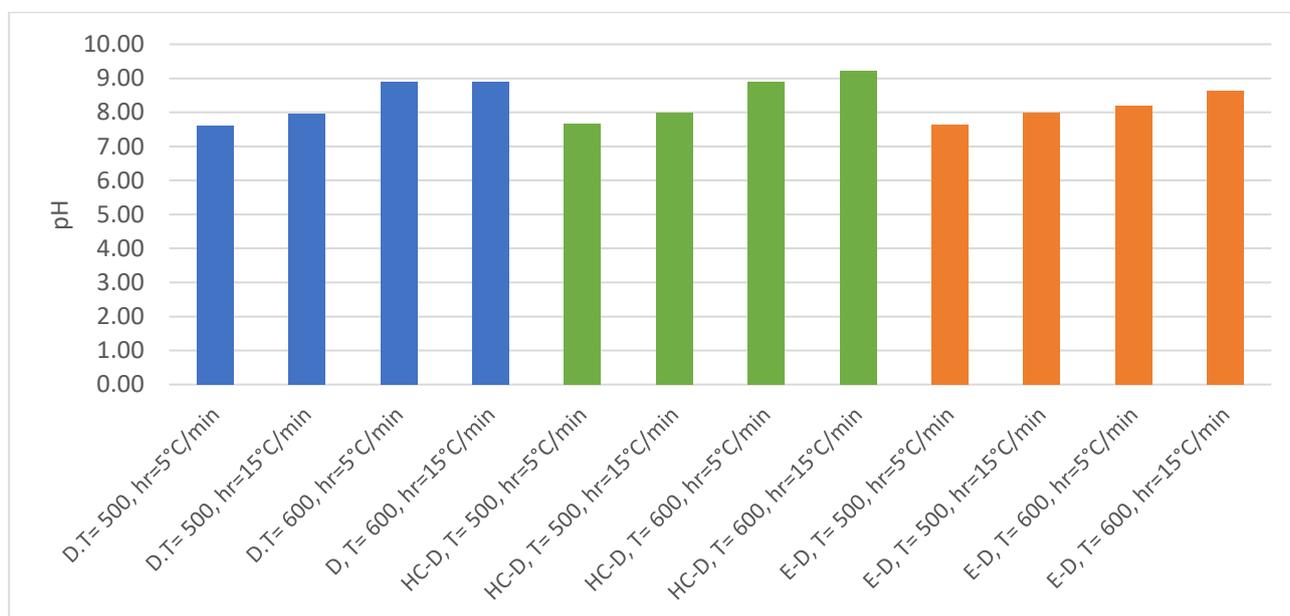


Figura 34-pH dei biochar ottenuti nelle prove di pirolisi

Questo aumento del pH può essere spiegato con l'accumulo di ceneri arricchite con metalli alcalini e alcalino-terrosi. Questo andamento del pH con temperatura e velocità di riscaldamento è confermato dalla letteratura: nello studio (Peng et al., 2021) il pH passa da un valore di circa 11 a 500 °C a circa 12.5 a 600 °C.

#### 4.2.5. Potere calorifico superiore del biochar

Come mostrato in Fig. 35, il potere calorifico superiore diminuisce all'aumentare della temperatura e della velocità di riscaldamento con cui avviene la pirolisi dei tre diversi digestati poiché all'aumentare della temperatura, incrementa il contenuto di cenere che comporta una diminuzione del potere calorifico superiore. Questi valori trovano conferma in letteratura (Miliotti et al., 2020) in cui il potere calorifico superiore del biochar risulta essere pari a 24,64 MJ/kg, valore comparabile con quello dei biochar ottenuti

dai tre diversi digestati durante l'attività sperimentale. La valorizzazione energetica del biochar non risulta sostenibile a causa della formazione di ceneri ricche di metalli che sarebbero difficili da smaltire.

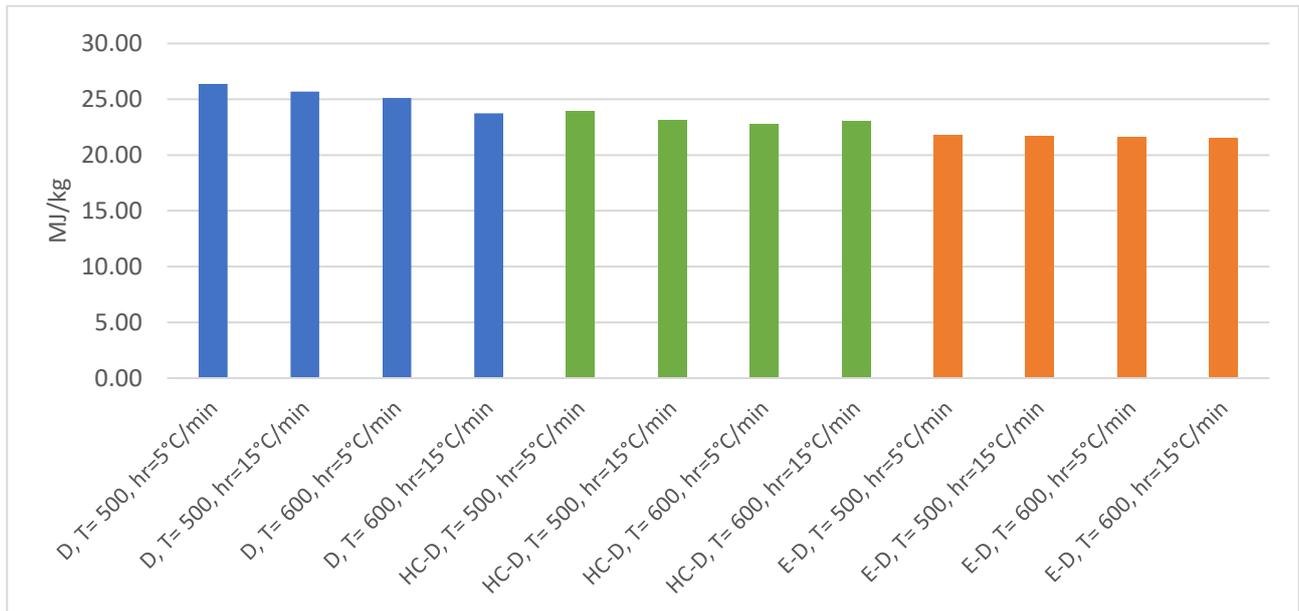


Figura 35-Potere calorifico superiore dei biochar ottenuti nelle prove di pirolisi

#### 4.2.6. L'area superficiale specifica del biochar

Come si evince dalla Fig. 36, l'area superficiale specifica aumenta con la temperatura e la velocità di riscaldamento: questo può essere collegato alla degradazione della cellulosa e dell'emicellulosa ad alta temperatura che causa la formazione, e successivo rilascio, di composti volatili che portano alla formazione di porosità all'interno del biochar.

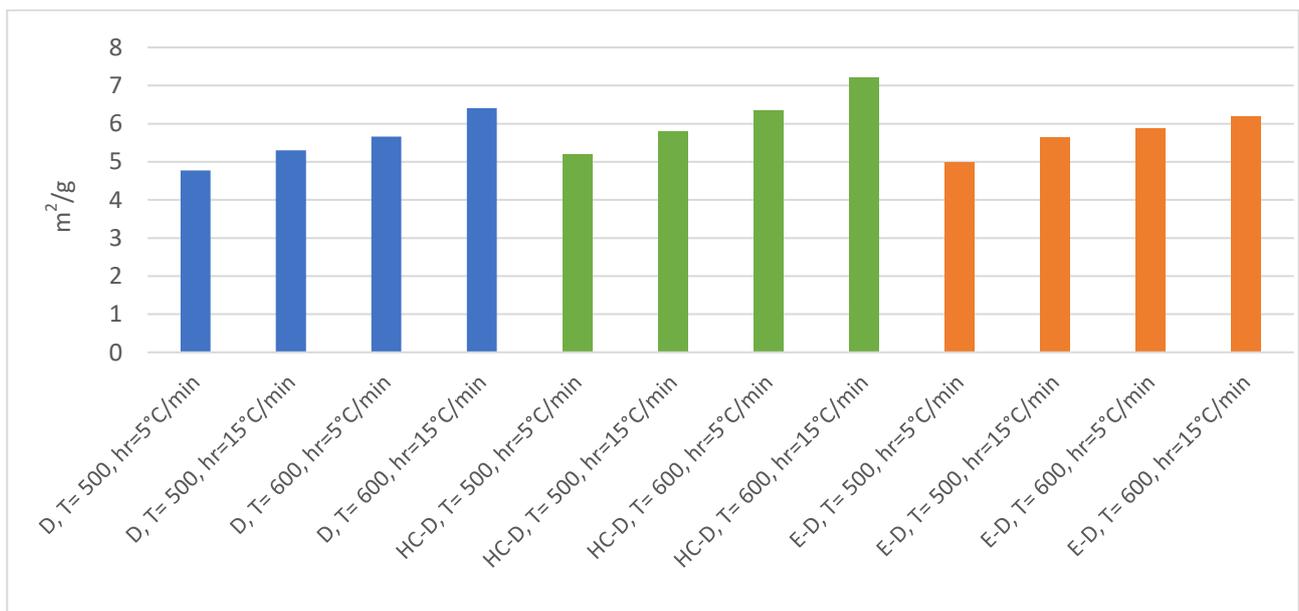


Figura 36-Area superficiale specifica dei biochar ottenuti nelle prove di pirolisi

In Fig. 37, sono invece riportati i valori di dimensione media dei pori all'interno del biochar al variare dei parametri di processo. Si vede come un incremento di questi ultimi porti a una diminuzione della dimensione dei canali all'interno dei diversi residui.

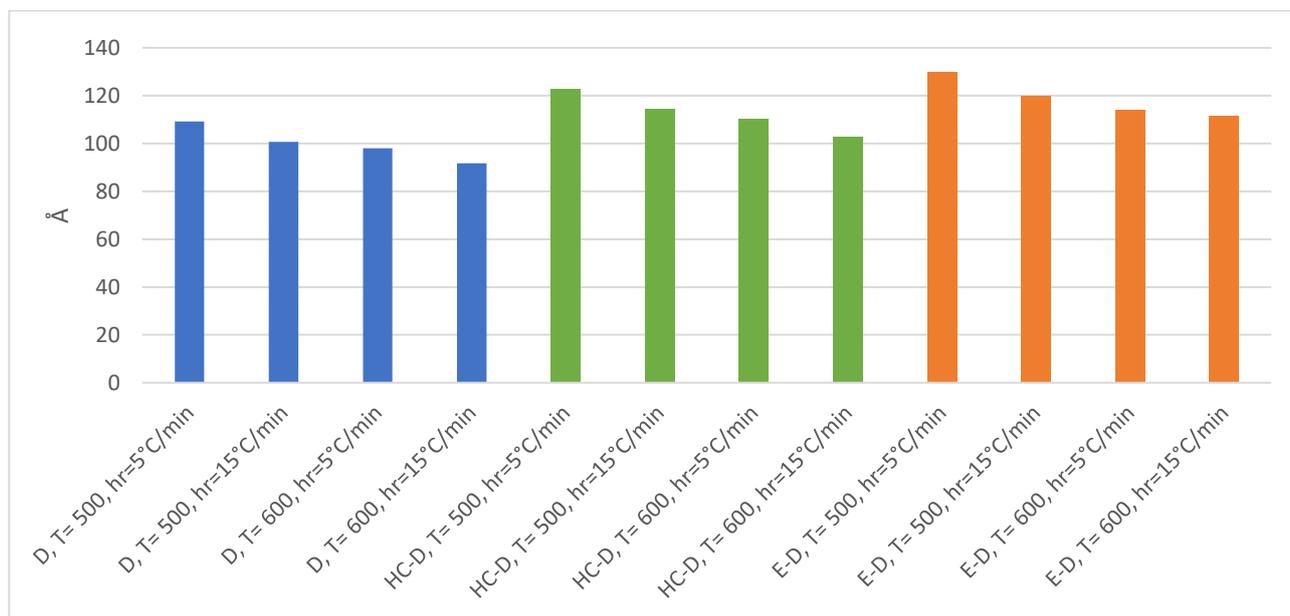


Figura 37-Dimensione dei pori dei biochar ottenuti nelle prove di pirolisi

Confrontando i risultati conseguiti con la letteratura, lo studio di (J. Zhao et al., 2022) attesta un aumento dell'area superficiale del biochar da 3.47 m<sup>2</sup>/g a 500 °C a 4.42 m<sup>2</sup>/g a 600 °C, in accordo con quanto ottenuto sperimentalmente. Inoltre, la dimensione dei pori passa da 16.13 Å a 500 °C a 6.29 Å a 600 °C, andando a confermare l'andamento evidenziato nei risultati.

#### 4.2.7. Resa del pirogas

In Fig. 38 sono riportate le rese in pirogas dei tre digestati al variare di temperatura e velocità di riscaldamento della pirolisi. Per le tre tipologie di digestato si evince come ad un aumento di questi due parametri corrisponda un incremento della resa: l'aumento di temperatura e velocità di riscaldamento favoriscono il completamento delle reazioni di decomposizione delle macromolecole, in particolare della lignina, e quindi il rilascio dei composti volatili (Mohanty et al., 2013). Inoltre, si nota come la resa in pirogas dei digestati provenienti da FORSU pretratta risulti minore rispetto a quella del digestato di FORSU tal quale. Questo accade perché i digestati derivanti dalla FORSU pretrattata hanno, di conseguenza, una struttura più semplice ma sono meno ricchi in termini di composizione rispetto al digestato tal quale.

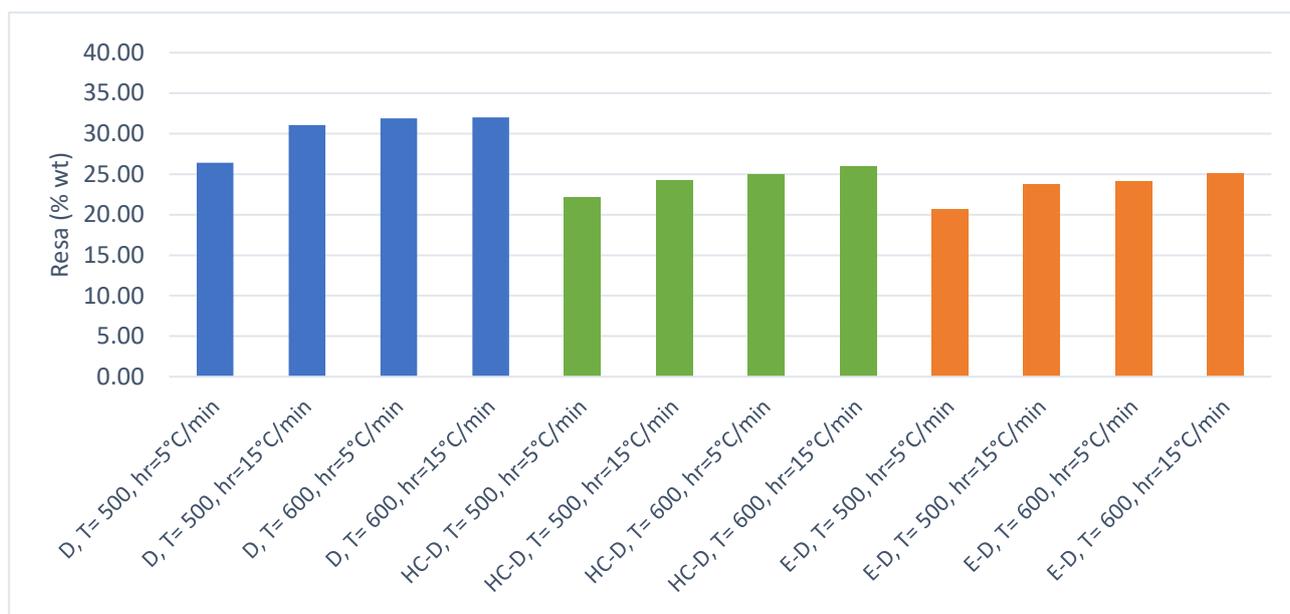


Figura 38-Rese dei digestati in pirogas delle prove di pirolisi

L'aumento della resa in pirogas in seguito a una variazione positiva della temperatura di processo, oltre che coerente dal punto di vista teorico, è confermato in letteratura (Feng et al., 2022) in cui la resa in pirogas aumenta dal 11.10 % wt a 500 °C a 11.82 % wt a 600 °C, seppur con valori inferiori rispetto a quelli ottenuti sperimentalmente.

#### 4.2.8. Composizione del pirogas

L'analisi della composizione del pirogas è avvenuta tramite gascromatografo come descritto nel capitolo 3. Come mostrato in Fig. 39, il pirogas prodotto nelle diverse prove contiene per lo più CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> ma anche tracce di composti C<sub>2</sub>, in particolare etilene (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) ed etano (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>), e C<sub>3</sub>, questo perché l'alta temperatura promuove le reazioni dei radicali liberi, contribuendo alla formazione di H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> e olefine leggere (Xu et al., 2020). La presenza di ossigeno può essere legata all'incertezza rappresentata dal collegamento della sacca di raccolta al condensatore.

Il rilascio di prodotti gassosi avviene principalmente a basse temperature (200-400 °C), che corrisponde con l'osservazione della maggior perdita di peso della biomassa descritta nell'analisi termogravimetrica. In particolare, il rilascio di CO<sub>2</sub> dalla pirolisi della biomassa è dovuto principalmente all'emicellulosa a bassa temperatura (< 500 °C) e alla lignina ad alta temperatura (> 500 °C), mentre la cellulosa contribuisce solo una piccola parte a bassa temperatura. Mentre emicellulosa, cellulosa e lignina contribuiscono al rilascio di CH<sub>4</sub> dalla pirolisi della biomassa, rispettivamente a basse, medie e alte temperature (Yang et al., 2007). Poiché tra gli idrocarburi leggeri è il più prevalente, ha un ruolo fondamentale poiché contribuisce all'incremento del potere calorifico del pirogas rendendolo un prodotto dal valore aggiunto.

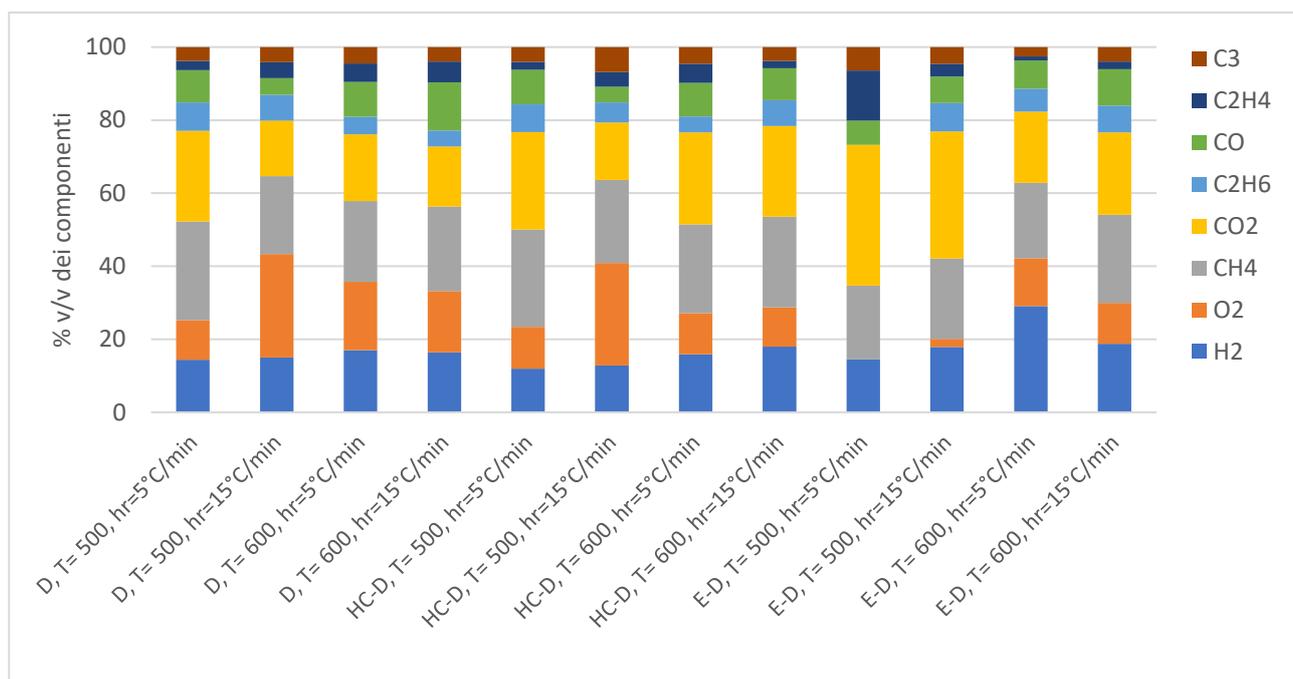


Figura 39-Composizione del pirogas delle prove di pirolisi

Riferendosi ai soli valori delle concentrazioni dei gas più presenti ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$  e  $\text{CO}$ ) non si riscontra un andamento lineare rispetto alla temperatura o alla velocità di riscaldamento. Confrontando, però, i risultati ottenuti con quelli trovati in letteratura (Feng et al., 2022) la concentrazione di  $\text{CH}_4$  risulta maggiore, 20-26 % v/v contro 13-17 % v/v rispettivamente, operando alle stesse temperature di 500 e 600 °C.

#### 4.2.9. Potere calorifico superiore (HHV) del pirogas

In Fig. 40 sono riportati i valori di HHV dei pirogas prodotti durante la pirolisi dei diversi digestati al variare dei due parametri operativi, temperatura e velocità di riscaldamento, e ricavati secondo le metodologie descritte nel capitolo 4. Il comportamento del HHV dei diversi pirogas segue un andamento pressoché lineare e crescente con l'incremento dei due parametri sopracitati. Il potere calorifico superiore è profondamente influenzato dalla concentrazione di metano presente nel pirogas e, essendo questo particolarmente presente rispetto ad altri gas come la  $\text{CO}_2$ , ne risultano valori di HHV relativamente alti. L'andamento crescente del HHV dei pirogas rispetto all'incremento di temperatura e velocità di riscaldamento trova conferma in letteratura (Chen et al., 2016). Anche in questo caso, va considerata l'incertezza dovuta al collegamento della sacca di raccolta del pirogas al condensatore che influenza i risultati ottenuti inevitabilmente.

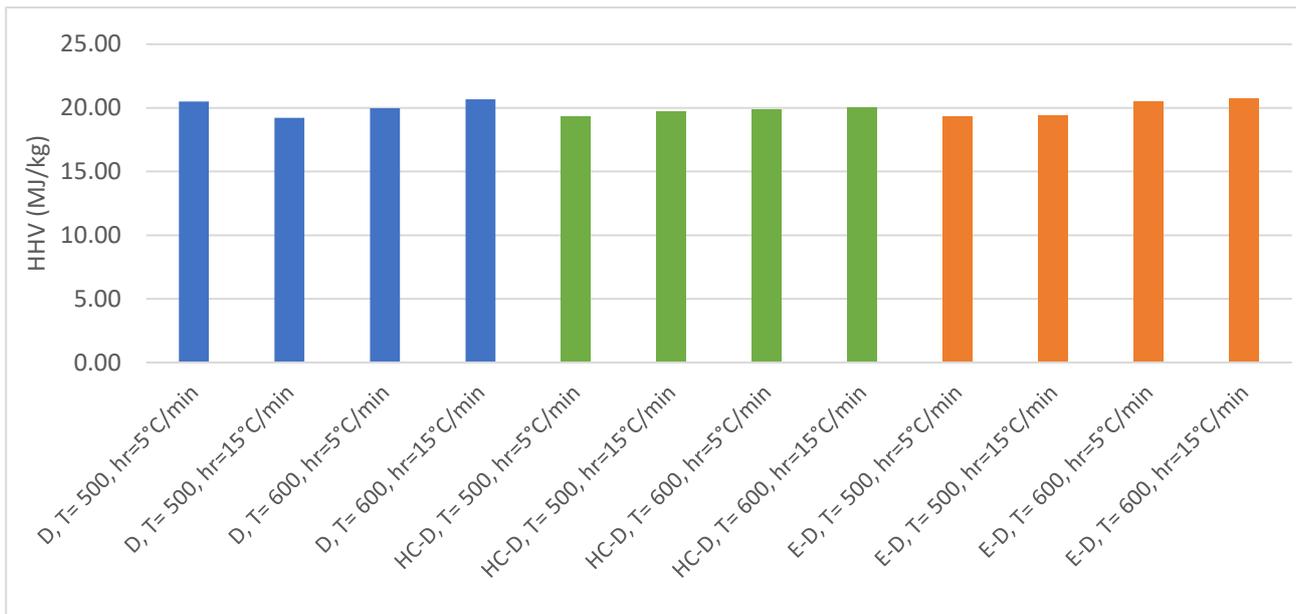


Figura 40-Potere calorifico superiore del pirogas delle prove di pirolisi

#### 4.2.10. Resa del bio-olio

La resa del bio-olio ha un andamento lineare e crescente con l'aumento sia della temperatura sia della velocità di riscaldamento per i tre i digestati sottoposti a pirolisi, come mostrato in Fig. 41. Questo aumento avviene a discapito della resa a biochar, come già descritto in precedenza, poiché con l'aumento della temperatura si completa la degradazione delle macromolecole con successiva liberazione dei composti volatili. Alcuni di questi, gli incondensabili, restano nel pirogas mentre gli altri condensano contribuendo alla resa del bio-olio.

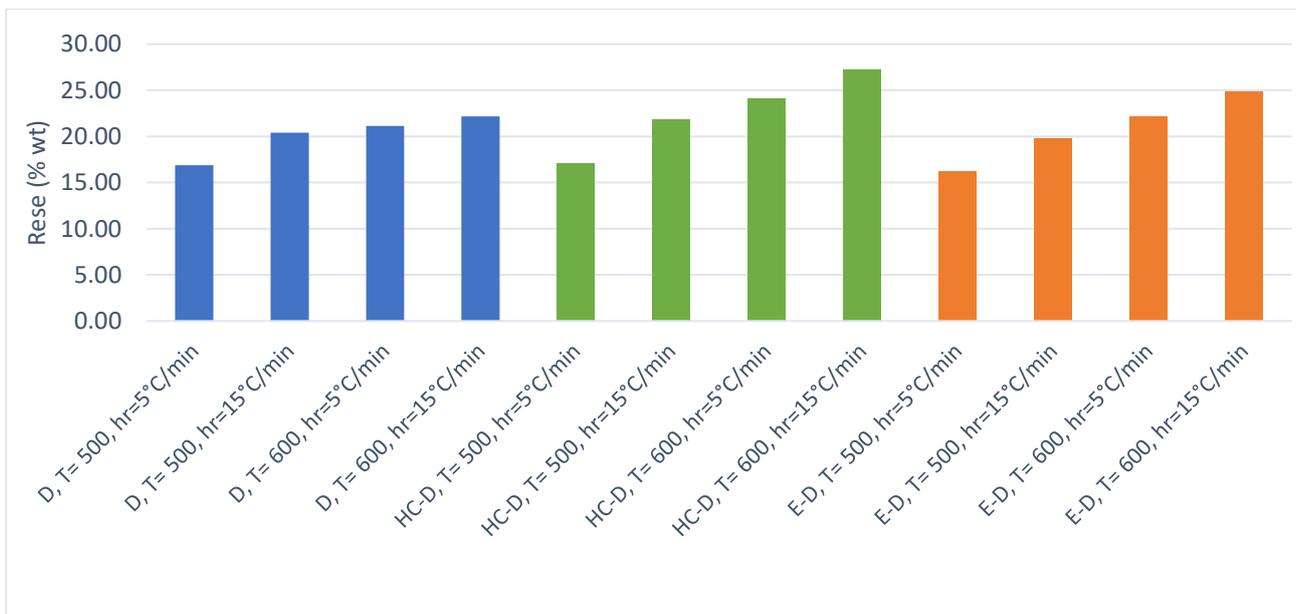


Figura 41-Rese dei digestati in bio-olio delle prove di pirolisi

L'andamento crescente della resa del bio-olio con temperatura e velocità di riscaldamento trova conferma in letteratura con lo studio (Feng et al., 2022) in cui la resa aumenta dal 26.27 % wt a 500 °C al 28.93 % wt a 600 °C.

#### 4.2.11. Potere calorifico superiore del bio-olio

Il potere calorifico superiore dell'olio è stato ricavato secondo le modalità descritte nel capitolo 3. Come mostrato in Fig. 42, l'andamento del HHV del bio-olio prodotto nelle diverse prove di pirolisi dei tre digestati segue un andamento lineare e crescente con i due parametri di processo, temperatura e velocità di riscaldamento. Incrementando questi due fattori aumenta anche la resa dell'olio dovuta alla degradazione della cellulosa e quest'ultima, degradandosi, contribuisce a un incremento in concentrazione e dei composti che costituiscono l'olio, comportando un ragionevole incremento del potere calorifico.

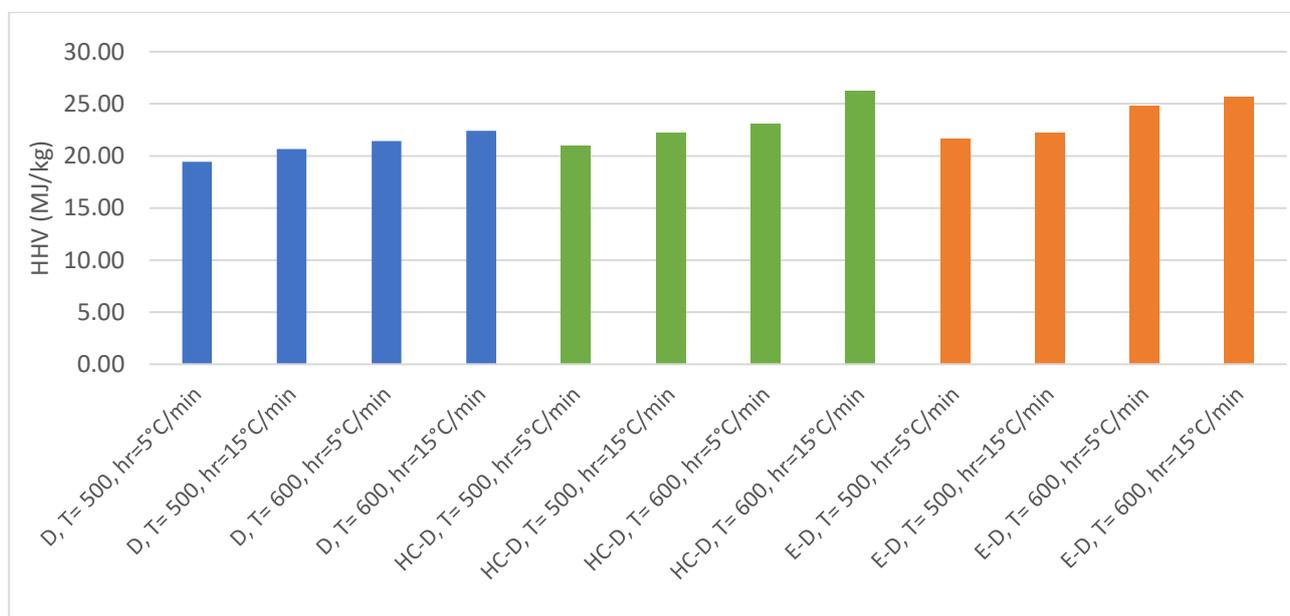


Figura 42-Potere calorifico superiore del bio-olio delle prove di pirolisi

A conferma dei risultati ottenuti, lo studio condotto da (J. Zhao et al., 2022) riporta un aumento del potere calorifico da circa 17 kJ/Nm<sup>3</sup> a 500 °C a circa 20 kJ/Nm<sup>3</sup> a 600 °C.

### 4.3. Progettazione d'impianto

Come descritto nel Capitolo 3 e sulla base dei dati ottenuti durante l'attività sperimentale di pirolisi, sono di seguito riportati i risultati riguardanti il dimensionamento e le prestazioni energetiche relative ad ogni filiera d'impianto comprendente entrambe le sezioni di digestione anaerobica (DA) e pirolisi (PY) del digestato al variare dei parametri operativi di temperatura e velocità di riscaldamento.

#### 4.3.1. DA di FORSU pretrattata enzimaticamente

Con un'alimentazione in entrata di 105 t/d di FORSU da trattare e sulla base dei dati dello studio di (Demichelis et al., 2022) riportati nel Capitolo 3.6.1., in Tab. 7 sono mostrati i risultati del dimensionamento della sezione di digestione nel caso di FORSU pretrattata enzimaticamente prima di essere sottoposta a digestione anaerobica:

|  |         |
|--|---------|
| <i>Deposito di raccolta FORSU</i>            |         |
| Volume (m <sup>3</sup> )                     | 315     |
| <i>Serbatoio di diluizione</i>               |         |
| Acqua richiesta (m <sup>3</sup> /d)          | 87.50   |
| Volume (m <sup>3</sup> )                     | 240.63  |
| <i>Serbatoio di pretrattamento</i>           |         |
| Enzima UPP2 richiesto (L/d)                  | 115.50  |
| Volume (m <sup>3</sup> )                     | 20.06   |
| Energia richiesta (kJ/s)                     | 12.62   |
| <i>Reattore di digestione anaerobica</i>     |         |
| Numero di reattori                           | 2       |
| Volume (m <sup>3</sup> )                     | 1685.39 |
| Biogas prodotto (m <sup>3</sup> /d)          | 5991.47 |
| CH <sub>4</sub> prodotto (m <sup>3</sup> /d) | 3594.88 |
| Digestato prodotto (t/d)                     | 182.11  |
| Energia richiesta (kJ/s)                     | 66.37   |
| <i>Gasometro</i>                             |         |
| Volume (m <sup>3</sup> )                     | 5991.47 |
| <i>Serbatoio del digestato</i>               |         |
| Volume (m <sup>3</sup> )                     | 227.63  |

Tabella 7-Risultati dimensionamento della sezione di digestione della FORSU pretrattata enzimaticamente

Nella Tab. 8 sono, invece, mostrati i risultati del dimensionamento della sezione di co-digestione nel caso di utilizzo di inoculo (CAS):

|  |        |
|--|--------|
| <i>Deposito di raccolta FORSU</i>        |        |
| Volume (m <sup>3</sup> )                 | 315    |
| <i>Serbatoio di diluizione</i>           |        |
| Acqua richiesta (m <sup>3</sup> /d)      | 87.50  |
| Volume (m <sup>3</sup> )                 | 240.63 |
| <i>Serbatoio di pretrattamento</i>       |        |
| Enzima UPP2 richiesto (L/d)              | 115.50 |
| Volume (m <sup>3</sup> )                 | 20.06  |
| Energia richiesta (kJ/s)                 | 12.62  |
| <i>Serbatoio di acclimamento inoculo</i> |        |
| CAS (t/d)                                | 5.20   |
| Volume (m <sup>3</sup> )                 | 64.97  |

| <i>Reattore di digestione anaerobica</i>     |         |
|--|---------|
| Numero di reattori                           | 2       |
| Volume (m <sup>3</sup> )                     | 1236.33 |
| Biogas prodotto (m <sup>3</sup> /d)          | 9023.85 |
| CH <sub>4</sub> prodotto (m <sup>3</sup> /d) | 6036.20 |
| Digestato prodotto (t/d)                     | 187.09  |
| Energia richiesta (kJ/s)                     | 53.99   |
| <i>Gasometro</i>                             |         |
| Volume (m <sup>3</sup> )                     | 9023.85 |
| <i>Serbatoio del digestato</i>               |         |
| Volume (m <sup>3</sup> )                     | 233.86  |

Tabella 8-Risultati dimensionamento della sezione di co-digestione della FORSU pretrattata enzimaticamente

#### 4.3.2. PY digestato enzimatico a 500 °C, 5 °C/min

| <i>Centrifuga Pusher PM-23</i>             |         |
|--|---------|
| Solido estratto (t/h)                      | 0.57    |
| Energia richiesta (kJ/s)                   | 2       |
| <i>Serbatoio del digestato concentrato</i> |         |
| Volume (m <sup>3</sup> )                   | 11.01   |
| <i>Serbatoio acqua separata</i>            |         |
| Volume (m <sup>3</sup> )                   | 210.56  |
| <i>Reattore di pirolisi RE-CORD</i>        |         |
| Max input (kg/h)                           | 440     |
| Tempo di residenza (min)                   | 30-40   |
| Pirogas prodotto (t/d)                     | 4.41    |
| Bio-olio prodotto (t/d)                    | 4.37    |
| Biochar prodotto (t/d)                     | 4.88    |
| Energia richiesta (kJ/s)                   | 30      |
| <i>Gasometro</i>                           |         |
| Volume (m <sup>3</sup> )                   | 3832.42 |
| <i>Serbatoio del bio-olio</i>              |         |
| Volume (m <sup>3</sup> )                   | 5.93    |
| <i>Serbatoio del biochar</i>               |         |
| Volume (m <sup>3</sup> )                   | 6.19    |

Tabella 9-Risultati dimensionamento della sezione di pirolisi a 500 °C, 5 °C/min del digestato pretrattata enzimaticamente

#### 4.3.3. PY digestato enzimatico a 500 °C, 15 °C/min

| <i>Centrifuga Pusher PM-23</i> |      |
|--------------------------------|------|
| Solido estratto (t/h)          | 0.57 |
| Energia richiesta (kJ/s)       | 2    |

|  |         |
|--|---------|
| <i>Serbatoio del digestato concentrato</i> |         |
| Volume (m <sup>3</sup> )                   | 11.01   |
| <i>Serbatoio acqua separata</i>            |         |
| Volume (m <sup>3</sup> )                   | 210.56  |
| <i>Reattore di pirolisi RE-CORD</i>        |         |
| Max input (kg/h)                           | 440     |
| Tempo di residenza (min)                   | 30-40   |
| Pirogas prodotto (t/d)                     | 5,81    |
| Bio-olio prodotto (t/d)                    | 3,19    |
| Biochar prodotto (t/d)                     | 4,66    |
| Energia richiesta (kJ/s)                   | 30      |
| <i>Gasometro</i>                           |         |
| Volume (m <sup>3</sup> )                   | 5055,45 |
| <i>Serbatoio del bio-olio</i>              |         |
| Volume (m <sup>3</sup> )                   | 4,33    |
| <i>Serbatoio del biochar</i>               |         |
| Volume (m <sup>3</sup> )                   | 5,91    |

Tabella 10-Risultati dimensionamento della sezione di pirolisi a 500 °C, 15 °C/min del digestato pretrattata enzimaticamente

#### 4.3.4. PY digestato enzimatico a 600 °C, 5 °C/min

|  |         |
|--|---------|
| <i>Centrifuga Pusher PM-23</i>             |         |
| Solido estratto (t/h)                      | 0.57    |
| Energia richiesta (kJ/s)                   | 2       |
| <i>Serbatoio del digestato concentrato</i> |         |
| Volume (m <sup>3</sup> )                   | 11.01   |
| <i>Serbatoio acqua separata</i>            |         |
| Volume (m <sup>3</sup> )                   | 210.56  |
| <i>Reattore di pirolisi RE-CORD</i>        |         |
| Max input (kg/h)                           | 440     |
| Tempo di residenza (min)                   | 30-40   |
| Pirogas prodotto (t/d)                     | 3.76    |
| Bio-olio prodotto (t/d)                    | 5.06    |
| Biochar prodotto (t/d)                     | 4.83    |
| Energia richiesta (kJ/s)                   | 30      |
| <i>Gasometro</i>                           |         |
| Volume (m <sup>3</sup> )                   | 3270.35 |
| <i>Serbatoio del bio-olio</i>              |         |
| Volume (m <sup>3</sup> )                   | 6.88    |
| <i>Serbatoio del biochar</i>               |         |
| Volume (m <sup>3</sup> )                   | 6.13    |

Tabella 11-Risultati dimensionamento della sezione di pirolisi a 600 °C, 5 °C/min del digestato pretrattata enzimaticamente

#### 4.3.5. PY digestato enzimatico a 600 °C, 15 °C/min

| <i>Centrifuga Pusher PM-23</i>             |         |
|--|---------|
| Solido estratto (t/h)                      | 0.57    |
| Energia richiesta (kJ/s)                   | 2       |
| <i>Serbatoio del digestato concentrato</i> |         |
| Volume (m <sup>3</sup> )                   | 11.01   |
| <i>Serbatoio acqua separata</i>            |         |
| Volume (m <sup>3</sup> )                   | 210.56  |
| <i>Reattore di pirolisi RE-CORD</i>        |         |
| Max input (kg/h)                           | 440     |
| Tempo di residenza (min)                   | 30-40   |
| Pirogas prodotto (t/d)                     | 4.11    |
| Bio-olio prodotto (t/d)                    | 4.96    |
| Biochar prodotto (t/d)                     | 4.59    |
| Energia richiesta (kJ/s)                   | 30      |
| <i>Gasometro</i>                           |         |
| Volume (m <sup>3</sup> )                   | 3570.67 |
| <i>Serbatoio del bio-olio</i>              |         |
| Volume (m <sup>3</sup> )                   | 6.74    |
| <i>Serbatoio del biochar</i>               |         |
| Volume (m <sup>3</sup> )                   | 5.82    |

Tabella 12-Risultati dimensionamento della sezione di pirolisi a 600 °C, 15 °C/min del digestato pretrattata enzimaticamente

#### 4.3.6. DA FORSU idro-cavitata

Con un'alimentazione in entrata di 105 t/d di FORSU da trattare e sulla base dei dati dello studio di (Demichelis et al., 2022) riportati nel Capitolo 3.6.1., in Tab. 13 sono mostrati i risultati del dimensionamento della sezione di digestione nel caso di FORSU pretrattata con cavitazione idro-dinamica prima di essere sottoposta a digestione anaerobica:

| <i>Deposito di raccolta FORSU</i>       |        |
|---|--------|
| Volume (m <sup>3</sup> )                | 315    |
| <i>Serbatoio di diluizione</i>          |        |
| Acqua richiesta (m <sup>3</sup> /d)     | 87.50  |
| Volume (m <sup>3</sup> )                | 240.63 |
| <i>ROTOCAV cavitatore idro-dinamico</i> |        |
| Modello                                 | B22    |
| Energia richiesta (kJ/s)                | 22     |

| <i>Reattore di digestione anaerobica</i>     |         |
|--|---------|
| Numero di reattori                           | 2       |
| Volume (m <sup>3</sup> )                     | 1684.38 |
| Biogas prodotto (m <sup>3</sup> /d)          | 7407.72 |
| CH <sub>4</sub> prodotto (m <sup>3</sup> /d) | 4864.66 |
| Digestato prodotto (t/d)                     | 182.11  |
| Energia richiesta (kJ/s)                     | 66.35   |
| <i>Gasometro</i>                             |         |
| Volume (m <sup>3</sup> )                     | 7407.72 |
| <i>Serbatoio del digestato</i>               |         |
| Volume (m <sup>3</sup> )                     | 227.63  |

Tabella 13-Risultati dimensionamento della sezione di digestione della FORSU pretrattata con cavitazione idro-dinamica

Nella Tab. 14 sono mostrati i risultati del dimensionamento della sezione di co-digestione nel caso di utilizzo di inoculo (CAS):

| <i>Deposito di raccolta FORSU</i>            |                          |
|--|--------------------------|
| Volume (m <sup>3</sup> )                     | 315                      |
| <i>Serbatoio di diluizione</i>               |                          |
| Acqua richiesta (m <sup>3</sup> /d)          | 87.50                    |
| Volume (m <sup>3</sup> )                     | 240.63                   |
| <i>ROTOCAV cavitatore idro-dinamico</i>      |                          |
| Modello                                      | Modello                  |
| Energia richiesta (kJ/s)                     | Energia richiesta (kJ/s) |
| <i>Serbatoio di acclimatamento inoculo</i>   |                          |
| CAS (t/d)                                    | 5.20                     |
| Volume (m <sup>3</sup> )                     | 64.97                    |
| <i>Reattore di digestione anaerobica</i>     |                          |
| Numero di reattori                           | 2                        |
| Volume (m <sup>3</sup> )                     | 1235.61                  |
| Biogas prodotto (m <sup>3</sup> /d)          | 9523,64                  |
| CH <sub>4</sub> prodotto (m <sup>3</sup> /d) | 9523,64                  |
| Digestato prodotto (t/d)                     | 6657,24                  |
| Energia richiesta (kJ/s)                     | 53.97                    |
| <i>Gasometro</i>                             |                          |
| Volume (m <sup>3</sup> )                     | 9523.64                  |
| <i>Serbatoio del digestato</i>               |                          |
| Volume (m <sup>3</sup> )                     | 227.36                   |

Tabella 14-Risultati dimensionamento della sezione di co-digestione della FORSU pretrattata con cavitazione idro-dinamica

#### 4.3.7. PY digestato idro-cavitato a 500 °C, 5 °C/min

| <i>Centrifuga Pusher PM-23</i>             |         |
|--|---------|
| Solido estratto (t/h)                      | 0.57    |
| Energia richiesta (kJ/s)                   | 2       |
| <i>Serbatoio del digestato concentrato</i> |         |
| Volume (m <sup>3</sup> )                   | 11.01   |
| <i>Serbatoio acqua separata</i>            |         |
| Volume (m <sup>3</sup> )                   | 210.56  |
| <i>Reattore di pirolisi RE-CORD</i>        |         |
| Max input (kg/h)                           | 440     |
| Tempo di residenza (min)                   | 30-40   |
| Pirogas prodotto (t/d)                     | 3.90    |
| Bio-olio prodotto (t/d)                    | 4.42    |
| Biochar prodotto (t/d)                     | 5.34    |
| Energia richiesta (kJ/s)                   | 30      |
| <i>Gasometro</i>                           |         |
| Volume (m <sup>3</sup> )                   | 3390.21 |
| <i>Serbatoio del bio-olio</i>              |         |
| Volume (m <sup>3</sup> )                   | 6.01    |
| <i>Serbatoio del biochar</i>               |         |
| Volume (m <sup>3</sup> )                   | 6.77    |

Tabella 15-Risultati dimensionamento della sezione di pirolisi a 500 °C, 5 °C/min del digestato pretrattata con cavitazione

#### 4.3.8. PY digestato idro-cavitato a 500 °C, 15 °C/min

| <i>Centrifuga Pusher PM-23</i>             |         |
|--|---------|
| Solido estratto (t/h)                      | 0.57    |
| Energia richiesta (kJ/s)                   | 2       |
| <i>Serbatoio del digestato concentrato</i> |         |
| Volume (m <sup>3</sup> )                   | 11.01   |
| <i>Serbatoio acqua separata</i>            |         |
| Volume (m <sup>3</sup> )                   | 210.56  |
| <i>Reattore di pirolisi RE-CORD</i>        |         |
| Max input (kg/h)                           | 440     |
| Tempo di residenza (min)                   | 30-40   |
| Pirogas prodotto (t/d)                     | 4.84    |
| Bio-olio prodotto (t/d)                    | 3.69    |
| Biochar prodotto (t/d)                     | 5.13    |
| Energia richiesta (kJ/s)                   | 30      |
| <i>Gasometro</i>                           |         |
| Volume (m <sup>3</sup> )                   | 4207.71 |
| <i>Serbatoio del bio-olio</i>              |         |

|                              |      |
|------------------------------|------|
| Volume (m <sup>3</sup> )     | 5.02 |
| <i>Serbatoio del biochar</i> |      |
| Volume (m <sup>3</sup> )     | 6.50 |

Tabella 16-Risultati dimensionamento della sezione di pirolisi a 500 °C, 15 °C/min del digestato pretrattata con cavitazione

#### 4.3.9. PY digestato idro-cavitato a 600 °C, 5 °C/min

|  |         |
|--|---------|
| <i>Centrifuga Pusher PM-23</i>             |         |
| Solido estratto (t/h)                      | 0.57    |
| Energia richiesta (kJ/s)                   | 2       |
| <i>Serbatoio del digestato concentrato</i> |         |
| Volume (m <sup>3</sup> )                   | 11.01   |
| <i>Serbatoio acqua separata</i>            |         |
| Volume (m <sup>3</sup> )                   | 210.56  |
| <i>Reattore di pirolisi RE-CORD</i>        |         |
| Max input (kg/h)                           | 440     |
| Tempo di residenza (min)                   | 30-40   |
| Pirogas prodotto (t/d)                     | 4.97    |
| Bio-olio prodotto (t/d)                    | 3.53    |
| Biochar prodotto (t/d)                     | 5.16    |
| Energia richiesta (kJ/s)                   | 30      |
| <i>Gasometro</i>                           |         |
| Volume (m <sup>3</sup> )                   | 4317.58 |
| <i>Serbatoio del bio-olio</i>              |         |
| Volume (m <sup>3</sup> )                   | 4.80    |
| <i>Serbatoio del biochar</i>               |         |
| Volume (m <sup>3</sup> )                   | 6.54    |

Tabella 17-Risultati dimensionamento della sezione di pirolisi a 600 °C, 5 °C/min del digestato pretrattata con cavitazione

#### 4.3.10. PY digestato idro-cavitato a 600 °C, 15 °C/min

|  |        |
|--|--------|
| <i>Centrifuga Pusher PM-23</i>             |        |
| Solido estratto (t/h)                      | 0.57   |
| Energia richiesta (kJ/s)                   | 2      |
| <i>Serbatoio del digestato concentrato</i> |        |
| Volume (m <sup>3</sup> )                   | 11.01  |
| <i>Serbatoio acqua separata</i>            |        |
| Volume (m <sup>3</sup> )                   | 210.56 |
| <i>Reattore di pirolisi RE-CORD</i>        |        |
| Max input (kg/h)                           | 440    |
| Tempo di residenza (min)                   | 30-40  |
| Pirogas prodotto (t/d)                     | 3.72   |

|                               |         |
|-------------------------------|---------|
| Bio-olio prodotto (t/d)       | 4.81    |
| Biochar prodotto (t/d)        | 5.12    |
| Energia richiesta (kJ/s)      | 30      |
| <i>Gasometro</i>              |         |
| Volume (m <sup>3</sup> )      | 3236.79 |
| <i>Serbatoio del bio-olio</i> |         |
| Volume (m <sup>3</sup> )      | 6.54    |
| <i>Serbatoio del biochar</i>  |         |
| Volume (m <sup>3</sup> )      | 6.49    |

Tabella 18-Risultati dimensionamento della sezione di pirolisi a 600 °C, 15 °C/min del digestato pretrattata con cavitazione

#### 4.3.11. Confronto energetico

Per individuare quali tra gli scenari sopra descritti siano i più energivori e quali producono più energia, in modo tale da verificare che la singola filiera sia in grado di autosostenersi, sono di seguito riportate le produzioni energetiche specifiche (sulla base dell'alimentazione di FORSU giornaliera) di ogni caso comprensivo di sezione di digestione anaerobica e pirolisi lenta ed è riportato in Fig. 43:

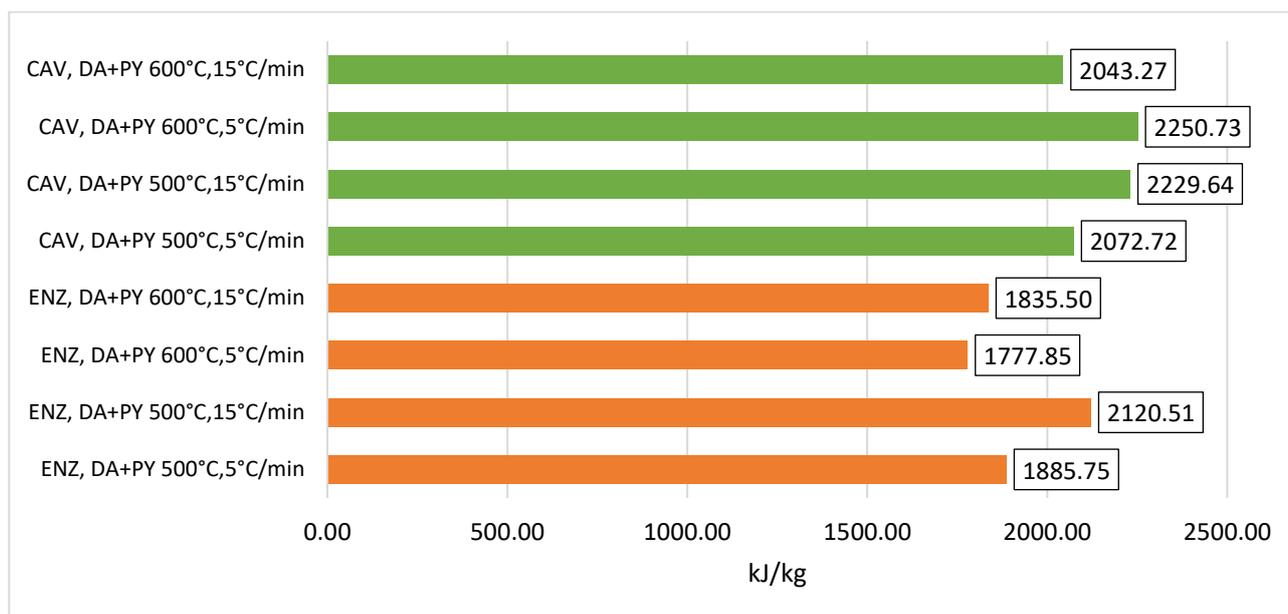


Figura 43-Produzioni energetiche specifiche dei diversi scenari di digestione e pirolisi

L'energia termica prodotta dal solo biogas è calcolata considerando il potere calorifico inferiore di 22 MJ/Nm<sup>3</sup> indicato all'interno dell'Autorizzazione Integrata Ambientale della Ditta SAN CARLO (7/07/2015), impianto usato come riferimento.

Considerando che, a meno del tipo di pretrattamento a cui è sottoposta la FORSU, ogni filiera è identica per apparecchiature e, quindi, per consumo energetico, in Fig. 44 sono mostrati i consumi specifici delle due tipologie d'impianto:

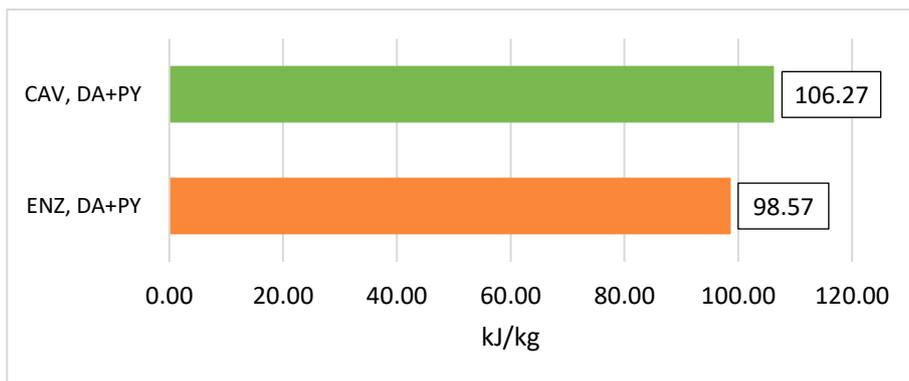


Figura 44-Consumi specifici nei due scenari

In particolare, nelle Fig. 45 e Fig. 46 sono riportati gli impatti percentuali che le varie unità hanno sulla richiesta energetica complessiva:

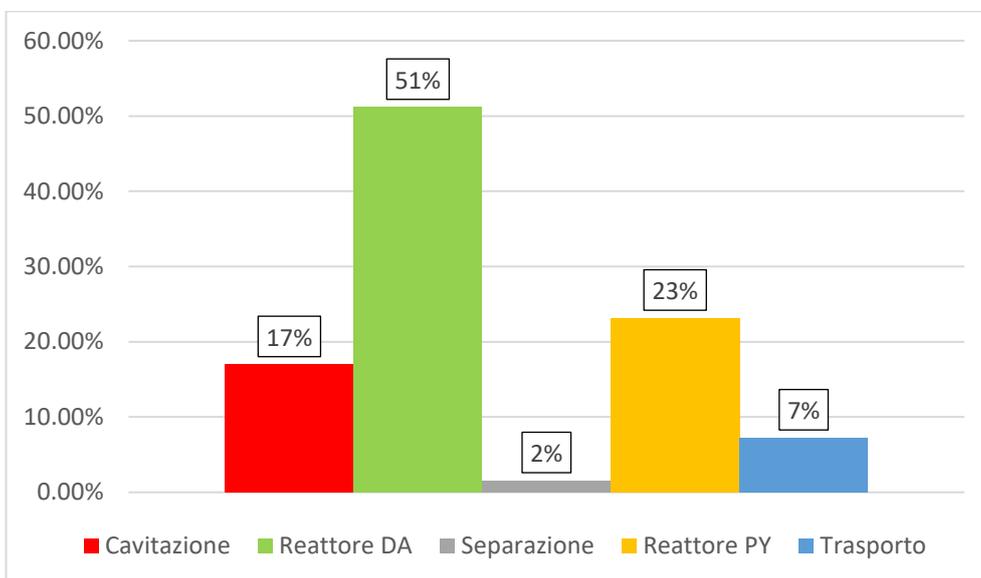


Figura 45-Impatti energetici percentuali delle unità nel caso di FORSU cavitata idro-dinamicamente

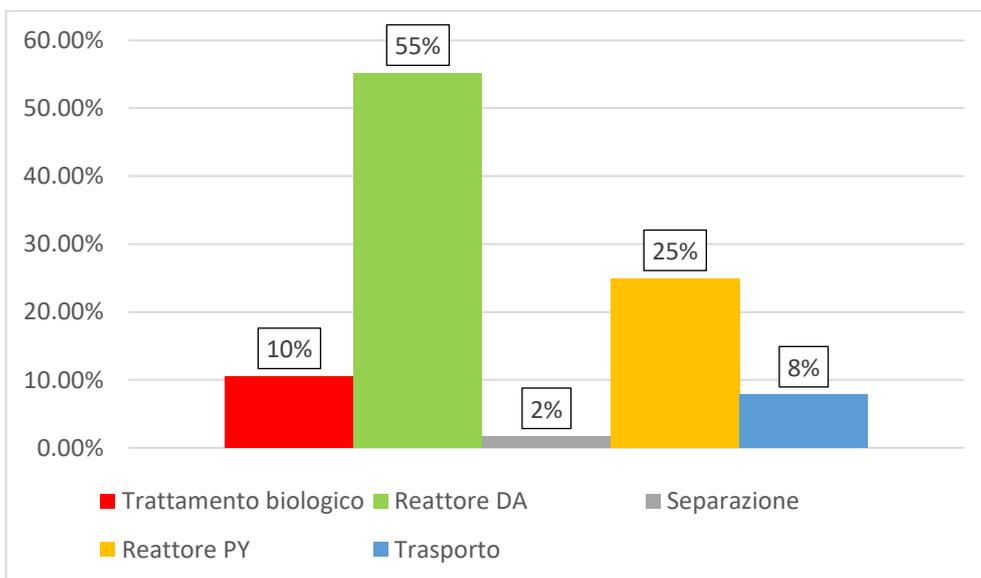


Figura 46-Impatti energetici percentuali delle unità nel caso di FORSU pretrattata enzimaticamente

È possibile notare come entrambe le filiere si autosostengano energeticamente essendo la quantità di biogas e pirogas prodotta più che sufficiente a tale scopo. Per cui, le filiere processanti FORSU pretrattata tramite cavitazione idro-dinamica, con conseguente digestato sottoposto a pirolisi, risultano le più promettenti avendo una produzione di energia specifica maggiore anche a costo di una maggiore energia specifica richiesta.

#### 4.4. Analisi economica

Come illustrato nel Capitolo 3, sono di seguito riportati i risultati dell'analisi economica. In Fig. 47 sono indicati i costi d'investimento (CAPEX) che comprendono, ricordiamo, sia il costo d'acquisto delle singole apparecchiature sia i servizi impiegati per la costruzione e l'installazione delle stesse.



Figura 47-Costi d'investimento iniziale (CAPEX) dei diversi scenari d'impianto

Confrontando i risultati ottenuti con valori di CAPEX di impianti singoli reperibili in letteratura e riportati in Tab. 19:

|   |            |
|---|------------|
| <i>Chinellato et al., 2021 – Digestione anaerobica di FORSU</i> |            |
| Input (t/d)   | 9.5        |
| CAPEX (€)   | 2,600,000  |
| <i>Barry et al., 2019 – Pirolisi di fanghi di depurazione</i>   |            |
| Input (t/d)   | 50.4       |
| CAPEX (€)   | 13,500,000 |

Tabella 19-Valori di riferimento in letteratura

Ricordando che l'alimentazione giornaliera di FORSU usata per il dimensionamento è di 105 t/d e scalando i valori di CAPEX trovati in letteratura con questa alimentazione si ottiene un capitale investito complessivo di circa € 39,000,000, molto maggiore rispetto ai risultati ottenuti.

Sono di seguito riportate le altre caratteristiche economiche per il confronto delle diverse filiere d'impianto (Fig. 48 e Fig. 49):

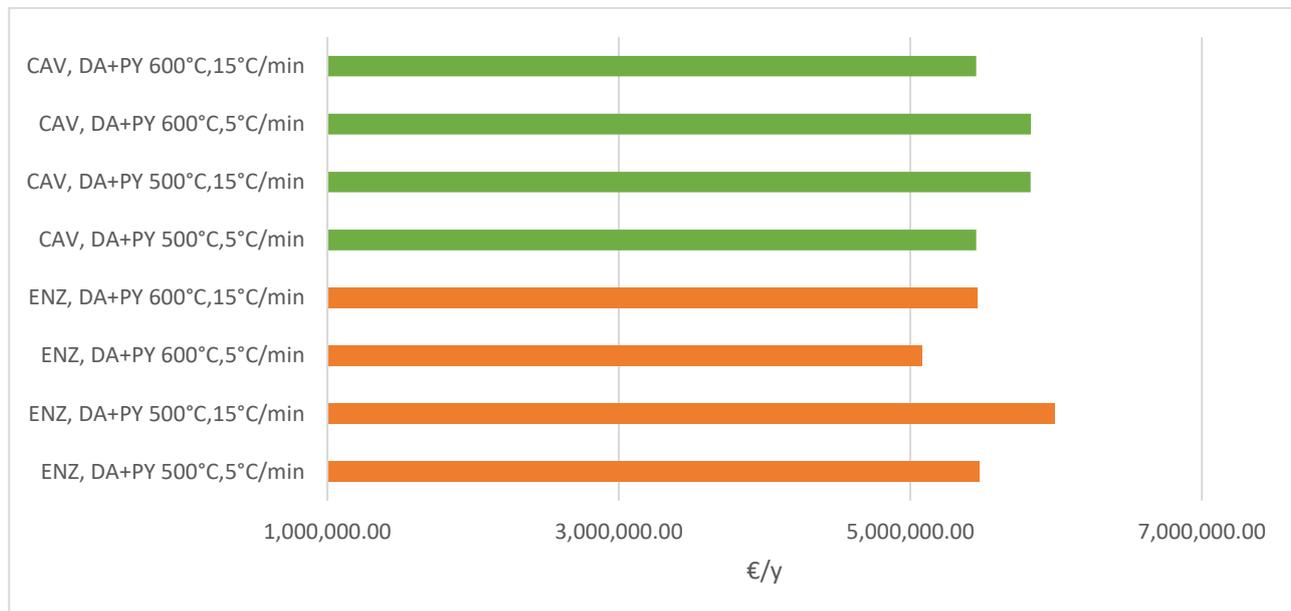


Figura 48-Costi di ammortamento dei diversi scenari d'impianto

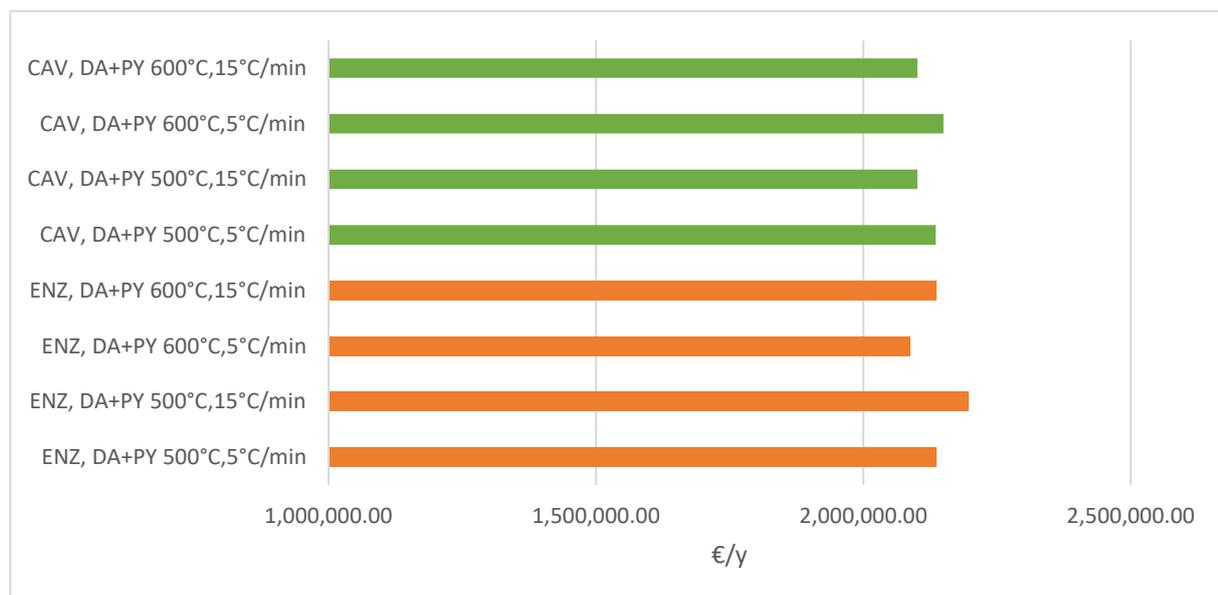


Figura 49-Costi di fabbricazione dei diversi scenari d'impianto

Sono, infine, riportati in Tab. 20 i valori del Net Present Value al termine vita d'impianto, ipotizzando un tempo di vita impianto pari a 20 anni:

|                           |                  |
|---------------------------|------------------|
| ENZ, DA+PY 500°C,5°C/min  | € - 964.406,84   |
| ENZ, DA+PY 500°C,15°C/min | € 2.402.804,47   |
| ENZ, DA+PY 600°C,5°C/min  | € - 1.479.407,89 |
| ENZ, DA+PY 600°C,15°C/min | € - 2.280.849,48 |
| CAV, DA+PY 500°C,5°C/min  | € 4.844.458,02   |

|                           |                |
|---------------------------|----------------|
| CAV, DA+PY 500°C,15°C/min | € 6.851.450,82 |
| CAV, DA+PY 600°C,5°C/min  | € 7.420.628,50 |
| CAV, DA+PY 600°C,15°C/min | € 4.019.898,10 |

*Tabella 20-Valori di Net Present Value dei diversi scenari d'impianto*

Si nota come tre scenari su quattro processanti FORSU pretrattata enzimaticamente presentino un valore negativo del NPV, indice di non fattibilità economica. Al contrario, le filiere processanti FORSU pretrattata con cavitazione idro-dinamica risultano vantaggiose e quindi sostenibili economicamente oltre che tecnicamente.



## Capitolo 5

### Conclusioni

Il presente lavoro di tesi propone un sistema di bioraffineria sequenziale ed integrato costituito dal trattamento della frazione organica di solidi urbani (FORSU) mediante la digestione anaerobica e la valorizzazione del digestato attraverso la pirolisi lenta in modo da ottenere prodotti dall'alto valore aggiunto e minimizzare il quantitativo di scarti e rifiuti di processo.

La pirolisi è un processo termochimico che avviene ad alta temperatura e in completa assenza di ossigeno e che converte il materiale organico in tre prodotti: il pirogas, il bio-olio e il residuo carbonioso che prende il nome di biochar. Trattandosi di un processo molto versatile, è possibile intervenire sui parametri di processo, rappresentati da temperatura operativa e velocità di riscaldamento, in modo da favorire un prodotto piuttosto che un altro. In particolare, la pirolisi lenta sfrutta basse velocità di riscaldamento, con temperature al di sotto dei 600 °C, che si traduce in un tempo di permanenza elevato così da assicurare il completamento delle reazioni di degradazione e la produzione di grandi quantità di biochar relativamente molto stabile.

A tal fine, la parte sperimentale di questo lavoro ha trattato prove di pirolisi lenta alla quale sono stati sottoposti tre tipi di digestati (non pretratto, pretrattato enzimaticamente e con cavitazione-idrodinamica) con conseguente analisi dei prodotti. In primo luogo, i risultati hanno confermato la distribuzione teorica dei tre prodotti al variare dei parametri di processo: all'aumentare di temperatura e velocità di riscaldamento la resa in biochar dei tre digestati diminuisce andando così a favorire la formazione di bio-olio e pirogas anche se non è stata riscontrato un effettivo vantaggio nell'utilizzo di digestati le cui biomasse avevano subito pretrattamento in quanto la pirolisi del digestato di FORSU tal quale ha prodotto una quantità di biochar comparabile, se non maggiore, rispetto ai digestati di FORSU pretrattata. Anche la resa del bio-olio presenta un andamento lineare e crescente con l'aumento sia della temperatura sia della velocità di riscaldamento per i tre i digestati sottoposti a pirolisi. Per quanto riguarda il pirogas, si è osservato come a un aumento di questi due parametri corrisponda un incremento della resa poiché favoriscono il completamento delle reazioni di decomposizione delle macromolecole, in particolare della lignina, e quindi il rilascio dei composti volatili.

Analizzando le proprietà dei biochar prodotti durante le prove, si è visto come un incremento di temperatura e velocità di riscaldamento portino il pH verso valori sempre più basici e quindi affini a un terreno poco fertile con pH acido. Ad una stessa variazione dei parametri di processo corrisponde, invece, una diminuzione del potere calorifico superiore, poiché all'aumentare della temperatura, incrementa il contenuto di cenere che comporta una diminuzione del potere calorifico superiore. Comportamento opposto vale invece per il potere calorifico superiore del pirogas e, in particolare, del bio-olio che

presentano un andamento crescente rispetto ai parametri operativi, poiché all'aumentare di essi incrementa il tenore percentuale di metano, idrogeno e composti organici. L'area superficiale specifica dei biochar ottenuti dai digestati nelle diverse prove aumenta con la temperatura e la velocità di riscaldamento: questo è dovuto alla degradazione della cellulosa e dell'emicellulosa ad alta temperatura che causa la formazione, e successivo rilascio, di composti volatili che portano alla formazione di porosità all'interno del biochar. Al contrario, si visto come un incremento degli stessi parametri porti a una diminuzione della dimensione dei canali all'interno dei diversi residui. A conferma dei risultati ottenuti, gli andamenti e i valori delle rese e delle proprietà sono stati confrontate con la letteratura disponibile.

La seconda parte di questo lavoro di tesi consiste in uno studio progettuale finalizzato a valutare la fattibilità tecnica ed economica delle filiere sequenziali di digestione anaerobica e pirolisi di FORSU sulla base del pretrattamento (enzimatico e idro-cavitazione) e delle condizioni operative di pirolisi (500 e 600 °C, 5 e 15 °C/min). Mentre la sezione di digestione è stata dimensionata sulla base dei dati contenuti in uno studio pregresso (Demichelis et al., 2022), per la sezione di pirolisi sono stati utilizzati i dati ottenuti durante il lavoro sperimentale descritto. È stato osservato come le filiere processanti FORSU pretrattata tramite cavitazione idro-dinamica, con conseguente digestato sottoposto a pirolisi, risultino le più promettenti avendo una produzione di energia specifica maggiore anche a costo di una maggiore energia specifica richiesta. Dall'analisi economica è emerso che, nonostante un capitale d'investimento maggiore, le filiere processanti FORSU pretrattata con cavitazione idro-dinamica risultano tutte vantaggiose, e quindi sostenibili economicamente, poiché presentano tutte un Net Present Value (NPV) maggiore di zero. In particolare, la configurazione che tratta FORSU idro-cavitata con successiva pirolisi del digestato con condizioni operative di 600 °C e 5 °C/min risulta la migliore, dato un NPV di circa € 7.420.000, a fronte di costo d'investimento iniziale di circa € 27.500.000.

## Bibliografia e sitografia

- Perrone T., 2017. La storia delle conferenze sul clima, anche note come Cop. Lifegate. <https://www.lifegate.it/la-storia-delle-conferenze-sul-clima>.
- Atelge M.R., Atabani A.E., Banu J. R., Krisa D., Kaya M., Eskicioglu C., Kumar G., Lee C., Yildiz Y.S., Unalan S., Mohanasundaram R., Duman F. 2020. A critical review of pretreatment technologies to enhance anaerobic digestion and energy recovery. *Fuel* 270 (2020), 117494.
- Panigrahi S., Dubey B.K. 2019. A critical review on operating parameters and strategies to improve the biogas yield from anaerobic digestion of organic fraction of municipal solid waste. *Renewable Energy* 143 (2019) 779-797.
- Braguglia C.M., Gallipoli A., Gianico A., Pagliaccia P. 2018. Anaerobic bioconversion of food waste into energy: A critical review. *Bioresource Technology* 248 (2018) 37–56.
- Vinay Kumar Tyagia, L.A. Fdez-Güelfo, Yan Zhoud, C.J. Álvarez-Gallego, L.I. Romero Garcia, Wun Jern Nga. 2018. Anaerobic co-digestion of organic fraction of municipal solid waste (OFMSW): Progress and challenges. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 93 (2018) 380-399.
- Martin Kratzeisen, Nikica Starcevic, Milan Martinov, Claudia Maurer, Joachim Müller. 2010. Applicability of biogas digestate as solid fuel. *Fuel* Volume 89, Issue 9, September 2010, Pages 2544-2548.
- Le Chen, Wei Fang, Jinsong Liang, Mohammad Nabi, Yajing Cai, Qingyan Wang, Panyue Zhang, Guangming Zhang. 2023. Biochar application in anaerobic digestion: Performances, mechanisms, environmental assessment and circular economy. *Resources, Conservation & Recycling* 188 (2023) 106720.
- Rosalinda Campuzano, Simón González-Martínez. 2016. Characteristics of the organic fraction of municipal solid waste and methane production: A review. *Waste Management* 54 (2016) 3-12.
- Sami Luste, Helvi Heinonen-Tanski, Sari Luostarinen. 2012. Co-digestion of dairy cattle slurry and industrial meat-processing by-products – Effect of ultrasound and hygienization pre-treatments. *Bioresource Technology* 104 (2012) 195-201.
- Alejandra Cerda, Adriana Artola, Xavier Font, Raquel Barrena, Teresa Gea, Antoni Sánchez. 2018. Composting of food wastes: Status and challenges. *Bioresource Technology* 248 (2018) 57-67.
- Matteo Pecchi, Marco Baratieri. 2019. Coupling anaerobic digestion with gasification, pyrolysis or hydrothermal carbonization: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 105 (2019) 462-475.

- Di Ciaula A., Gentilini P., Laghi F., Tamino G., Mocci M., Migaletto V. 2015. Il trattamento della frazione organica dei rifiuti urbani (FORSU). ISDE. <https://www.isde.it/cosa-facciamo/pubblicazioni-scientifiche/>.
- Angelidaki, Ellegaard, Ahring, Applications of the Anaerobic Digestion Process. Wiley. 2011. Volume 2. Chapter 9.4. 583-600.
- Demichelis, F., Tommasi, T., Deorsola, F.A., Marchisio, D., Fino, D., 2022. Effect of inoculum origin and substrate-inoculum ratio to enhance the anaerobic digestion of organic fraction municipal solid waste (OFMSW). J. Clean. Prod. 351, 131539. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.131539>.
- Long Lina, Fuqing Xu, Xumeng Ge, Yebo Li. 2018. Improving the sustainability of organic waste management practices in the food-energy-water nexus: A comparative review of anaerobic digestion and composting. Renewable and Sustainable Energy Reviews 89 (2018) 151-167.
- Zhen G., Lu X., Kobayashi T., Li Y., Xu K., Zhao Y. 2015. Mesophilic anaerobic co-digestion of waste activated sludge and *Egeria densa*: Performance assessment and kinetic analysis. Applied Energy 148 (2015) 78–86.
- Gujer, W.; Zehnder, A.J.R. Conversion Processes in Anaerobic Digestion. Water Sci. Technol. 1983, 15, 127–167.
- Coelho, N.M.G.; Droste, R.L.; Kennedy, K.J. Evaluation of continuous mesophilic, thermophilic and temperature phased anaerobic digestion of microwaved activated sludge. Water Res. 2011, 45, 2822–2834.
- Campelo, Juan. Handbook of Biofuels Production: Processes and Technologies, edited by Rafael Luque, and James, Sr. Clark, Elsevier Science & Technology, 2010.
- Elmashad, H. Effect of temperature and temperature fluctuation on thermophilic anaerobic digestion of cattle manure. Bioresour. Technol. 2004, 95, 191–201.
- Bragança I., Sanchez-Soberon F., Pantuzza G.F., Alves A., Ratola N. 2020. Impurities in biogas: Analytical strategies, occurrence, effects and removal technologies. Biomass and Bioenergy 143 (2020).
- Chiu, S.L.H.; Lo, I.M.C.; Woon, K.S.; Yan, D.Y.S. Life cycle assessment of waste treatment strategy for sewage sludge and food waste in Macau: Perspectives on environmental and energy production performance. Int. J. Life Cycle Assess. 2016, 21, 176–189.
- Basu, P. (2013). Biomass Gasification, Pyrolysis and Torrefaction. Academic Press, London, UK, 1-176.

- Lin L., Xu F., Ge X., Li Y. 2019. Chapter Four - Biological treatment of organic materials for energy and nutrients production—Anaerobic digestion and composting. *Advances in Bioenergy* (2019), 121-181.
- Alastair J. Ward, Phil J. Hobbs, Peter J. Holliman, David L. Jones. 2008. Optimisation of the anaerobic digestion of agricultural resources. *Bioresource Technology* 99 (2008) 7928-7940.
- Kumar A., Samadder S.R. 2020. Performance evaluation of anaerobic digestion technology for energy recovery from organic fraction of municipal solid waste: A review. *Energy* 197 (2020) 117253.
- Roy, P., & Dias, G. (2017). Prospects for pyrolysis technologies in the bioenergy sector: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 77, 59–69.
- Morales-Polo C., Del Mar Cledera-Castro M., Moratilla Soria B.Y. 2018. Reviewing the Anaerobic Digestion of Food Waste: From Waste Generation and Anaerobic Process to Its Perspectives. *Applied Sciences* 2018, 8, 1804; doi:10.3390/app8101804.
- Biswabandhu Chatterjee, Debabrata Mazumder. 2019. Role of stage-separation in the ubiquitous development of Anaerobic Digestion of Organic Fraction of Municipal Solid Waste: A critical review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 104 (2019) 439–469.
- June-Ho Choi, Soo-Kyeong Jang, Jong-Hwa Kim, Se-Yeong Park, Jong-Chan Kim, Hanseob Jeong, Ho-Yong Kim, In-Gyu Choi. Simultaneous production of glucose, furfural, and ethanol organosolv lignin for total utilization of high recalcitrant biomass by organosolv pretreatment. *Renewable Energy* 130 (2019) 952e960.
- Francesca Demichelis, Silvia Fiorea, Daniel Pleissnerb, Joachim Venus. Technical and economic assessment of food waste valorization through a biorefinery chain. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 94 (2018) 38–48.
- Dan Hoornweg, Perinaz Bhada-Tata. *What a waste: a Global Review of Solid Waste Management*. March 2012, No. 15.
- Wei Peng, Hua Zhang, Fan Lü, Liming Shao, Pinjing He. Char derived from food waste based solid digestate for phosphate adsorption. *Journal of Cleaner Production* 297 (2021) 126687.
- Haiping Yang, Rong Yan, Hanping Chen, Dong Ho Lee, Chuguang Zheng. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. *Fuel* 86 (2007) 1781-1788.
- Fanfan Xua, Xue Mingb, Ru Jia, Ming Zhao, Bo Wang, Yingyun Qiaob, Yuanyu Tian. Effects of operating parameters on products yield and volatiles composition during fast pyrolysis of food waste in the presence of hydrogen. *Fuel Processing Technology* 210 (2020) 106558.

- Edoardo Miliotti, David Casini, Luca Rosi, Giulia Lotti, Andrea Maria Rizzo, David Chiaramonti. Lab-scale pyrolysis and hydrothermal carbonization of biomass digestate: Characterization of solid products and compliance with biochar standards. *Biomass and Bioenergy* 139 (2020) 105593.
- Yuheng Feng, Tong Bu, Qian Zhang, Mengxi Han, Zhe Tang, Guoan Yuan, Dezhen Chen, Yuyan Hu. Pyrolysis characteristics of anaerobic digestate from kitchen waste and availability of Phosphorus in pyrochar. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 168 (2022) 105729.
- Panagiotis Basinas, Jirí Rusín, Katerina Chamradov, Sotiris P. Kaldis. Pyrolysis of the anaerobic digestion solid by-product: Characterization of digestate decomposition and screening of the biochar use as soil amendment and as additive in anaerobic digestion. *Energy Conversion and Management* 277 (2023) 116658.
- Mohanty, P., Nanda, S., Pant, K. K., Naik, S., Kozinski, J. A., Dalai, A. K. (2013). Evaluation of the physiochemical development of biochars obtained from pyrolysis of wheat straw, timothy grass and pinewood: Effects of heating rate. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 104, 485–493.
- Juan Zhao, Zhi Wang, Jian Li b, Beibei Yan, Guanyi Chen. Pyrolysis of food waste and food waste solid digestate: A comparative investigation. *Bioresource Technology* 354 (2022) 127191.
- Richard Turton Joseph A. Shaeiwitz Debangsu Bhattacharyya. *Analysis, Synthesis, and Design of Chemical Processes*. Fifth Edition.
- G. Chinellato, F. Battista, D. Bolzonella, C. Cavinato. Single-phase anaerobic digestion of the organic fraction of municipal solid waste without dilution: Reactor stability and process performance of small, decentralised plants. *Waste Management* 125 (2021) 103–111.
- Devon Barry, Chiara Barbiero, Cedric Briens, Franco Berruti. Pyrolysis as an economical and ecological treatment option for municipal sewage sludge. *Biomass and Bioenergy* 122 (2019) 472–480.
- P.R. Gogate, A.B. Pandit, A review and assessment of hydrodynamic cavitation as a technology for the future, *Ultrason. Sonochem.* 12 (2005) 21–27, <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2004.03.007>.
- K.K. Jyoti, A.B. Pandit, Water disinfection by acoustic and hydrodynamic cavitation, *Biochem. Eng. J.* 7 (2001) 201–212, [https://doi.org/10.1016/S1369-703X\(00\)00128-5](https://doi.org/10.1016/S1369-703X(00)00128-5).
- P.R. Gogate, R.K. Tayal, A.B. Pandit, Cavitation: A technology on the horizon, *Curr. Sci.* 91 (2006) 35-46.
- V.V. Patil, P.R. Gogate, A.P. Bhat, P.K. Ghosh, Treatment of laundry wastewater containing residual surfactants using combined approaches based on ozone, catalyst and cavitation, *Sep. Purif. Technol.* 239 (2020) 116594, <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.116594>.

- P.R. Gogate, A.B. Pandit, Hydrodynamic cavitation reactors: a state of the art review, *Int. Rev. Chem. Eng.* 17 (2001) 1–85.
- P. Thanekar, M. Panda, P.R. Gogate, Degradation of carbamazepine using hydrodynamic cavitation combined with advanced oxidation processes, *Ultrason. Sonochem.* 40 (2018) 567–576, <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2017.08.001>.
- Dipartimento per le Politiche Europee, COP [www.politicheeuropee.gov.it/it/comunicazione/euroacronimi/cop-1/](http://www.politicheeuropee.gov.it/it/comunicazione/euroacronimi/cop-1/) [Ultimo accesso: 14/02/2023]
- U.S. Energy Information Administration, Independent Statistics and Analysis, [www.eia.gov](http://www.eia.gov) [Ultimo accesso: 15/02/2023]
- European Commission, Environment, Biodegradable waste, [www.environment.ec.europa.eu/topics/waste-and-recycling/biodegradable-waste\\_en](http://www.environment.ec.europa.eu/topics/waste-and-recycling/biodegradable-waste_en) [Ultimo accesso: 15/02/2023]
- EUR-Lex, Access to European Union law, Council Directive 1999/31/EC of 26 April 1999 on the landfill of waste, <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX:31999L0031> [Ultimo accesso: 15/02/2023]
- European Biogas Association, [www.europeanbiogas.eu](http://www.europeanbiogas.eu) [Ultimo accesso: 15/02/2023]
- Biopract, UltraPract® P2, [www.biopract-abt.de/it/prodotti/ultrapract-p2](http://www.biopract-abt.de/it/prodotti/ultrapract-p2) [Ultimo accesso: 20/10/2022]
- Ferrum, Pusher centrifuge PM-23, [www.ferrum.net/en/products/pr/p1\\_pm-23.php](http://www.ferrum.net/en/products/pr/p1_pm-23.php) [Ultimo accesso: 26/12/2022]
- E-pic Srl, Pretrattamento biomasse per cavitazione idrodinamica, [www.epic-srl.com/it/](http://www.epic-srl.com/it/) [Ultimo accesso: 23/11/2022]
- RE-CORD, [www.re-cord.org/](http://www.re-cord.org/) [Ultimo accesso: 18/12/2022]