

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

**Analisi di fattibilità sull'accoppiamento dei
processi di digestione anaerobica e liquefazione
idrotermale**



Relatori:

Dott. Giuseppe Pipitone

Dott. Francesca Demichelis

Candidata:

Martina Coppola

Ottobre 2024

INDICE

INDICE DELLE FIGURE.....	iii
INDICE DELLE TABELLE	v
ABSTRACT	vi
1 INTRODUZIONE	1
1.1 Approccio attuale alla gestione della FORSU	1
1.2 Obiettivo della tesi	2
1.3 Biomassa.....	3
1.3.1 Tecnologie di conversione termochimica	5
1.3.2 Processi idrotermali	6
1.3.3 Processi chimici.....	7
1.4 Digestione Anaerobica	7
1.4.1 Parametri di processo.....	9
1.4.2 Composizione substrato	11
1.4.3 Digestato	11
1.5 HTL	12
1.5.1 Digestato come materia prima per HTL	12
1.5.2 Proprietà e Funzioni dell'Acqua	13
1.5.3 Meccanismi di reazione.....	16
1.5.4 Variabili operative del processo	16
1.5.5 Prodotti del processo di HTL	17
2 MATERIALI E METODI	23
2.1 Bilanci di massa digestore anaerobico	23
2.2 Frazione organica dei rifiuti solidi urbani	23
2.3 Dati del processo	24
2.4 Centrifuga	27
2.5 Bilanci di massa HTL	27
2.5.1 Bilancio elementare carbonio e azoto	28
2.5.2 Bilancio delle ceneri.....	29
2.5.3 Bilancio di massa solidi totali	29
2.6 Dimensionamento dell'impianto di digestione anaerobica	29

2.6.1	Principi e Gestione dei Digestori Anaerobici	29
2.6.2	Dimensionamento della vasca di digestione	29
2.7	Dimensionamento centrifuga	31
2.8	Valutazione energetica del processo di digestione anaerobica	34
2.8.1	Bilanci di energia.....	34
2.9	Valutazione energetica del processo di liquefazione idrotermale	36
2.10	Valutazione di sostenibilità energetica	38
2.10.1	Indice di sostenibilità energetica (ESI)	38
3	RISULTATI	41
3.1	Risultati dei bilanci di massa digestore anaerobico	41
3.2	Risultati HTL	43
3.2.1	Risultati bilanci di massa.....	44
3.2.2	Composizione elementare bio-olio	46
3.2.3	Composizione elementare residuo solido	48
3.2.4	Gas	50
3.2.5	Fase acquosa	51
3.2.6	Bilanci di massa elementari carbonio e azoto.....	53
3.3	Dimensionamento digestore anaerobico	58
3.4	Dimensionamento centrifuga	59
3.5	Valutazione energetica del digestore anaerobico.....	60
3.6	Valutazione energetica del processo di liquefazione idrotermale	62
3.7	Valutazione sostenibilità energetica.....	64
3.7.1	Digestore anaerobico	64
3.7.2	HTL.....	65
3.7.3	Accoppiamento DA e HTL	66
4	CONCLUSIONI	69
5	BIBLOGRAFIA.....	71

INDICE DELLE FIGURE

Figura 1: Quantità di bio-combustibili misurati in Milioni di tonnellate prodotti nell'UE dall'anno 1990 al 2016 (EUBCE 2018, s.d.).	4
Figura 2: Principali tecnologie di conversione della biomassa (Yaashikaa et al., 2020).	4
Figura 3: Tecnologie utilizzate per il trattamento della biomassa secca e umida (Knežević et al., 2009).	5
Figura 4: Flow chart of anaerobic digestion. Information collected from (Pramanik et al., 2019).	8
Figura 5: Processo di liquefazione idrotermale (Xue et al., 2016).	13
Figura 6: Diagramma di fase (Al-Muntaser et al., 2020).	14
Figura 7: Andamento della costante dielettrica dell'acqua in funzione della temperatura e della pressione (Lachos Perez et al., 2015).	14
Figura 8: Andamento del prodotto ionico dell'acqua in funzione della temperatura e della pressione (Lachos Perez et al., 2015).	15
Figura 9: Andamento della densità dell'acqua in funzione della temperatura e della pressione (Kruse, 2008).	15
Figura 10: Principali processi di upgrading bio-olio (Hao et al., 2021).	19
Figura 11: Triturazione e miscelazione della FORSU (Browne et al., 2013).	24
Figura 12: Processo di digestione anaerobica.	25
Figura 13: Schema centrifuga.	27
Figura 14: Rappresentazione fisica di un digestore anaerobico (Teleszewski & Zukowski, 2018).	30
Figura 15: Centrifuga decanter GTech-Bellmor 1456 vista frontale.	31
Figura 16: Centrifuga decanter GTech-Bellmor 1456.	31
Figura 17: Misure interne di una centrifuga (Schwarz, 2012).	33
Figura 18: Agitatore a tre stadi e grafico per la valutazione del Ne corrispondente (3VTECH, s.d.).	35
Figura 19: Rese <i>daf</i> dei prodotti (wt%) di HTL.	43
Figura 20: Diagramma di Sankey del bilancio di massa HTL caso studio 5%.	44
Figura 21: Diagramma di Sankey del bilancio di massa HTL caso studio 17.5%.	44
Figura 22: Diagramma di Sankey del bilancio di massa HTL caso studio 30%.	45
Figura 23: Diagramma di Sankey della distribuzione dei TS nei prodotti di HTL caso studio 5%.	45
Figura 24: Diagramma di Sankey della distribuzione dei TS nei prodotti di HTL caso studio 17.5%.	46
Figura 25: Diagramma di Sankey della distribuzione dei TS nei prodotti di HTL caso studio 30%.	46
Figura 26: Strategie di trattamento della fase acquosa generata da HTL. (Watson et al., 2020).	53
Figura 27: Resa carbonio nei prodotti di HTL nei tre casi studio.	54
Figura 28: Resa azoto nei prodotti di HTL nei tre casi studio.	55
Figura 29: Distribuzione massica di carbonio nei prodotti di HTL con TS 5%.	55
Figura 30: Distribuzione massica di azoto nei prodotti di HTL con TS 5%.	56
Figura 31: Distribuzione massica di carbonio nei prodotti di HTL con TS 17.5%.	56
Figura 32: Distribuzione massica di azoto nei prodotti di HTL con TS 17.5%.	57
Figura 33: Distribuzione massica di carbonio nei prodotti di HTL con TS 30%.	57
Figura 34: Distribuzione massica di azoto nei prodotti di HTL con TS 30%.	58
Figura 35: Quota delle perdite di calore rispetto alle perdite di calore totali del digestore.	61
Figura 36: Energia prodotta nei tre casi studio.	63

Figura 37: Energy Sustainability Index (ESI) HTL.....65
Figura 38: ESI accoppiamento DA e HTL.....66

INDICE DELLE TABELLE

Tabella 1: Composizione del gas – rielaborazione di (Okoro & Sun, 2021).	20
Tabella 2: Caratteristiche della FORSU (Browne et al., 2013).....	24
Tabella 3: Caratteristiche dedotte FORSU.	25
Tabella 4: Caratteristiche della FORSU considerando la diluizione dell’acqua.	26
Tabella 5: Specifiche centrifuga decanter GTech-Bellmor 1456.	32
Tabella 6: Flussi di massa in ingresso e in uscita dal DA.	41
Tabella 7: Specifiche digestato.	41
Tabella 8: Specifiche metano CH ₄ e anidride carbonica CO ₂	42
Tabella 9: Bilancio dell'acqua e quantità di digestato post centrifuga.	42
Tabella 10: Composizione bio-olio ottenuto nel caso studio TS 5%.	47
Tabella 11: Composizione e bio-olio ottenuto nel caso studio TS 17.5%.	47
Tabella 12: Composizione bio-olio ottenuto nel caso studio TS 30%.	47
Tabella 13: Composizione elementare biochar caso studio TS 5%.	48
Tabella 14: Composizione elementare biochar caso studio TS 17.5%.	49
Tabella 15: Composizione elementare biochar caso studio TS 30%.	49
Tabella 16: Composizione elementare gas caso studio TS 5%.	50
Tabella 17: Composizione elementare gas caso studio TS 17.5%.	50
Tabella 18: Composizione elementare gas caso studio TS 30%.	51
Tabella 19: Composizione elementare fase acquosa caso studio TS 5%.	51
Tabella 20: Composizione elementare fase acquosa caso studio TS 17.5%.	52
Tabella 21: Composizione elementare fase acquosa caso studio TS 30%.	52
Tabella 22: Caratteristiche tecniche del digestore anaerobico.	58
Tabella 23: Specifiche centrifuga.	59
Tabella 24: Coefficiente di scambio termico, area di riferimento e perdite di calore corrispondenti.	60
Tabella 25: Flussi energetici considerati nel calcolo dell’ESI.	64

ABSTRACT

Con l'incremento demografico e l'intensivo consumo delle risorse, diventa sempre più urgente adottare le strategie previste dall'economia circolare per valorizzare gli scarti e ridurre l'impatto ambientale. In questo contesto, stanno emergendo nuovi processi industriali capaci di convertire i rifiuti in beni ad alto contenuto energetico. Tra questi si distingue la digestione anaerobica (DA), un processo biologico che consente la decomposizione della materia organica in assenza di ossigeno, grazie all'attività di microrganismi. Il processo DA produce principalmente biogas, composto da metano (CH_4) e anidride carbonica (CO_2), e un residuo chiamato digestato.

Un altro processo di crescente interesse nel settore industriale è la liquefazione idrotermale (HTL), un processo chimico che converte la biomassa umida in bio-olio, un olio grezzo simile al petrolio, oltre a produrre gas (composto principalmente da CO_2), un residuo solido e una fase acquosa. L'HTL sfrutta l'acqua in condizioni subcritiche, operando a temperature comprese tra 250 e 350 °C, pressioni elevate (5-20 MPa) con tempi di permanenza che variano da 10 a 60 minuti. Queste condizioni permettono la decomposizione dei composti complessi della biomassa senza la necessità di pre-essiccazione.

Questi due processi possono essere integrati per valorizzare il digestato, un sottoprodotto ricco di nutrienti e minerali, tradizionalmente usato come fertilizzante. Tuttavia, il suo impiego presenta criticità, come l'eccessivo contenuto di metalli che può portare all'accumulo di sostanze indesiderate nel suolo e la necessità di trattamenti per ridurre i microrganismi patogeni. Il trattamento del digestato mediante HTL consente non solo la sterilizzazione del materiale, ma anche la sua trasformazione in bio-olio, un prodotto ad alto valore aggiunto che può essere utilizzato come combustibile.

In questo lavoro di tesi sono stati effettuati i bilanci di massa e di energia su entrambi i processi separatamente e sull'intero processo integrato, considerando tre diverse percentuali di solidi totali (TS) nel digestato: 5%, 17.5% e 30%. I bilanci sono stati eseguiti per determinare la distribuzione e l'efficienza energetica dei prodotti ottenuti nei diversi scenari, al fine di valutare l'impatto del contenuto di solidi sulle rese di bio-olio, gas, residuo solido e fase acquosa. Le rese utilizzate sono state ottenute in un precedente lavoro di tesi, al fine di analizzare l'influenza del contenuto di solidi sui prodotti finali. Inoltre, è stato eseguito il dimensionamento del digestore anaerobico per adattarlo alle condizioni operative del processo integrato. Infine, è stato valutato l'indice di sostenibilità energetica (ESI), un parametro fondamentale nell'analisi di sostenibilità energetica (ESA), necessario per valutare la fattibilità energetica del processo e identificare le tecnologie più promettenti.

1 INTRODUZIONE

L'economia contemporanea si basa prevalentemente su un modello lineare. Con l'aumento della popolazione mondiale, sia l'ambiente che la salute umana sono sottoposti a crescenti pressioni. Di conseguenza, è urgente intervenire sull'uso e lo sfruttamento delle risorse naturali, un tempo considerati inesauribili e oggi fonti di una grande quantità di rifiuti. Per garantire il soddisfacimento dei bisogni fondamentali delle future generazioni, assicurando risorse sufficienti come cibo e acqua e un benessere generale, è necessario passare a un'economia circolare. Il primo passo verso questa transizione è l'adozione di un'economia del riuso, che mira a mantenere i prodotti in uso al loro massimo valore e utilità, evitando scarti non necessari. In questo modello, il riciclaggio si applica ai prodotti che non possono essere ulteriormente riutilizzati. L'obiettivo ultimo è chiudere il ciclo, garantendo un efficiente riuso, riciclo e altre forme di recupero, utilizzando in modo ottimale materiali, energia e acqua. Questo obiettivo può essere raggiunto attraverso modelli di business che promuovono il recupero e il riciclaggio, la condivisione di energia, acqua e materiali, attribuendo valore ai rifiuti di altre industrie e reintegrandoli nella loro catena di produzione in modo sostenibile. In entrambe le economie, del riuso e circolare, i rifiuti assumono lo status di prodotto o di materia prima secondaria. Nell'Unione Europea, questo concetto è definito dal *criterio End-of-Waste*. Per facilitare questa trasformazione, l'UE ha elaborato il Pacchetto sull'Economia Circolare, che affronta tutte le fasi del ciclo di vita di un prodotto, dalla produzione allo smaltimento. Questo pacchetto evidenzia, tra gli altri, rifiuti alimentari, biomasse e prodotti di origine biologica, proponendo azioni specifiche per promuovere la circolarità.

L'Agenzia Internazionale per l'Energia (IEA) segnala che ogni anno un miliardo di tonnellate di prodotti biologici vengono gestiti in modo scorretto, spesso abbandonati o smaltiti in modo non appropriato (International Energy Agency (IEA), 2019). Il metano rilasciato da questi rifiuti organici è particolarmente dannoso per l'ambiente, più della CO₂: oltre a contribuire al riscaldamento globale, contamina il suolo e le falde acquifere. Secondo la direttiva europea sulle energie rinnovabili, il metano ha un impatto venticinque volte maggiore della CO₂ per unità di peso (Directive - 2018/2001 - EN - EUR-Lex, s.d.). Il biogas ha molteplici applicazioni in vari settori, tra cui riscaldamento, produzione di elettricità e nei trasporti sotto forma di biometano. Uno dei principali vantaggi del biogas è la riduzione delle emissioni di CO₂, essendo un "combustibile a combustione pulita" (Flávio, 2020). Dunque, in questo contesto, la diffusione di tecnologie come la digestione anaerobica e la liquefazione idrotermale stanno diventando sempre più predominanti nelle iniziative a basse emissioni di carbonio. Il digestore anaerobico è in grado di produrre una parte significativa dell'energia rinnovabile a livello mondiale, inoltre è estremamente versatile in quanto è applicabile a una vasta gamma di materie prime: acque reflue industriali e comunali, rifiuti agricoli, urbani, dell'industria alimentare e residui vegetali.

1.1 Approccio attuale alla gestione della FORSU

Per la gestione dei vari tipi di rifiuti, inclusa la frazione organica dei rifiuti solidi urbani (FORSU), la normativa europea si basa sulla Direttiva Quadro 2008/98/CE, che in Italia è stata recepita tramite il D.lgs. 205/2010. Questa direttiva stabilisce una gerarchia delle operazioni da seguire nella gestione di ogni categoria di rifiuti (Di Ciaula et al., 2015).

Nello specifico, le azioni indicate dalla gerarchia delle operazioni sono le seguenti:

- a. Prevenzione;
- b. Riutilizzo;
- c. Riciclaggio;
- d. Recupero, inclusa la valorizzazione energetica;

e. Smaltimento.

Tra le diverse modalità di recupero, il riciclaggio rappresenta la prima vera forma di valorizzazione dei rifiuti.

Per quanto riguarda il recupero energetico, una metanalisi del 2013 che ha esaminato 82 studi di Life Cycle Assessment (LCA) sulla gestione della FORSU ha dimostrato che, dal punto di vista ambientale, il compostaggio e la digestione anaerobica seguita dal compostaggio del digestato sono preferibili rispetto all'incenerimento con recupero energetico e alla produzione di biogas in discarica per la generazione di energia (Di Ciaula et al., 2015). Questi risultati sono stati ottenuti considerando le emissioni di gas serra associate a ciascun processo (Di Ciaula et al., 2015). Pertanto, il compostaggio e la digestione anaerobica emergono come le migliori opzioni attuali per il trattamento della frazione organica dei rifiuti. Il compostaggio è un processo aerobico in cui i microrganismi decompongono il materiale organico in presenza di ossigeno, producendo una frazione gassosa e una solida, nota come compost, che può migliorare la fertilità del suolo. La digestione anaerobica, invece, è una tecnologia che tratta la sostanza organica attraverso l'azione di batteri in assenza di ossigeno, producendo biogas e un residuo chiamato digestato (Di Ciaula et al., 2015). Grazie alla sua capacità di contenere le emissioni odorogene, stabilizzare la biomassa e generare energia rinnovabile sotto forma di biogas, la digestione anaerobica è diventata negli ultimi anni una delle soluzioni più promettenti per il trattamento della FORSU (Rizza, 2020). Questa affermazione è supportata dal fatto che, entro il 2014, in Europa erano già operativi 244 impianti di digestione anaerobica per il trattamento della frazione organica dei rifiuti. Inoltre, la maggior parte degli impianti di compostaggio europei è stata aggiornata per integrare la digestione anaerobica nel processo di gestione della biomassa (De Baere & Mattheeuws, 2013). Germania e Spagna si distinguono come i Paesi più attivi nel promuovere questa tecnologia, con una capacità installata rispettivamente di 2 e 1.6 milioni di tonnellate all'anno, su un totale di 8 milioni di tonnellate di capacità di trattamento annua a livello europeo (Rizza, 2020).

Oltre al compostaggio e alla digestione anaerobica, esistono altri metodi per gestire la FORSU, tra cui la termovalorizzazione e lo smaltimento in discarica. Tuttavia, l'incenerimento comporta significativi impatti ambientali negativi, in quanto produce ceneri pesanti e leggere ricche di metalli e provoca emissioni odorogene sgradevoli. Inoltre, questa tecnologia non è particolarmente efficace nel trattare rifiuti con elevato contenuto di umidità, come la frazione organica, a causa del loro basso potere calorifico (Markphan et al., 2020). Lo smaltimento in discarica, similmente all'incenerimento, è considerato altamente svantaggioso dal punto di vista ambientale, tanto da essere classificato come l'ultima opzione nella gerarchia delle operazioni di gestione dei rifiuti, come stabilito dalla Direttiva Quadro 2008/98/CE (Direttiva - 2008/98 - EN - EUR-Lex, s.d.).

Tuttavia, la digestione della materia organica non è completa; solo circa il 50% viene convertito in biogas, mentre il resto rimane nel digestato, un sottoprodotto del processo. Questo digestato è caratterizzato da un'elevata umidità e contiene alti livelli di nutrienti come azoto, sodio, fosforo e calcio, motivo per cui viene comunemente utilizzato come fertilizzante nei terreni.

Un'alternativa interessante è l'impiego del digestato come substrato per un altro processo: la liquefazione idrotermale (HTL). Questo metodo consente di sfruttare ulteriormente la frazione carboniosa presente, trasformandola in combustibile. L' HTL è una tecnologia innovativa che valorizza la biomassa, sia umida che secca, sfruttando le proprietà dell'acqua a elevate temperature e pressioni per decomporre molecole complesse e riassellarle (Rahman et al., 2018). Il processo genera diversi prodotti: gas, una frazione solida, una fase acquosa contenente ancora nutrienti, e il bio-olio, il prodotto di maggiore interesse, che può essere utilizzato direttamente come combustibile o raffinato per produrre biodiesel.

1.2 Obiettivo della tesi

La presente tesi ha come obiettivo l'analisi dell'accoppiamento del processo di digestione anaerobica con la liquefazione idrotermale al fine di valorizzare il digestato ottenuto dal processo

di digestione anaerobica, concentrandosi sull'analisi delle rese dei prodotti di HTL ottenuti per individuare le condizioni operative che ne massimizzano la produzione. Lo scopo principale è, infatti, massimizzare il recupero energetico e ridurre al minimo i prodotti di minor interesse. In seguito, è stato valutato l'Energy Sustainability Index (ESI) al fine di determinare la sostenibilità energetica dell'intero processo chimico, infatti l'ESI è fondamentale per ottimizzare l'uso delle risorse energetiche e migliorare la sostenibilità complessiva del processo.

1.3 Biomassa

La biomassa, secondo l'Agenzia per la protezione ambientale degli Stati Uniti, è un materiale organico non fossilizzato e biodegradabile proveniente da piante, animali o microrganismi, inclusi sottoprodotti agricoli, silvicoli e industriali, nonché frazioni organiche dei rifiuti urbani e industriale (Chejne Janna et al., 2024). L'ingegnere che si interessa della biomassa si occupa principalmente della produzione di risorse biologiche rinnovabili e della loro conversione in prodotti a valore aggiunto, come bioenergia e bioprodotti.

La biomassa è una materia prima eterogenea con una composizione fisico-chimica variabile a seconda della sua origine, il che influisce sulla progettazione degli impianti e delle operazioni unitarie, come il trasporto, l'essiccazione e la trasformazione in energia (Chejne Janna et al., 2024). Le caratteristiche chiave della biomassa includono composizione elementare, densità, contenuto di umidità, ceneri e potere calorifico che sono fondamentali per le sue applicazioni energetiche e industriali.

Sebbene l'energia verde possa essere prodotta da altre fonti rinnovabili come il sole, il vento e l'acqua, la biomassa è l'unica fonte rinnovabile di carbonio capace di produrre materiali, carburanti e prodotti chimici, inclusi biopolimeri e bioplastiche. Questo aspetto è cruciale da considerare in un mondo dove le emissioni di carbonio devono essere limitate. Anche se i giacimenti di petrolio possono alimentare l'industria ancora per molti anni, l'atmosfera terrestre non può più sostenere le quantità di CO₂ rilasciate dalla combustione di risorse fossili. Pertanto, la biomassa svolge un ruolo essenziale nella rimozione e nel sequestro del carbonio dall'atmosfera (Chejne Janna et al., 2024).

I combustibili derivati da fonti rinnovabili come le biomasse sono diventati sempre più popolari negli ultimi anni. A partire dagli anni 2000, si è assistito a una notevole crescita in Europa di biocombustibili (Figura 1), in particolare l'etanolo e il biodiesel sono tra i più importanti. Il biodiesel è principalmente prodotto in Europa ottenuto da oli vegetali, mentre il bioetanolo è ampiamente prodotto in Nord e Sud America da mais, grano e canna da zucchero (EUBCE 2018, s.d.).

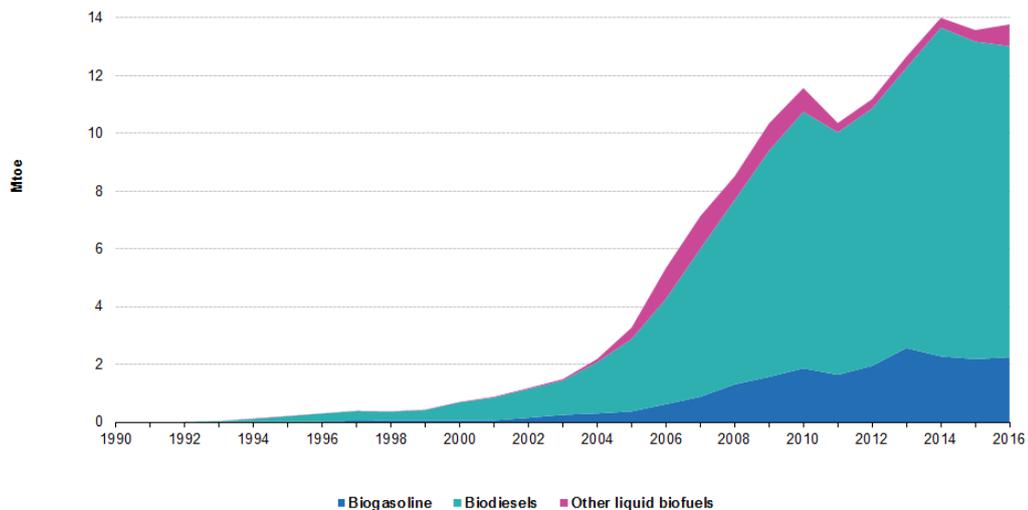


Figura 1: Quantità di bio-combustibili misurati in Milioni di tonnellate prodotti nell'UE dall'anno 1990 al 2016 (EUBCE 2018, s.d.).

Un obiettivo molto ambizioso è quello di convertire la biomassa in biocarburanti liquidi e prodotti chimici. Tuttavia, la biomassa è difficile e costosa da trasportare. Inoltre, la gestione dei materiali solidi è molto più onerosa rispetto a quella dei liquidi e dei gas, e la biomassa tende a deteriorarsi durante lo stoccaggio e richiede operazioni complesse di pretrattamento e gestione. La mancanza di tecnologie tecnicamente ed economicamente sostenibili è uno dei principali ostacoli alla produzione di biocarburanti e prodotti biochimici da biomassa. La classificazione delle tecnologie di conversione della biomassa è basata sulla forza motrice che guida la trasformazione delle biomolecole che compongono la biomassa, come la cellulosa, l'emicellulosa, la lignina e le proteine, in intermedi o prodotti finali. La Figura 2 illustra le principali tecnologie di conversione della biomassa.

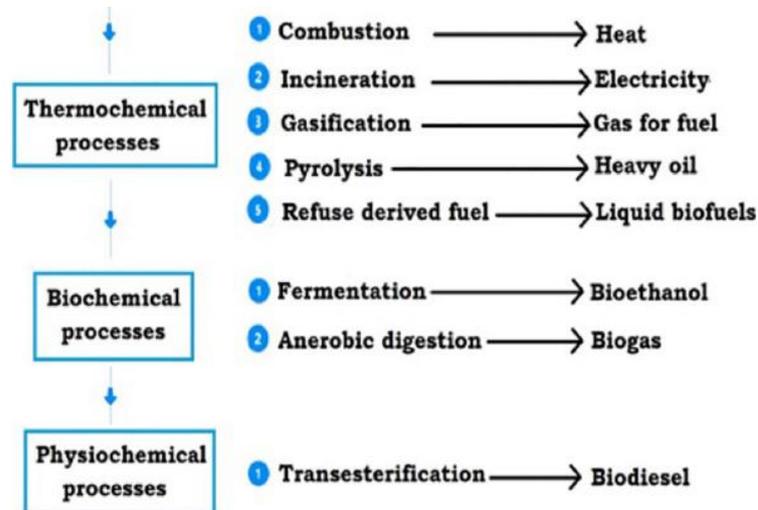


Figura 2: Principali tecnologie di conversione della biomassa (Yaashikaa et al., 2020).

Il vantaggio dell'utilizzo di ogni tecnologia di conversione determinerà la scelta. Ad esempio, quando gli obiettivi sono prodotti specifici e singoli, la conversione biologica è preferita per la conversione della biomassa umida. La conversione biochimica è spesso lenta ma estremamente

selettiva. Quando si elabora biomassa secca, la conversione termochimica è generalmente preferita anche se è poco selettiva e spesso crea intermedi complessi difficili da raffinare. La Figura 3 mostra diverse tecnologie utilizzate per il trattamento della biomassa umida e secca.

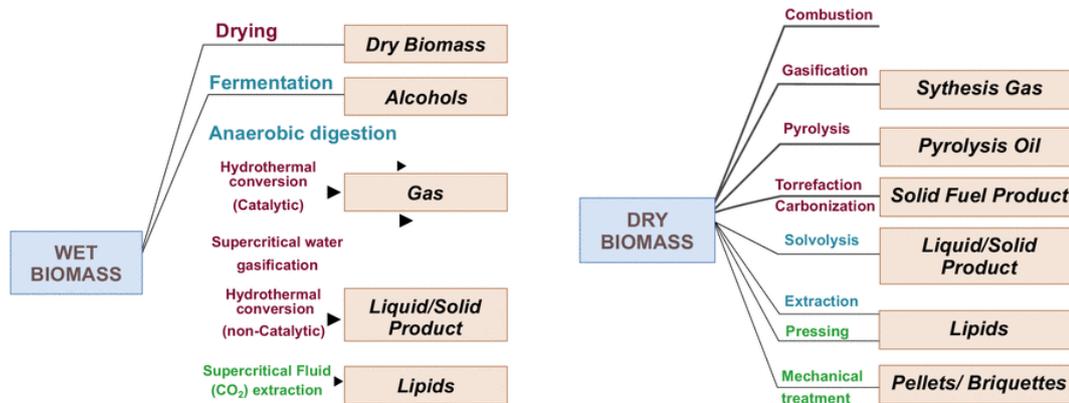


Figura 3: Tecnologie utilizzate per il trattamento della biomassa secca e umida (Knežević et al., 2009).

1.3.1 Tecnologie di conversione termochimica

Le tecnologie di conversione termochimica utilizzano il calore per trasformare la biomassa in sostanze chimiche utili e combustibili. Uno dei processi più datati utilizzati è la conversione termochimica della biomassa per vari scopi, come il riscaldamento, la cottura. La pirolisi, il trattamento idrotermale, la combustione e la gassificazione sono tecnologie di conversione termochimica.

COMBUSTIONE

La combustione della biomassa coinvolge una serie di reazioni chimiche in cui il carbonio si ossida ad anidride carbonica e l'idrogeno ad acqua. Quando c'è carenza di ossigeno, si verifica una combustione incompleta, generando vari prodotti indesiderati. Inoltre, un eccesso d'aria può raffreddare il sistema. La combustione della biomassa è influenzata da diversi fattori, tra cui la velocità di combustione, i prodotti generati, la quantità di aria in eccesso necessaria per una combustione completa e le temperature raggiunte durante il processo. È importante notare che le reazioni chimiche coinvolte sono esotermiche (Demirbas, 2007). La combustione viene utilizzata per generare energia termica, ad esempio negli impianti di teleriscaldamento, anche se di dimensioni ridotte. Inoltre, è impiegata nella produzione di energia elettrica e in sistemi di cogenerazione, che permettono di ottenere simultaneamente elettricità e calore. La combustione della biomassa presenta diversi vantaggi e svantaggi. Tra i principali vantaggi, si evidenziano i valori elevati di materia volatile, elementi nutritivi solubili e un basso contenuto di sostanze potenzialmente pericolose. Tuttavia, ci sono anche significativi svantaggi, come l'alta umidità, la bassa densità energetica e la variabilità nella composizione, che rendono difficile l'utilizzo della biomassa. Inoltre, la conversione della biomassa proveniente da ecosistemi naturali in risorse energetiche può generare problemi ambientali, per cui si raccomanda di focalizzarsi su fonti sostenibili, come residui agricoli e rifiuti animali. Nonostante gli svantaggi prevalgano, i benefici ambientali, economici e sociali associati all'uso della biomassa sembrano compensare le sfide tecnologiche derivanti dalla sua composizione (Vassilev et al., 2015).

PIROLISI

La pirolisi è un processo termico che trasforma i materiali in syngas a temperature intorno ai 1000°C, operando in assenza di ossigeno. Questo processo comporta la decomposizione termica diretta della matrice organica, producendo solidi, liquidi e gas. La temperatura gioca un ruolo

cruciale nella distribuzione dei prodotti della pirolisi, con l'intervallo tra 315 °C e 501° C considerato particolarmente rilevante. Con l'aumento della temperatura, la resa di carbone diminuisce. Per massimizzare i prodotti derivati dalla pirolisi della biomassa, è possibile procedere in diversi modi: il carbone si ottiene meglio con un processo a bassa temperatura e basso tasso di riscaldamento, i prodotti liquidi richiedono una bassa temperatura, un alto tasso di riscaldamento e un breve tempo di permanenza dei gas, mentre il gas combustibile è favorito da alte temperature, un basso tasso di riscaldamento e un lungo tempo di permanenza dei gas. Temperature più basse e tempi di permanenza dei vapori più prolungati tendono a favorire la produzione di carbone. Al contrario, temperature elevate e tempi di permanenza più lunghi aumentano la conversione della biomassa in gas, mentre temperature moderate e tempi di permanenza brevi sono ottimali per la produzione di liquidi. La pirolisi della biomassa a temperature moderate e tempi di permanenza brevi è comunemente utilizzata per ottenere una maggiore resa di prodotti liquidi. Quando si utilizza biomassa con un alto contenuto di cellulosa, la frazione liquida ottenuta tende a includere acidi, alcoli, aldeidi, chetoni, esteri, derivati eterociclici e composti fenolici (Canabarro et al., 2013). Poiché ogni componente della biomassa si decompone a temperature diverse, la struttura della biomassa è uno dei principali fattori che influenzano la composizione dei prodotti della pirolisi: la cellulosa si trova a circa 280°C, la lignina a 200-500°C e l'emicellulosa a circa 220°C. Un altro fattore importante è la temperatura di pirolisi, poiché l'aumento delle temperature facilita la produzione di liquidi e gas. La dimensione e la forma delle particelle hanno anche un impatto sul tasso di riscaldamento e, di conseguenza, sulla variabilità dei prodotti (Tekin et al., 2014).

GASSIFICAZIONE

La gassificazione è un processo ampiamente studiato e utilizzato nell'industria poiché consente di ottenere un prodotto più facilmente accessibile, richiedendo meno trattamenti successivi. Il gas di sintesi prodotto può essere impiegato in impianti di cogenerazione, che producono simultaneamente elettricità e calore, oppure come materia prima per la sintesi di sostanze chimiche. Composto principalmente da CO, CO₂ e H₂, il gas di sintesi può servire come punto di partenza per la produzione di metano e metanolo attraverso le reazioni del processo Fischer-Tropsch. In questo modo, si possono generare bio-combustibili in grado di competere con quelli di origine fossile (Akhtar et al., 2018). La gassificazione si articola in tre fasi principali. Inizialmente, la biomassa viene essiccata a circa 120 °C. Successivamente, tra i 350 °C e i 500 °C, avviene la vaporizzazione dei composti volatili, un processo che porta alla produzione di olio contenente idrocarburi pesanti, noti come TAR, e alla formazione di un residuo solido carbonioso chiamato "char". Infine, a temperature più elevate, comprese tra 800 e 1000 °C, e utilizzando un agente gassificante, si verifica l'ossidazione parziale dell'olio e del char, generando il gas di sintesi, che rappresenta il prodotto finale desiderato (Kirubakaran et al., 2009). Si generano tre fasi distinte, ognuna delle quali presenta un potere calorifico superiore a quello della biomassa originaria. Questa conversione energetica consente di raggiungere performance migliori rispetto alla combustione diretta della biomassa. La resa di ogni fase è influenzata da vari fattori, tra cui la composizione chimica dell'atmosfera di reazione, la velocità di riscaldamento della biomassa, la temperatura e il tempo di permanenza nel reattore (Kirubakaran et al., 2009).

1.3.2 Processi idrotermali

I processi idrotermali sono processi di conversione termochimica che convertono la biomassa in biocarburanti o prodotti di valore. I principali processi idrotermali includono la liquefazione e la gassificazione idrotermale. La carbonizzazione idrotermale è un processo più recente che si sta affermando negli ultimi anni.

Un processo idrotermale si verifica in acqua a pressioni di 4–22 MPa e temperature comprese tra 250 e 374°C. La possibilità di trattare biomassa con elevato contenuto di umidità senza necessità di pre-essiccazione è uno dei principali vantaggi. La gassificazione idrotermale della biomassa con umidità superiore al 30% richiede meno energia rispetto all'essiccazione preliminare, rendendola

adatta per sfruttare scarti agricoli, alimentari e alghe. Combinando basse temperature e pressioni elevate durante il processo, si migliora la resa e si evitano cambiamenti di fase indesiderati. La biomassa viene convertita in tre componenti principali: gas, biochar (solido), bio-olio (liquido) e biochar. La temperatura, il tempo di reazione, la presenza di catalizzatori e la pressione del reattore sono variabili operative del processo che influenzano la composizione e la quantità dei prodotti finali. Il bio-olio, un liquido organico idrofobo con elevata densità energetica e basso contenuto di ossigeno, può sostituire il petrolio pesante o essere trasformato in carburanti distillati di alta qualità come benzina e diesel. Le reazioni di decarbossilazione e idrodeossigenazione possono ridurre ulteriormente il contenuto di ossigeno nel bio-olio. Ciò migliora le caratteristiche del carburante e consente l'estrazione di prodotti chimici di valore attraverso tecniche di purificazione e separazione (Tekin et al., 2014).

Tuttavia, il processo presenta anche significativi svantaggi: la gestione di elevati volumi di acqua, l'impiego di reattori complessi e ad alto costo, nonché le difficoltà inerenti alle operazioni di separazione ed estrazione su scala industriale.

1.3.3 Processi chimici

Gli enzimi di batteri e altri microrganismi vengono utilizzati nei processi di conversione biochimica per decomporre la biomassa. Nella maggior parte dei casi, il processo di conversione viene eseguito da microrganismi: digestione anaerobica, fermentazione e compostaggio. La digestione anaerobica aiuta a recuperare energia e ridurre la quantità di rifiuti solidi organici (RSU) che, infatti, può essere utilizzata come materia prima per la digestione anaerobica. In genere, il biogas può essere utilizzato come carburante per il trasporto e per la cogenerazione di calore ed elettricità, mentre la parte non organica non riciclabile dei RSU può essere gassificata o incenerita (Neeraj & Yadav, 2024).

1.4 Digestione Anaerobica

In assenza di ossigeno, la materia organica viene decomposta e stabilizzata nel processo biologico multistadio noto come digestione anaerobica (DA). Con l'aiuto di diversi gruppi di microrganismi anaerobici, diversi tipi di substrati di origine organica vengono convertiti in una fonte di energia rinnovabile nota come biogas. Il biogas è una miscela di gas che contiene principalmente il 50-75% di metano (CH_4), il 30-40% di anidride carbonica (CO_2) e altri gas minori come H_2S , H_2 e O_2 . È possibile sostituire i combustibili fossili previa purificazione di questa miscela gassosa. Il processo di digestione anaerobica si compone di quattro fasi: idrolisi, acidogenesi, acetogenesi e metanogenesi, che è la fase più importante per la produzione di metano, come mostrato nella Figura 4. I microrganismi che eseguono le reazioni di degradazione in ciascuna di queste fasi hanno fisiologia, esigenze nutrizionali e cinetica di crescita molto diversi. Sebbene ci siano molti tipi di microrganismi, possiamo distinguere due principali categorie: microrganismi che producono sia acidi che metano (Neri et al., 2023).

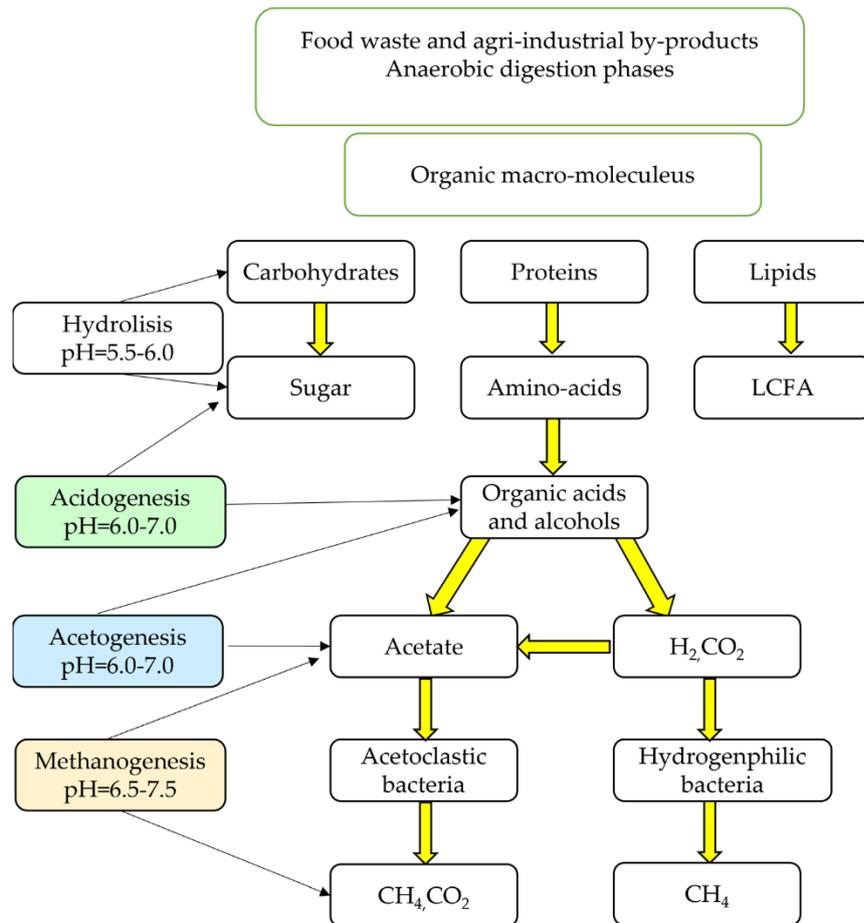


Figura 4: Flow chart of anaerobic digestion. Information collected from (Pramanik et al., 2019).

IDROLISI

I microrganismi non sono in grado di trattare la biomassa organica composta da polimeri complessi senza che quest'ultima sia ulteriormente scomposta attraverso idrolisi o pretrattamenti. Di conseguenza, le macromolecole organiche vengono ridotte in molecole più piccole dai batteri acidogenici durante il processo di idrolisi.

L'idrolisi è principalmente un processo elettrochimico, ma nella digestione anaerobica si ha un processo biologico. I batteri idrolitici secernono enzimi extracellulari durante l'idrolisi per trasformare i carboidrati, i lipidi e le proteine in zuccheri, acidi grassi a catena lunga (LCFAs) e gli amminoacidi, rispettivamente. I prodotti dell'idrolisi sono in grado di attraversare le membrane cellulari dei microrganismi acidogenici dopo il taglio enzimatico. È necessario notare che alcuni substrati, come la lignina, la cellulosa e l'emicellulosa, possono essere difficili da degradare, per facilitare l'idrolisi di questi carboidrati, sono spesso aggiunti enzimi. La fase di idrolisi è determinante nella cinetica della digestione anaerobica; dunque, sono stati effettuati diversi studi per accelerare questa fase. Diversi metodi di pretrattamento dei rifiuti sono in fase di studio e implementazione al fine di massimizzare l'idrolisi, in particolare per i digestori che trattano rifiuti con elevati livelli di lignocellulosa. La temperatura ideale per l'idrolisi è tra 30 e 50 °C e il pH ideale è tra 5 e 7, anche se non ci sono prove che l'attività idrolitica migliori sotto il pH di 7 (Meegoda et al., 2018).

ACIDOGENESI

I microrganismi acidogenici producono acidi grassi volatili intermedi (VFAs) assorbendo i prodotti dell'idrolisi attraverso le loro membrane cellulari. L'IVFA (Intermediate Volatility Fatty Acids) è una classe di acidi organici che include gli acetati e gli acidi organici più grandi, il propionato e il butirato, con rapporti tipici che vanno da 75:15:10 a 40:40:20. Ci sono, tuttavia, anche piccole quantità di etanolo e lattato. Le condizioni del digestore influenzano le concentrazioni specifiche degli intermedi creati durante la fase di acidogenesi e le concentrazioni di VFA possono variare significativamente al variare del pH (Meegoda et al., 2018). L'acidogenesi avviene molto rapidamente, infatti i batteri acidogenici hanno un tempo di recupero inferiore a 36 ore. Tuttavia, tale peculiarità può comportare un accumulo critico di acido, con un drastico abbassamento dei valori di pH, se gli acidi celermente originatisi non vengono degradati in maniera tempestiva nella fase successiva.

ACETOGENESI

Questo stadio coinvolge l'attività dei batteri acetogenici i quali convertono gli acidi grassi volatili e altri composti organici presenti in acido acetico, anidride carbonica e idrogeno. Questi microrganismi crescono lentamente e si duplicano in giorni (Rahman et al., 2018). Inoltre, la reazione stessa può essere limitata termodinamicamente dalla presenza di idrogeno. Se questo idrogeno non viene esaurito correttamente dai microrganismi in altre fasi, si verifica un accumulo indesiderato principalmente di acido propionico e butirrico.

METANOGENESI

La metanogenesi è la fase finale della digestione anaerobica in cui i microrganismi metanogenici (gruppo di archeobatteri anaerobi obbligati include) convertono i prodotti intermedi per produrre metano. Normalmente, circa 2/3 della produzione di metano è generata dalla metanogenesi acetoclastica dall'acetato, mentre la metanogenesi idrogenotrofica copre circa il restante 1/3 della produzione di metano; Tuttavia, è stato anche osservato che metanolo, metilamine e formiato producono metano. Per quanto riguarda le condizioni ambientali necessarie per la metanogenesi, i microrganismi metanogenici richiedono un pH più elevato rispetto alle fasi precedenti della digestione anaerobica. Ciò ha reso la coltivazione in laboratorio estremamente difficile. Allo stesso tempo, i metanogeni sembrano rigenerarsi molto più lentamente rispetto ad altri microrganismi nella digestione anaerobica, fino a 5–16 giorni (Meegoda et al., 2018).

1.4.1 Parametri di processo

Per garantire un'efficienza del processo e resa di biogas ottimali è necessario esaminare attentamente tutti i fattori concomitanti che interagiscono. A questo scopo, è essenziale tenere sotto controllo una serie di parametri per garantire la migliore riuscita di queste trasformazioni delicate.

pH

Il valore del pH fornisce una misura approssimativa dello stato del processo di fermentazione. La fase di metanizzazione può essere arrestata se il pH cambia e un pH basso può causare la formazione di ammoniaca e altri agenti dannosi. I microrganismi funzionano bene in un intervallo di pH di 4 a 8.5 durante le prime tre fasi; durante la fase metanogenica, sono necessari valori di 6,5 a 7.2. Un aumento della concentrazione di CO₂ nel biogas ottenuto e un rapporto tra acido propionico e acido acetico superiore a 1.4 e una concentrazione di acido acetico superiore a 0.8 g/L sono prove possibili di un processo di digestione avvenuto nelle condizioni di pH non corrette (Mirmohamadsadeghi et al., 2019).

TEMPERATURA

In generale, i batteri e i microbi che partecipano alla digestione anaerobica sono in grado di agire solo a determinate temperature. Per questo motivo, durante il processo di fermentazione, è fondamentale che la temperatura di fermentazione rimanga stabile e non cambi improvvisamente. Le temperature in un impianto che produce biogas possono variare. È possibile lavorare in condizioni mesofile (37 ± 2 °C), che sono generalmente preferite per i costi operativi più bassi, o in condizioni termofile (55 ± 2 °C) o psicrofile (10 - 25 °C). La produzione di metano potrebbe essere interrotta se la temperatura diminuisce o aumenta troppo bruscamente durante il processo di metanizzazione perché i microrganismi metanogenici sono estremamente sensibili alle variazioni di temperatura. Secondo Gerardi, per i processi di biogas termofili è fondamentale che le variazioni giornaliere di temperatura non superino 1 °C, mentre per i processi mesofili è consigliabile mantenerle entro un range di 2–3 °C (Gerardi, 2003). Nella fase di avviamento di un impianto a biogas, l'inoculo dovrebbe essere già acclimatato alla temperatura operativa prevista, in modo da ridurre il tempo di adattamento e accelerare la fase iniziale.

TEMPO DI RITENZIONE

Uno dei parametri più importanti da prendere in considerazione per la resa finale di metano è il tempo di ritenzione, che è il tempo necessario dai batteri per trasformare la sostanza organica in biogas (Mirmohamadsadeghi et al., 2019). Esistono due principali categorie di tempi di ritenzione, indipendentemente dalla temperatura di processo, dell'ORL e della composizione del substrato: Il tempo di ritenzione idraulica (HRT), che è il tempo trascorso dal substrato all'interno del digestore. l'HRT viene calcolato con l'equazione 1.1, in funzione del volume del reattore, V, e della portata in ingresso, Q.

$$HRT = \frac{V}{Q} \quad 1.1$$

Quando si desidera trattare FORSU con un alto contenuto di carboidrati, lipidi, proteine e composti grassi, un alto valore di HRT (non meno di 15 giorni) è necessario per raggiungere alte rese di biogas attraverso una significativa riduzione della massa di solidi volatili (Zamri et al., 2021). Per trattare i rifiuti in regime mesofilo, è necessario un HRT tipico di 15–30 giorni, valori inferiori di questo parametro spesso causano un accumulo di VFA indesiderato, mentre da HRT troppo elevati si evince che sussiste un utilizzo non ottimale dei componenti del digestore (Mao, 2015).

CARICO ORGANICO

Il carico organico, o OLR, è la quantità di solidi volatili immessa giornalmente in un reattore per unità di volume. È un parametro importante per valutare la stabilità, la produttività e il costo della digestione anaerobica (Mirmohamadsadeghi et al., 2019). I valori di OLR nella digestione organica variano spesso da 1.2 a 12 kgsv/m³/d, a seconda della composizione del substrato, del regime di temperatura adottato e dell'HRT scelto (Zamri et al., 2021). Tuttavia, valori OLR troppo bassi possono causare la malnutrizione dei batteri fermentativi, che riduce la resa di biogas, mentre valori OLR eccessivamente alti possono causare l'accumulo di VFA nel reattore, che può inibire l'attività dei microorganismi e eventualmente arrestarli completamente (L. Zhang et al., 2019).

RAPPORTO C/N

Il nitrogeno aumenta la popolazione microbica. L'azoto ammoniacale totale (TAN) rilasciato, l'accumulo di acidi grassi volatili (VFA) all'interno del digestore e il livello di nutrienti di un substrato sono tutti indicati dal rapporto C/N. Il rapporto C/N richiesto per la digestione anaerobica varia da 20:1 a 30:1, con un rapporto fisso ideale di 25:1 che consente una crescita sufficiente del consorzio batterico in un sistema DA (Neri et al., 2023).

MISCELAZIONE

La miscelazione all'interno del digestore anaerobico è fondamentale per garantire l'efficienza del processo di digestione. Essa assicura una distribuzione uniforme della temperatura, prevenendo stratificazioni e garantendo un contatto ottimale tra la biomassa e i microrganismi. Inoltre, la miscelazione evita la formazione di croste superficiali o sedimenti, che potrebbero compromettere la capacità operativa del digestore e ridurre la produzione di biogas (Appels et al., 2008). Sebbene sia stato dimostrato che l'applicazione di una miscelazione aumenti la resa di metano di circa il 20% in laboratorio, un'eccessiva agitazione provoca l'effetto contrario, con la rottura dei flocculi di batteri a causa di uno stato di tensione eccessivo e l'acidificazione del sistema causata dall'accumulo di VFA (Rocamora et al., 2020). Per affrontare queste problematiche, sono state ideate varie strategie di miscelazione (Deublein & Steinhauser, 2011):

- Agitatori a bassa velocità dotati di bracci e pale che coprono l'intero volume di fermentazione, caratterizzati da un consumo energetico ridotto e operanti in modo continuo.
- Agitatori a velocità moderata, che possono funzionare sia in modo intermittente sia in maniera continua, con un consumo di energia moderato.
- Agitatori ad alta velocità, che operano con intensità elevata e consumo energetico significativo, attivati a intervalli regolari per brevi periodi, ad esempio ogni tre ore per 15 minuti durante la giornata.

1.4.2 Composizione substrato

La composizione e la facilità di degradazione dei materiali che compongono il substrato determinano la quantità di biogas prodotta (Laiq Ur Rehman et al., 2019). I componenti più facile da degradare tra questi sono i lipidi, che ha il maggior potenziale per produrre biometano. Tuttavia, una concentrazione di lipidi troppo elevata può avere effetti inibitori delle attività metaboliche dei microrganismi, abbassando il pH e riducendo il valore ottimale che ne deriva. Per via della loro facilità alla degradazione, le proteine hanno anche un alto potenziale per produrre biometano, ma non tanto come i lipidi. Tuttavia, un'eccessiva decomposizione provoca la formazione di ammoniacale, che impedisce ai batteri metanigeni di proliferare. Rispetto agli altri composti organici, i carboidrati, divisi in solubili e insolubili, sono i più difficili da degradare. I solubili come fruttosio, glucosio e amido sono più facili da degradare e questo contribuisce alla produzione di biogas. Invece, a causa della loro rigidità strutturale, i carboidrati insolubili come cellulosa, emicellulosa e lignina sono i più resistenti (Zamri et al., 2021).

1.4.3 Digestato

Gli impianti di digestione anaerobica e la loro capacità sono in forte aumento, di conseguenza si ha una maggiore quantità di digestato da trattare. L'European Biogas Association definisce il digestato come 'il materiale solido o liquido derivante da processi di fermentazione anaerobica controllata di materiale biodegradabile' (*EBA Biomethane & Biogas Report 2015 | European Biogas Association*, s.d.). Per ogni tonnellata di biomassa trattata in un digestore, circa il 50–85% del peso è trasformato in digestato, a seconda del contenuto di acqua dell'influente (*World Biogas Association | Making Biogas Happen*, 2021). Attualmente si stima che vengano prodotti a livello globale circa 290-300 milioni di tonnellate all'anno di digestato, un valore che potrebbe aumentare di 10 volte entro il 2030 se le previsioni di sviluppo della digestione anaerobica si realizzassero (Tyagi et al., 2022). Di conseguenza, una gestione del digestato efficace sarà fondamentale per l'attuazione completa della digestione anaerobica all'interno di una strategia di economia circolare (Tyagi et al., 2022). Diversi paesi favoriscono l'economia circolare adottando politiche per gestire il digestato, che viene considerato una risorsa. Il *Green Deal* europeo, ad esempio, mira a trasformare l'economia in una circolare, con un'Europa a "inquinamento zero" e un approccio "dal produttore al consumatore". Il digestato contiene la maggior parte dei nutrienti della biomassa influente,

rendendolo ricco di nutrienti. In genere, il digestato prodotto dalla digestione anaerobica contiene elevate concentrazioni di oligoelementi, materia organica refrattaria e nutrienti, come azoto e fosforo (Guilayn et al., 2019). Di conseguenza, il digestato viene utilizzato come fertilizzante organico perché recupera e ricicla le risorse dai materiali trattati, che altrimenti finirebbero in discariche o corpi idrici. Il digestato può anche essere utilizzato come sostituto dei fertilizzanti minerali a causa del suo contenuto di nutrienti. Secondo l'European Biogas Association (2015), una tonnellata di digestato utilizzata come fertilizzante riduce l'equivalente di 1 tonnellata di petrolio, 108 tonnellate di acqua e 7 tonnellate di CO₂ (*EBA Biomethane & Biogas Report 2015 | European Biogas Association*, s.d.). Allo stesso tempo ci sono diverse problematiche riguardo l'uso del digestato come fertilizzante:

- Limiti legali sulle quantità consentite, che richiedono lo stoccaggio e il trasporto su lunghe distanze, rendendo il processo antieconomico.
- Emissioni di gas serra (CH₄, NH₃, N₂O) durante lo spandimento del digestato.
- Rischio di eccessiva fertilizzazione del suolo e conseguente dilavamento dei nutrienti.
- I batteri nitrificanti presenti nel digestato ossidano i composti azotati: l'utilizzo nei terreni può causare l'emissione di ossido di azoto (NO) e protossido di azoto (N₂O), gas a effetto serra.
- Rischi sanitari dovuti alla presenza di virus, batteri e parassiti che sono responsabili di infezioni agli animali e essere umani.

Dunque, a fronte di tali problematiche è necessario intervenire con una fase di sterilizzazione prima di utilizzare il digestato come fertilizzante nei terreni. Questo avviene utilizzando vapore a 130°C per 20 minuti o a 70°C per 1 ora, a seconda del grado di contaminazione del digestato. Di conseguenza, la spesa economica ed energetica associata alla gestione del digestato aumenta a causa di queste operazioni aggiuntive (Klöpffel et al., 2023a).

1.5 HTL

1.5.1 Digestato come materia prima per HTL

Una tecnologia di grande potenziale per il trattamento e la valorizzazione del digestato è la liquefazione idrotermale (HTL). Sotto condizioni prossime al punto critico dell'acqua (647 K, 22 MPa), la biomassa subisce un processo di scomposizione e ricombinazione, risultando in un bio-olio con alta densità energetica, che ha suscitato interesse come possibile precursore per combustibili destinati all'aviazione e ai trasporti. Inoltre, si genera una fase acquosa ricca di composti organici e una fase solida (biochar) ricca di nutrienti. Questo processo (Figura 5) è capace di trattare biomassa con elevato contenuto di umidità e i prodotti risultanti sono sterilizzati a causa delle elevate temperature e pressioni (prevenendo le infezioni). L'HTL è stata utilizzata in precedenza per diverse tipologie di biomassa, ma il suo impiego è stato limitato per quanto riguarda il digestato.

Studi precedenti hanno confrontato il digestato con altre biomasse di scarto, rivelando che il rendimento del bio-olio è generalmente inferiore, di conseguenza è necessario intervenire temperature e pressioni elevate. Inoltre, il bio-olio deve essere sottoposto a un processo di raffinazione prima di essere utilizzato e per ottenere un composto simile al diesel, ciò comporta un aumento dei costi. Un ulteriore svantaggio dell'HTL è la marcata corrosività dell'acqua in condizioni subcritiche; pertanto, per ovviare a questa problematica si devono adottare materiali più resistenti che sono molto più costosi. Nonostante le criticità, l'integrazione dei due processi rappresenta una soluzione promettente per affrontare la gestione del digestato, massimizzando simultaneamente il recupero energetico e dei nutrienti da rifiuti e residui, valorizzando questi materiali attraverso la loro conversione in prodotti utili. Il principale prodotto ottenibile è il bio-olio, da cui si può derivare il green diesel, caratterizzato da un potere calorifico paragonabile a quello del diesel tradizionale.

Ciò contribuisce a ridurre l'utilizzo di fonti fossili e, conseguentemente, l'impatto ambientale associato. I sottoprodotti, come acqua e solidi, contengono ancora una significativa quantità di sostanze organiche e minerali, pertanto una potenziale applicazione, da esplorare in futuri studi, è il loro ricircolo nel processo di digestione anaerobica come fonte di nutrienti per i microrganismi, ottimizzando così l'integrazione dei due processi (Landi, 2024).

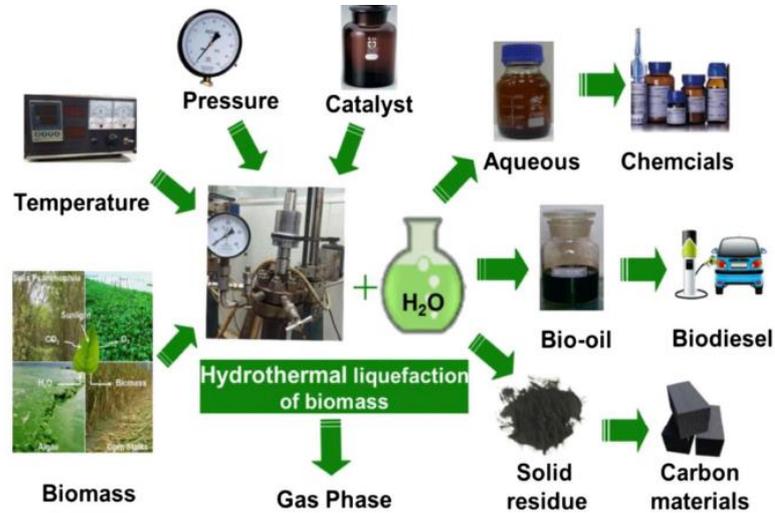


Figura 5: Processo di liquefazione idrotermale (Xue et al., 2016).

1.5.2 Proprietà e Funzioni dell'Acqua

L'acqua ha una duplice funzione nel processo di HTL: solvente e catalizzatore. Il diagramma di fase (Figura 6) mostra che il processo può essere eseguito in una varietà di condizioni:

- Temperature sub-critiche comprese tra 100 e 320 °C;
- Temperature quasi critiche comprese tra 320 e 374 °C;
- Temperature supercritico superiori a 374 °C;

Le proprietà fisiche dell'acqua come la densità, la costante dielettrica, solubilità degli idrocarburi e costante di dissociazione ionica migliorano con l'aumento della temperatura, ne consegue un aumento significativo della velocità di reazione.

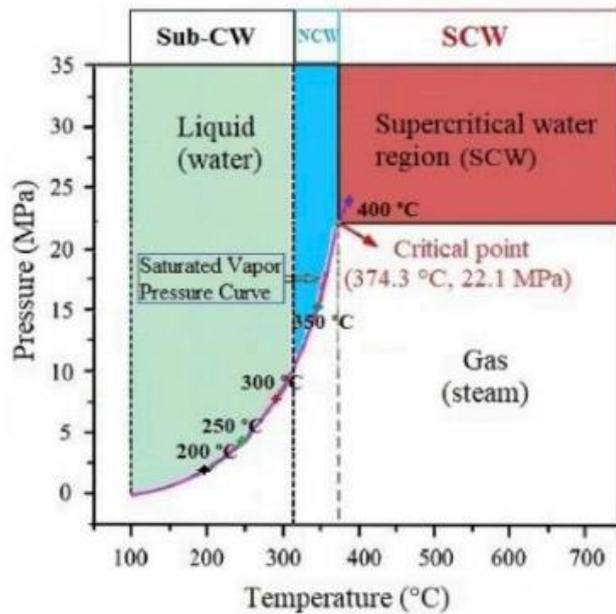


Figura 6: Diagramma di fase (Al-Muntaser et al., 2020).

La Figura 7 riporta l'andamento della costante dielettrica. Le alte temperature causano una notevole riduzione della costante dielettrica, di conseguenza, l'acqua può fungere da ottimo solvente per sostanze non polari in condizioni supercritiche, anche se in condizioni normali le sostanze organiche sono insolubili in acqua. Infatti, i legami idrogeno dell'acqua risentono delle condizioni operative estreme diventando più deboli, questo diminuisce la polarità dell'acqua rendendola più facilmente miscibile con idrocarburi e gas. Ad esempio, la cellulosa e la lignina sono insolubili in acqua a temperatura ambiente, ma sono solubili in acqua a temperature elevate o in condizioni supercritiche, dove le macromolecole che compongono la biomassa si scompongono nei loro elementi costitutivi di base, generando prodotti gassosi (Tagliaferro, 2021).

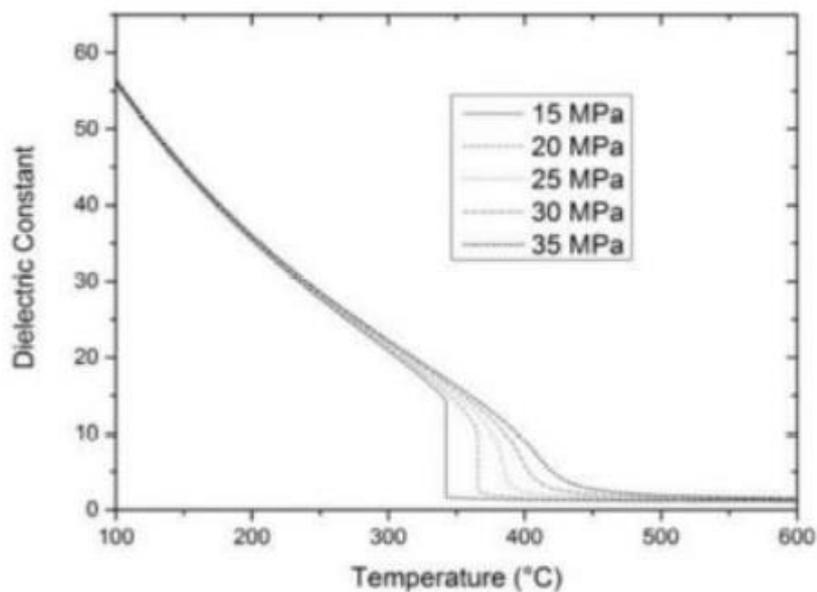


Figura 7: Andamento della costante dielettrica dell'acqua in funzione della temperatura e della pressione (Lachos Perez et al., 2015).

Si nota come il carattere ionico dell'acqua aumenti facilitando le reazioni catalizzate acido-base. Infatti, il prodotto ionico raggiunge il suo massimo nel range $10^{-11} - 10^{-13}$ alla temperatura di circa $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Figura 8). L'acqua può comportarsi come un catalizzatore sia acido che basico grazie alla significativa concentrazione dei suoi ioni H_3O^+ e OH^- , facilitando così meccanismi di reazione ionici.

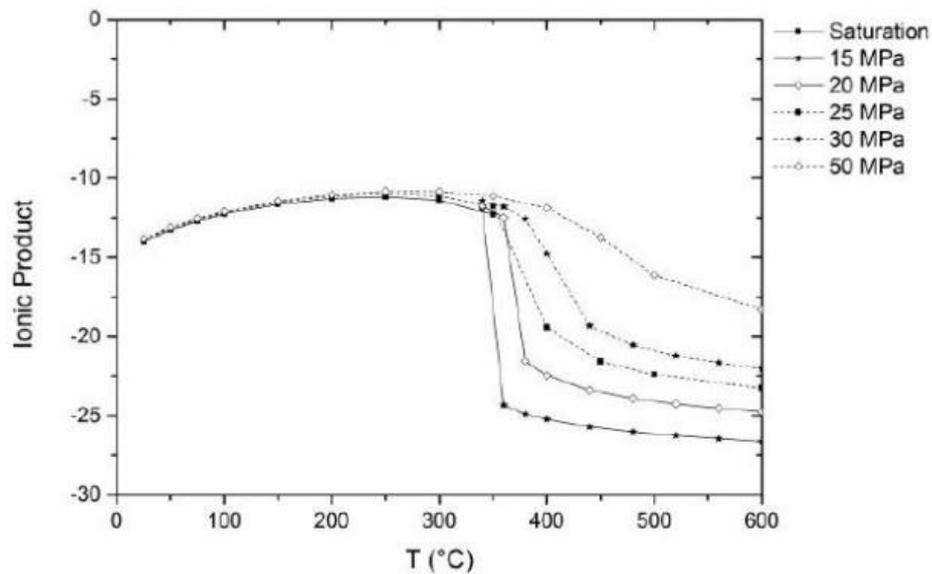


Figura 8: Andamento del prodotto ionico dell'acqua in funzione della temperatura e della pressione (Lachos Perez et al., 2015).

La densità diminuisce notevolmente, passando da un valore ambiente di 1000 kg/m^3 a uno al di sotto dei 100 kg/m^3 (Figura 9). Analogamente, anche la viscosità, il che facilita il trasferimento della materia nel sistema. Ciò facilita la solvatazione delle molecole d'acqua. Il processo HTL può essere eseguito con acqua subcritica o supercritica. Il punto critico dell'acqua ($374\text{ }^{\circ}\text{C}$ e 22 MPa) determina queste due condizioni alle quali l'acqua manifesta caratteristiche diverse. Queste condizioni hanno diversi vantaggi.

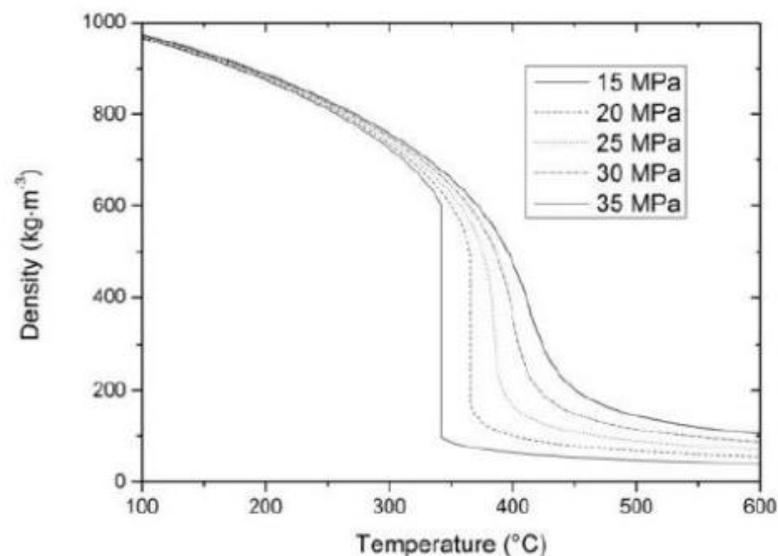


Figura 9: Andamento della densità dell'acqua in funzione della temperatura e della pressione (Kruse, 2008).

1.5.3 Meccanismi di reazione

Il processo HTL, come avviene per tutti i processi chimici, converte una sostanza iniziale, in questo caso una biomassa, in un prodotto finale attraverso una serie di reazioni chimiche. La biomassa, che può avere diverse origini, contiene comunque le principali molecole biologiche presenti in natura, sebbene in proporzioni variabili. Le trasformazioni chimiche coinvolgono principalmente proteine, carboidrati e acidi grassi. Queste componenti subiscono reazioni di idrolisi, depolimerizzano, e si scompongono nei rispettivi monomeri: amminoacidi, monosaccaridi e acidi grassi liberi. Successivamente, attraverso reazioni di deossigenazione e deamminazione, gli amminoacidi e gli acidi grassi liberi si trasformano nei corrispondenti composti amminici e acidi grassi, che possono poi subire decarbossilazione formando idrocarburi grassi, o esterificazione con etanolo per produrre esteri che partecipano in ulteriori reazioni. I monosaccaridi possono reagire con i composti amminici tramite la reazione di Maillard, dando origine a melanina e composti eterociclici azotati (come pirazine e pirroli), che finiscono nelle fasi solide e liquide dei prodotti ottenuti. Inoltre, i monosaccaridi possono degradarsi in piccole molecole acide e furfurali. Le piccole molecole acide generano esteri con l'etanolo, mentre furfurali e fenoli si ripolimerizzano ad alte temperature formando composti più complessi e prodotti solidi. Questo spiega perché, a temperature elevate, il processo HTL produce una maggiore quantità di residui solidi (Tagliaferro, 2021).

1.5.4 Variabili operative del processo

TEMPERATURA

Di solito, si riconosce che l'aumento della temperatura favorisca la resa di frazioni leggere, poiché intensifica la rottura delle molecole complesse presenti nella biomassa. Quando la temperatura supera di molto l'energia di attivazione necessaria per rompere i legami, si innesca una depolimerizzazione più marcata della biomassa. Questo porta a un incremento della concentrazione di radicali liberi e a una maggiore probabilità di re-polimerizzazione delle specie frammentate. Il ruolo della temperatura nel processo HTL è quindi determinato dalla competizione tra reazioni di idrolisi, frammentazione e re-polimerizzazione (Zappulla, 2021). Il tipo di biomassa utilizzata determina la temperatura ideale per massimizzare la resa in bio-olio. Infatti, biomasse ricche di lignina necessitano di temperature più elevate a causa della complessità della struttura del composto stesso. Quando le temperature sono eccessivamente elevate, prevalgono le reazioni di decomposizione degli intermedi di reazione, che portano alla formazione di prodotti gassosi o di composti instabili che tendono a condensare e ripolimerizzare, creando char, con conseguente riduzione della quantità di bio-olio prodotto. Anche la composizione del bio-olio subisce variazioni, con una riduzione del contenuto di ossigeno e azoto all'aumentare della temperatura, portando a un prodotto di qualità superiore e con un potere calorifico maggiore. Questo avviene perché le alte temperature facilitano le reazioni di disidratazione e decarbossilazione (che eliminano gli atomi di ossigeno) e le reazioni di idrodenitrogenazione (che rimuovono gli atomi di azoto).

VELOCITA' DI RISCALDAMENTO

L'influenza della velocità di riscaldamento nei processi di HTL è un parametro che finora ha ricevuto scarsa attenzione in letteratura. Tito et al. hanno esaminato in modo approfondito l'impatto delle variazioni della velocità di riscaldamento sulle prestazioni dell'HTL utilizzando rifiuti alimentari reali e composti modello rappresentativi dei loro componenti. I risultati hanno mostrato che un incremento delle velocità di riscaldamento incide in modo significativo sull'efficienza dell'HTL quando i tempi di permanenza sono brevi. Per tempi di reazione brevi, una velocità di riscaldamento più lenta aumenta il tempo di riscaldamento, che favorisce un maggiore avanzamento della reazione. Questo si traduce in differenze sia quantitative (come rese di massa, carbonio, azoto) che qualitative (come la composizione del bio-olio). Per tempi di reazione più lunghi (come 30 minuti alla temperatura target), le differenze quantitative e qualitative causate

dalle variazioni nella velocità di riscaldamento diventano meno evidenti. Di conseguenza, si può dedurre che gli eventuali effetti "diretti" durante il riscaldamento – legati alla possibilità che una permanenza prolungata a temperature inferiori modifichi i meccanismi e, quindi, la selettività complessiva – siano piuttosto limitati. Pertanto, l'influenza principale della velocità di riscaldamento è di natura cinetica, e gli intermedi formati a diverse velocità di riscaldamento tendono a trasformarsi nello stesso prodotto quando il tempo alla temperatura di set-point è prolungato (Tito et al., 2024).

DIMENSIONE DELLA PARTICELLE

L'obiettivo della riduzione delle dimensioni delle particelle è aumentare l'accessibilità della biomassa al trattamento idrotermale, ma la riduzione della dimensione delle particelle richiede più energia. Di conseguenza, la dimensione ideale delle particelle di biomassa dovrebbe garantire la massima resa dei prodotti della liquefazione idrotermale mantenendo allo stesso tempo bassi i costi di macinazione. Inoltre, l'acqua funziona come mezzo di trasferimento di massa e di calore in condizioni subcritiche o supercritiche e questo permette di superare i limiti del trasferimento di calore, rendendo la dimensione delle particelle un parametro secondario. In conclusione, si può affermare che la dimensione delle particelle influisce generalmente poco o nulla sulla liquefazione idrotermale della biomassa.

RAPPORTO ACQUA/BIO MASSA

Il rapporto biomassa/acqua è considerato un fattore importante nel processo HTL. Durante la liquefazione idrotermale, la presenza di acqua promuove reazioni come la pirolisi e l'idrolisi, che aiutano a migliorare la dispersione degli intermedi e la ripolimerizzazione delle piccole molecole e giocano un ruolo importante nella stabilizzazione dei radicali liberi e migliora la qualità del bio-olio. Avere un rapporto massa biomassa/acqua ridotto non è conveniente dal punto di vista economico, poiché richiede costi più elevati per il trattamento delle acque reflue successive (Jindal & Jha, 2016). Allo stesso tempo, un contenuto eccessivo di acqua può avere un impatto significativo sui costi di gestione del processo di HTL sull'ambiente. È stato dimostrato in diversi studi che, se il rapporto acqua/biomassa raggiunge o supera un certo limite, l'aggiunta ulteriore di acqua riduce la produzione di bio-olio, ciò potrebbe essere dovuto alla competizione tra le reazioni di idrolisi e di ri-polimerizzazione (R. Singh et al., 2015). Inoltre, il bio-olio ha il rapporto H/C più alto se il rapporto biomassa/acqua è di 1:5. Di conseguenza, si può ottenere il HHV più alto, in linea con il principio che un rapporto atomico H/C più elevato comporta un maggiore potere calorifico (R. Singh et al., 2015).

1.5.5 Prodotti del processo di HTL

BIO-OLIO

I composti presenti nel bio-olio, ottenuto mediante il processo di liquefazione idrotermale (HTL) da diverse biomasse, possono includere esteri, composti fenolici, aromatici ed eterociclici, aldeidi, acidi, chetoni, alcani e alcheni, alcoli e composti contenenti azoto. La qualità del bio-olio, in termini di abbondanza dei componenti desiderati, può essere significativamente influenzata dalle condizioni operative del processo HTL, quali la temperatura, la pressione, il tipo di catalizzatore e il solvente utilizzato. Questi parametri influenzano le vie di reazione e, di conseguenza, le interazioni tra i vari componenti del bio-olio. Inoltre, modificando le condizioni operative, è possibile incidere sia sulla cinetica di reazione sia sulla resa finale di bio-olio. La natura e la composizione della biomassa di partenza giocano un ruolo cruciale nella determinazione della composizione finale del bio-olio. Ad esempio, i composti fenolici sono particolarmente comuni nel bio-olio derivato da biomassa lignocellulosica, mentre esteri e acidi risultano prevalenti in quello ottenuto da altri tipi di rifiuti o alghe (Taghipour et al., 2019). Il bio-olio contiene una quantità maggiore di atomi di ossigeno, azoto e zolfo rispetto ai flussi di raffineria tradizionali. In particolare, il contenuto di

ossigeno nel bio-olio si aggira generalmente tra l'8% e il 20%. Una concentrazione eccessiva di composti ossigenati nel bio-olio può comportare diversi problemi, tra cui un basso potere calorifico, instabilità ed elevata corrosività. Questi composti ossigenati includono acidi organici, aldeidi, alcoli, chetoni, furani, fenoli, guaiacoli e altri composti contenenti ossigeno. Il bio-olio può contenere un'elevata quantità di azoto, variabile tra lo 0.3% e l'8%, a seconda delle materie prime impiegate. La presenza di azoto è problematica non solo per il ridotto potere calorifico e per l'inquinamento atmosferico derivante dalle emissioni di NO_x durante la combustione, ma anche perché contribuisce a un aumento della viscosità e all'instabilità del bio-olio stesso. Inoltre, ridurre il contenuto di azoto comporterebbe un incremento dei costi di raffinazione, poiché i composti contenenti azoto necessitano di trattamenti specifici per essere rimossi (Fan et al., 2022). Il contenuto di zolfo, variabile tra lo 0.3% e l'1.6%, può provocare problematiche ambientali dovute alle emissioni di ossidi di zolfo (SO_x) e alla disattivazione dei siti catalitici (Fan et al., 2022).

Applicazioni e processi di applicazione di upgrading del bio-olio

Molte delle proprietà del bio-olio dipendono dalla biomassa utilizzata nel processo di HTL, tra cui il potere calorifico. Il bio-olio ottenuto da biomasse come il legno è caratterizzato da un basso potere calorifico, il che lo rende particolarmente adatto all'uso diretto come olio combustibile pesante (Jindal & Jha, 2016).

Oseweuba Valentine Okoro e Zhifa Sun hanno condotto uno studio sulla liquefazione idrotermale alimentata da digestato, dimostrando che il bio-olio ottenuto presenta un notevole potere calorifico, con un valore di 36.7 MJ/kg (Okoro & Sun, 2021). Questo risultato indica un potenziale significativo per l'uso del bio-olio come combustibile ad alta densità energetica. Inoltre, è stato evidenziato che le caratteristiche del bio-olio sono simili a quelle della frazione pesante del petrolio greggio, suggerendo la sua utilità nelle applicazioni energetiche.

Tuttavia, il bio-olio prodotto tramite liquefazione idrotermale della biomassa presenta tipicamente un'elevata viscosità, un'acidità variabile, un elevato contenuto di eteroatomi e un potere calorifico superiore (HHV) generalmente non molto elevato. Queste caratteristiche ne compromettono la qualità rispetto ai combustibili fossili e, di conseguenza, non consente l'uso diretto del bio-olio come sostituto dei combustibili tradizionali. I metodi termochimici sono i più comuni per la raffinazione del bio-olio e utilizzano temperature e pressioni controllate per facilitare la rimozione degli atomi di ossigeno (O), azoto (N) e zolfo (S). In Figura 10 sono illustrati i principali processi di upgrading del bio-olio.

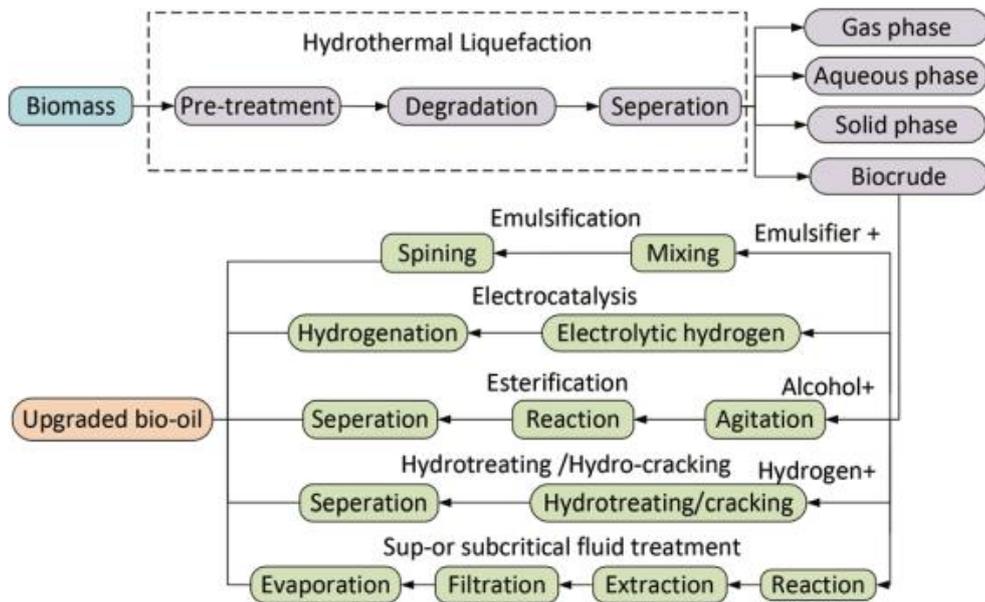


Figura 10: Principali processi di upgrading bio-olio (Hao et al., 2021).

Di seguito vengono descritti i principali processi di trattamento.

Idrotrattamento

L'idrotrattamento è una tecnica di raffinazione ben consolidata utilizzata per ridurre gli atomi di azoto (N), ossigeno (O) e zolfo (S) presenti nel bio-olio. È un trattamento termochimico include l'idrodenitrogenazione, l'idrodeossigenazione e l'idrodesulfurizzazione. L'ossigeno viene eliminato sotto forma di acqua attraverso disidratazione catalitica, mentre l'azoto e lo zolfo vengono rimossi come NH_3 e H_2S , rispettivamente. L'idrotrattamento richiede generalmente l'uso di idrogeno ad alta pressione (35–200 bar) e di catalizzatori eterogenei, come quelli a base di Co–Mo o Ni–Mo sulfurei, operando a temperature comprese tra 300 °C e 450 °C. Inoltre, il bio-olio idrotrattato presenta contenuti di umidità, densità, viscosità e ceneri inferiori rispetto al bio-olio non trattato. Nonostante l'idrotrattamento sia già una pratica consolidata nelle raffinerie di petrolio, esso presenta due principali svantaggi: il consumo di idrogeno ad alta pressione, che richiede lo sviluppo di risorse di idrogeno sostenibili e un significativo investimento nelle attrezzature ad alta pressione, e la formazione di coke, che compromette la durata dei catalizzatori a causa della loro disattivazione (Nanda et al., 2021).

Idrocracking

L'idrocracking è un processo termico di cracking catalitico che avviene in presenza di idrogeno (H_2) e mira a rompere i legami C–C per ottenere prodotti più leggeri con proprietà migliorate. Questo processo si svolge a temperature superiori a 350 °C e a pressioni relativamente elevate, fino a 14 MPa. Utilizza catalizzatori a doppia funzione: uno con proprietà acide che promuove il cracking catalitico e un altro che favorisce l'idrogenazione. Tipicamente, i catalizzatori basati su silice-allumina o zeoliti sono utilizzati per il cracking, mentre ossidi di platino-tungsteno o nickel sono impiegati per l'idrogenazione. Anche se l'idrocracking è efficace per convertire molecole pesanti in prodotti leggeri, dal punto di vista economico, richiede costi più elevati per mantenere condizioni operative più severe, come temperature e pressioni di idrogeno maggiori.

Emulsione

L'emulsione è un processo chimico-fisico che impiega emulsionanti o microemulsionanti per combinare due liquidi, formando una miscela uniforme. Questo trattamento consente di ottenere

un bio-olio con una maggiore stabilità e densità, riducendo significativamente la sua viscosità. Tuttavia, la tecnica presenta alcuni svantaggi, tra cui una diminuzione del punto di infiammabilità e una riduzione del potere calorifico superiore (HHV) (Wei et al., 2024).

Esterificazione

I processi di esterificazione, che si fondano su principi biochimici, comportano la sintesi di esteri attraverso reazioni chimiche che avvengono direttamente nel bio-olio. Queste reazioni coinvolgono alcoli, acidi, aldeidi e chetoni. L'esterificazione tende a ridurre sia la viscosità che l'acidità dell'olio trattato, migliorandone significativamente la qualità grazie alla diminuzione del contenuto di ossigeno (Wei et al., 2024).

Queste procedure producono un combustibile di qualità superiore che ha un potere calorifico e caratteristiche simili a quelle del diesel tradizionale, rendendolo un'alternativa ragionevole che può aiutare a ridurre l'utilizzo di combustibili fossili. Tuttavia, le elevate temperature richieste, l'uso di catalizzatori e la produzione di idrogeno (che richiede energia) comportano costi energetici. Queste variabili hanno il potenziale per ridurre l'efficienza complessiva del processo.

GAS

La fase gassosa ottenuta dalla liquefazione idrotermale presenta una composizione molto complessa (Tabella1). Il gas è costituito per il 96% in volume da CO₂, H₂, CH₄ e C₂H₆. Questo indica che le principali reazioni che contribuiscono alla formazione di gas sono la decarbossilazione (rimozione di CO₂) e la decarbosilazione (rimozione di CO) dal digestato (Okoro & Sun, 2021). Analisi successive effettuate tramite cromatografia a gas accoppiata alla spettrometria di massa (GC-MS) hanno rivelato la presenza di 62 composti organici aggiuntivi. Tra questi, gli olefini risultano i composti più abbondanti, seguiti da metanetiolo e dimetilsolfuro. Sono presenti anche aromatici, il dimetilsolfuro e gli alifatici saturi (Madsen et al., 2015). Tuttavia, i bassi rendimenti di idrocarburi ad alta densità energetica, come C₂H₆, C₂H₄ e C₃H₈, indicano che ulteriori passaggi di purificazione per il recupero di gas idrocarburico utile potrebbero non essere economicamente sostenibili. In conclusione, il gas prodotto dal digestato sottoposto ad HTL è di scarso interesse pratico.

Tabella 1: Composizione del gas – rielaborazione di (Okoro & Sun, 2021).

Componente gassoso	Formula molecolare	Percentuale molare media
<i>Idrogeno</i>	H ₂	0.21
<i>Anidride carbonica</i>	CO ₂	87.18
<i>Metano</i>	CH ₄	0.42
<i>Monossido di carbonio</i>	CO	4.03
<i>Etano</i>	C ₂ H ₆	0.03
<i>Etilene</i>	C ₂ H ₄	0.10
<i>Propano</i>	C ₃ H ₈	0.38
<i>Propene</i>	C ₃ H ₆	0.38
<i>n-Butano</i>	C ₄ H ₁₀	0.02
<i>trans-butene-2</i>	C ₄ H ₈	0.30
<i>Butene-1</i>	C ₄ H ₈	6.63
<i>cis-butene-2</i>	C ₄ H ₈	0.35

BIOCHAR

Con l'aumento dell'uso di HTL, non solo cresce la produzione di bio-olio, ma anche l'interesse per sottoprodotti come il biochar, che sta guadagnando attenzione sul mercato. Il biochar prodotto tramite HTL conserva materia organica volatile e gruppi funzionali essenziali per l'adsorbimento (Liu & Zhang, 2011). Nonostante abbia una superficie specifica ridotta, il biochar HTL dimostra una capacità di adsorbimento superiore rispetto al biochar ottenuto tramite pirolisi per quanto riguarda coloranti, metalli e altri inquinanti (Liu & Zhang, 2011). Inoltre, la sua capacità di adsorbimento è solo leggermente inferiore a quella del carbone attivo commerciale. Il biochar HTL promuove reazioni redox nella digestione anaerobica tramite le moieties redox presenti sulla sua superficie, portando a un'elevata produzione di metano (Ponnusamy et al., 2020)

A causa del ridotto potere calorifico (HHV) del biochar ottenuto dal digestato, è evidente che il suo impiego come combustibile non rappresenta una soluzione praticabile. Inoltre, l'alto contenuto di ceneri (75.5 % su base di massa secca) del biochar potrebbe compromettere l'efficacia dei sistemi di controllo dell'inquinamento ambientale, aumentando il rischio di accumulo di ceneri durante le operazioni di controllo comunemente utilizzate nei sistemi di biofuel (Ponnusamy et al., 2020).

Le applicazioni più promettenti del biochar includono l'adsorbimento di metalli pesanti (Parsa et al., 2019), l'uso come catalizzatore per il biogas e l'adsorbimento di coloranti (Ponnusamy et al., 2020).

Okoro et al. hanno esaminato il biochar ottenuto dal digestato utilizzando un microscopio a scansione elettronica (SEM). Immagini ottenute mostrano che il biochar ha una struttura più porosa rispetto al digestato. Ciò potrebbe essere dovuto alla perdita dei composti organici volatili inizialmente presenti. Per la sua bassa densità, può essere utilizzato come ammendante nei terreni agricoli per migliorare la morfologia dei suoli particolarmente compatti, aumentarne la porosità e migliorare il trasferimento di calore e acqua nel suolo. Inoltre, il biochar ha un alto contenuto di minerali e altre sostanze utili per la crescita delle piante; quindi, potrebbe essere un buon fertilizzante per le piante (Okoro & Sun, 2021).

FASE ACQUOSA

La composizione dell'acqua risultante dalla liquefazione idrotermale (HTL) del digestato è un'area di ricerca ancora poco esplorata. Le sue caratteristiche chimiche variano significativamente in funzione del substrato utilizzato, delle specifiche condizioni operative del processo HTL e dell'eventuale impiego di catalizzatori, sia acidi che basici. Nonostante ciò, la caratterizzazione dettagliata di quest'acqua è cruciale, dato l'alto contenuto di carbonio e azoto che essa racchiude, elementi che potrebbero essere recuperati e riutilizzati, migliorando così l'efficienza complessiva del processo. Studi condotti finora hanno evidenziato la presenza di zuccheri, chetoni, alcoli, acidi, furani, idrocarburi ciclici, e composti azotati N-eterociclici e aromatici. Questi composti contribuiscono ai livelli elevati di COD (Domanda Chimica di Ossigeno), TOC (Carbonio Organico Totale), TN (Azoto Totale), e NH_4^+ (ammonio), insieme a composti recalcitranti che possono complicare ulteriormente il trattamento dell'acqua post-HTL (Silva Thomsen et al., 2024).

Sono state suggerite diverse potenziali applicazioni per l'acqua post-HTL, tra cui il suo impiego come mezzo di coltura per microalghe, nell'elettrolisi microbica, nella gassificazione idrotermale o come risorsa da riciclare nella fase precedente di digestione anaerobica. Queste applicazioni potrebbero sfruttare efficacemente i nutrienti residui e contribuire a ottimizzare l'efficienza complessiva del processo di trattamento dei rifiuti. Secondo Torri et al., l'impiego di queste acque per la produzione di biogas tramite digestione anaerobica può ridurre il COD fino al 97% (Torri et al., 2021). Allo stesso tempo, è fondamentale considerare la composizione chimica dell'acqua, poiché la presenza di composti come gli N-aromatici può ostacolare e compromettere la crescita e l'attività dei microrganismi coinvolti (Silva Thomsen et al., 2024).

2 MATERIALI E METODI

2.1 Bilanci di massa digestore anaerobico

PROTOCOLLO DI CALCOLO

Per la simulazione del processo di digestione anaerobica, i dati iniziali relativi alla FORSU (Frazione Organica dei Rifiuti Solidi Urbani) sono stati estratti dalla letteratura. Tali dati comprendono:

- Solidi Totali (TS)
- Solidi Volatili (SV)
- Composizione elementare (C, H, O, N, ecc.)
- Ceneri

Questi parametri hanno costituito il punto di partenza per il calcolo del bilancio di massa all'interno del digestore anaerobico. Il lavoro svolto in questa tesi prevede l'accorpamento del processo di digestione anaerobica con un successivo trattamento di liquefazione idrotermale del digestato prodotto. La complessità di questo sistema integrato ha richiesto una verifica incrociata dei bilanci di massa per garantire la coerenza dell'intero processo. Durante la fase di integrazione tra i due processi, è emersa la necessità di ricalibrare la composizione della FORSU iniziale. Questo aggiustamento è stato effettuato con un calcolo a ritroso a partire dalle rese di conversione ottenute in laboratorio durante la liquefazione idrotermale. In particolare:

- Le rese sperimentali di conversione del digestato nei prodotti della liquefazione idrotermale sono state utilizzate per verificare la coerenza del bilancio di massa globale.
- Per far quadrare il bilancio di massa complessivo, è stato necessario ricalcolare i parametri della FORSU iniziale (solidi totali, volatili, composizione elementare).

Il ricalcolo a ritroso ha evidenziato una discrepanza tra i dati della FORSU utilizzati inizialmente e quelli richiesti per ottenere un bilancio di massa coerente. Questo aggiustamento non è un semplice errore di calcolo, ma riflette l'adattamento necessario per rappresentare in modo realistico le condizioni operative del sistema integrato considerato. I nuovi parametri della FORSU derivano dal processo di ottimizzazione che tiene conto sia delle condizioni di digestione anaerobica sia delle effettive rese sperimentali del processo di liquefazione idrotermale.

Sebbene la composizione finale della FORSU risulti differente rispetto a quella originariamente presa dalla letteratura, il risultato finale è coerente con le effettive rese di conversione del sistema considerato, fornendo una rappresentazione più accurata dell'intero processo.

2.2 Frazione organica dei rifiuti solidi urbani

Lo studio di JD. Browne et al. ha fornito l'analisi della Frazione Organica dei Rifiuti Solidi Urbani (FORSU) utilizzata come base per i calcoli e la progettazione del processo considerati nei passaggi successivi (Browne et al., 2013). Diversi autori hanno dimostrato che i rifiuti alimentari separati dalla fonte presentano rendimenti di metano più elevati rispetto ai rifiuti solidi urbani misti (Banks et al., 2011; Y. Zhang et al., 2012). I rifiuti alimentari raccolti separatamente alla fonte dalla mensa dell'University College Cork in Irlanda sono stati selezionati come substrato per il processo di digestione anaerobica. Sono stati raccolti circa 200 kg di FORSU misto. La FORSU è stata esaminata manualmente per rimuovere contaminanti non biodegradabili, come posate e sacchetti di plastica. Prima di essere mescolati accuratamente, La FORSU è stata tagliata manualmente e setacciata in particelle di dimensioni inferiori a 12 mm. Successivamente, il materiale ben miscelato è stato trattato un tritacarne Buffalo 850 W e successivamente è stato ancora una volta mescolato in un grande contenitore di plastica (Figura 11).



Figura 11: Triturazione e miscelazione della FORSU (Browne et al., 2013).

La Tabella 2 mostra la caratterizzazione della FORSU.

Tabella 2: Caratteristiche della FORSU (Browne et al., 2013).

Parametri rifiuti alimentari	
pH	4.1
Solidi totali (%)	29.4
Solidi volatili totali (% TS)	95.1
% C (% TS)	49.6
% H (% TS)	7.3
% N (% TS)	3.5
% Ceneri (% TS)	4.9
Potenziale di produzione di biometano¹ (L CH₄ kg SV⁻¹)	528

¹ Potenziale di biometano preso da (Browne e Murphy, 2013) utilizzando lo stesso campione di rifiuti alimentari.

Nota: TS = Solidi totali, SV= Solidi volatili.

2.3 Dati del processo

Per effettuare i bilanci di massa dell'unità di processo del digestore anaerobico, sono state formulate delle ipotesi basate su una approfondita ricerca bibliografica. Le ipotesi sono state sviluppate considerando i dati e le informazioni disponibili in letteratura scientifica pertinente.

Il tipo di digestore più conosciuto e utilizzato è il reattore a serbatoio agitato continuo (CSTR), che opera con un basso contenuto di solidi totali, tipicamente tra il 5% e il 10% TS (Banks et al., 2011; Climenhaga & Banks, 2008). I rifiuti alimentari hanno un contenuto di solidi totali compreso tra il 20% e il 30%, pertanto i sistemi di digestione anaerobica umida possono richiedere una diluizione con acqua per facilitare l'omogeneizzazione e la miscelazione (Browne et al., 2013).

La quantità di FORSU da trattare è stata considerata pari a 70 t/d. Il rapporto tra la quantità d'acqua utilizzata per il trattamento della biomassa e la biomassa stessa è stato ipotizzato pari a 2.40 L H₂O: 1 kg FORSU che equivale a 168 t/d di acqua. Si è ipotizzato che il reattore lavori in condizioni mesofile (37 °C) con un tempo di permanenza HRT pari a 7 giorni. Come anticipato nel paragrafo precedente, il bilancio di massa globale ha richiesto una ricalibrazione dei parametri iniziali della FORSU, in Tabella 3 viene presentata la FORSU con la composizione che riflette in maniera più accurata le caratteristiche necessarie per bilanciare l'intero sistema integrato. Tramite i bilanci elementari è stato possibile dedurre la percentuale di ossigeno O e idrogeno H. Si può notare come

la composizione elementare e le percentuali di solidi totali e volatili sia differente. In particolare, i solidi volatili influenzano significativamente il potenziale di biometano. I solidi volatili, infatti, rappresentano la frazione effettivamente organica e biodegradabile degli scarti alimentari. Maggiore è la percentuale di SV, maggiore sarà il potenziale di biometano, poiché indica una maggiore disponibilità di materiale organico che può essere convertito in metano attraverso il processo di digestione anaerobica. Nel caso in esame si ha una diminuzione di solidi volatili rispetto al valore di riferimento preso in letteratura, di conseguenza si è deciso di diminuire il potenziale di biometano. Un altro aspetto da sottolineare è il cambiamento nella composizione elementare. La percentuale di carbonio (%C) cala dal 49.6% al 41.6%, mentre il contenuto di azoto (%N) scende dal 3.5% al 0.9%, segnalando una composizione meno ricca in nutrienti e materiale organico rispetto alla FORSU analizzata nello studio originale. Questa riduzione di nutrienti, insieme al decremento della frazione di solidi volatili, giustifica la diminuzione del potenziale di biometano.

Tabella 3: Caratteristiche dedotte FORSU.

Parametri rifiuti alimentari	
Solidi totali (%)	19.2
Solidi volatili totali (%)	16.5
% C (% TS)	41.6
% H (% TS)	52.0
% N (% TS)	0.9
% O (% TS)	5.8
% H (% TS)	52.0
% Ceneri (% TS)	2.7
Potenziale di produzione di biometano (L CH ₄ kg SV ⁻¹)	472.1

Riassumendo nella Figura 12:

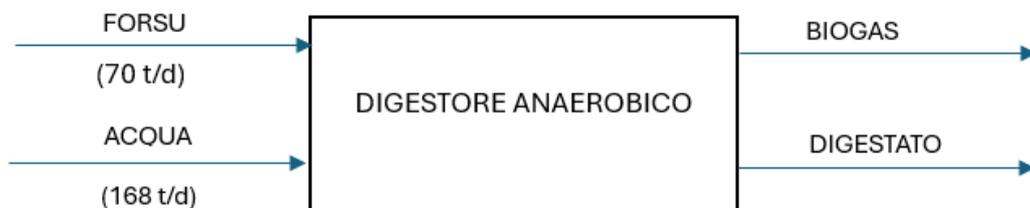


Figura 12: Processo di digestione anaerobica.

Dato che la presenza dell'acqua comporta una diluizione della biomassa, sono stati calcolati nuovamente le percentuali in massa (wt %) dei solidi totali, volatili, le ceneri, la composizione di elementare e le rispettive quantità (Tabella 4).

Tabella 4: Caratteristiche della FORSU considerando la diluizione dell'acqua.

FORSU diluita con H ₂ O		
Componenti	wt(%)	t/d
TS	6	13.4
SV	5	11.5
C	2	5.6
H	3	6.7
N	5 · 10 ⁻⁴	0.1
Ceneri	1.0	1.9
H ₂ O	71	168.0

I prodotti che si ottengono dalla digestione anaerobica sono digestato e biogas. Il biogas è formato principalmente da metano CH₄ e CO₂. La percentuale di metano e anidride carbonica varia a seconda del tipo di biomassa trattata ma generalmente il biogas è formato dal 60% di CH₄ e restante CO₂. Il valore scelto è pari al 67% di CH₄. Conoscendo la quantità di solidi volatili SV, il potenziale di biometano (BMP), le percentuali di metano e anidride carbonica, è stato possibile calcolare i volumi di questi ultimi.

Volume di metano viene calcolato con l'equazione 2.1.

$$V_{CH_4} = SV \cdot BMP \quad (2.1)$$

Conoscendo la percentuale di biometano presente nel biogas è stato possibile calcolare il volume di biogas (Equazione 2.2), e il volume di CO₂ (Equazione 2.3).

$$V_{biogas} = \frac{V_{CH_4}}{wt_{CH_4}} \quad (2.2)$$

$$V_{CO_2} = V_{biogas} \cdot (1 - wt_{CH_4}) \quad (2.3)$$

Si è proseguito calcolando la quantità di digestato. Grazie al principio di conservazione della massa, conoscendo le quantità di metano e anidride carbonica, si è dedotta la quantità di digestato ottenuta tramite l'equazione 2.4.

$$Q_{digestato} = Q_{forsu} - Q_{CH_4} - Q_{CO_2} \quad (2.4)$$

Una parte dei solidi totali può essere costituita da materiale inerte o non biodegradabile (come metalli, sabbia, ecc.), che non contribuisce alla produzione di metano; quindi, si è ipotizzato che la quantità di solidi totali che si converte in biogas è pari alla quantità di solidi volatili. La percentuale di conversione dei solidi volatili è stata presa dalla letteratura, utilizzando la stessa fonte da cui sono stati ricavati i dati di partenza relativi alla FORSU: 81.8% (Browne et al., 2013), i restanti solidi totali si ritrovano nel digestato. Conoscendo questo dato, è stato possibile calcolare la quantità di solidi volatili presenti nel digestato. Sottraendo i solidi volatili dalla quantità totale di solidi presenti nella FORSU, si è ottenuta la quantità di ceneri (Equazione 2.5). Le ceneri, infatti, essendo inerti, non partecipano alle reazioni di digestione anaerobica e costituiscono la parte residua del digestato. Sommando le ceneri ai solidi volatili nel digestato $Q_{vs,digestato}$, si ottiene la quantità complessiva di solidi totali presenti nel digestato (Equazione 2.6).

$$Q_{ceneri} = Q_{TS,forsu} - Q_{VS,forsu} \quad (2.5)$$

$$Q_{TS,digestato} = Q_{ceneri} + Q_{VS,digestato} \quad (2.6)$$

È stata calcolata la percentuale in massa dei solidi totali con la seguente equazione 2.7:

$$\% TS_{digestato} = \frac{Q_{TS,digestato}}{Q_{digestato}} \quad (2.7)$$

La percentuale in massa di TS risultante è pari a 1.99 %. Successivamente è stato necessario introdurre nel processo una centrifuga in quanto il dato ottenuto deve risultare coerente con quello utilizzato nei test sperimentali, i cui dati di conversione sono stati impiegati come riferimento per i bilanci di massa.

2.4 Centrifuga

In questo caso studio sono state considerate tre diverse percentuali di TS al fine di condurre un'analisi critica e valutare l'impatto delle diverse concentrazioni di TS sui risultati.

Le percentuali in peso considerate sono pari a 5%, 17.5%, 30%. La quantità d'acqua necessaria per ottenere le diverse percentuali di TS è stata determinata partendo dalla portata di solidi totali nel digestato ($Q_{TS,digestato}$), la quale rimane invariata, ipotizzando che la centrifuga rimuova esclusivamente acqua pura (Figura 13). Nell'equazione 2.8, la percentuale di TS è espressa come frazione massica (wt_{TS}).

$$wt_{TS} = \frac{Q_{TS,digestato}}{Q_{TS,digestato} + Q_{H_2O,digestato}} \quad (2.8)$$

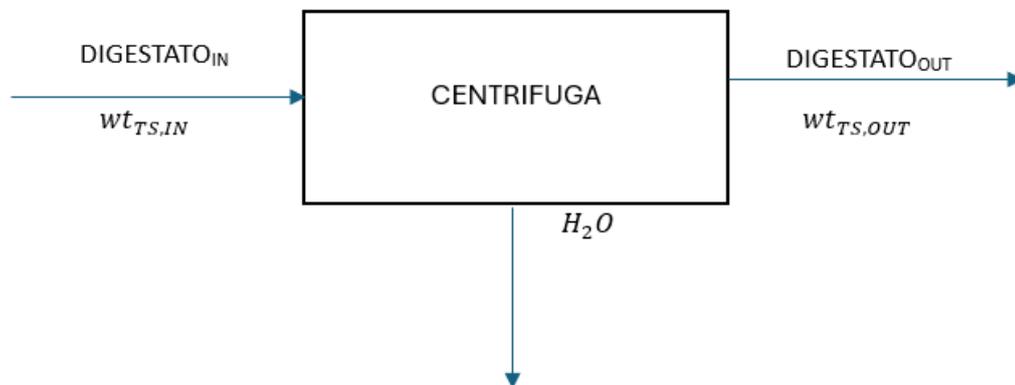


Figura 13: Schema centrifuga.

Risolvendo l'equazione per ciascun dei tre casi studio, è stato possibile calcolare la quantità di acqua necessaria per ottenere la concentrazione di solidi totali desiderata. Successivamente, la quantità di acqua da rimuovere tramite centrifuga è stata determinata come differenza tra la portata d'acqua nel digestato in ingresso e quella in uscita dalla centrifuga.

2.5 Bilanci di massa HTL

Per sviluppare i bilanci di massa relativi al processo di liquefazione idrotermale (HTL), sono stati utilizzati i dati sperimentali ottenuti in laboratorio in un precedente lavoro di tesi svolto dalla Dott.ssa Landi, che includono sia le rese di conversione che la composizione elementare dei prodotti finali. Le rese sono state determinate a partire da prove di HTL condotte su campioni di digestato, ottenuto in condizioni di termofilia, comprese tra 55 °C e 60 °C, e a partire da sfalci e dalla FORSU a composizione non nota svolto da un'azienda esterna. Inoltre, sono state formulate

delle ipotesi basate su una approfondita ricerca bibliografica. Le ipotesi sono state sviluppate considerando i dati e le informazioni disponibili in letteratura scientifica pertinente.

Il digestato utilizzato per effettuare i bilanci di massa è stato analizzato con test sperimentali. È stata quindi effettuata una caratterizzazione del substrato, analizzandone la composizione elementare, il contenuto di umidità e la frazione di ceneri.

È stato ipotizzato che il reattore di HTL lavori a 360 °C per 10 minuti. La resa scelta è una resa DAF, ovvero si intendono le rese calcolate escludendo la componente dell'acqua (*dry*, secco) e la cenere (*ash-free*) dai campioni; quindi, espressa come percentuale rispetto al peso della materia organica secca e priva di ceneri.

Le rese DAF dei prodotti olio, gas e solido sono state calcolate seguendo la seguente equazione 2.9:

$$\% \text{ Resa}_{DAF \text{ prodotto}} = \frac{\text{Massa}_{\text{prodotto}}}{\text{Massa}_{\text{digestato}} \cdot (1 - \text{wt}_{\text{ceneri_digestato}})} \cdot 100 \quad (2.9)$$

Si ipotizza che nell'olio non vi siano ceneri, le quali rimangono nella fase solida. Pertanto, la resa DAF del solido (equazione 2.10, equazione 2.11) viene determinata considerando la frazione massica delle ceneri, quantificata mediante analisi TGA e calcolata come segue:

$$\text{wt}_{\text{ceneri_CHAR}} = \frac{\text{Massa}_{\text{ceneri}}}{\text{Massa}_{\text{CHAR}}} \quad (2.10)$$

$$\% \text{ Resa}_{DAF \text{ char}} = \frac{\text{Massa}_{\text{char}} \cdot (1 - \text{wt}_{\text{ceneri_char}})}{\text{Massa}_{\text{digestato}} \cdot (1 - \text{wt}_{\text{ceneri_digestato}})} \cdot 100 \quad (2.11)$$

Di conseguenza è stato necessario procedere calcolando la portata di digestato (equazione 2.12) privo di cenere e umidità per i tre diversi casi studio.

$$Q_{\text{digestato,DAF}} = Q_{\text{digestato}} - Q_{\text{H}_2\text{O}} - Q_{\text{ceneri}} \quad (2.12)$$

La portata di ciascun prodotto è stata ottenuta con la seguente equazione 2.13:

$$Q_{\text{prodotto}} = \text{Resa}_{DAF} \cdot Q_{\text{digestato,DAF}} \quad (2.13)$$

Le rese di carbonio e azoto per le fasi di olio, solido e acqua sono state determinate utilizzando i dati ottenuti dalle analisi CHNS, seguendo l'equazione 2.14 e l'equazione 2.15.

$$\% \text{ Resa}_{C_{\text{fase}}} = \text{Resa}_{\text{DRY fase}} \cdot \frac{\text{wt}_{C_{\text{fase}}}}{\text{wt}_{C_{\text{digestato secco}}}} \quad (2.14)$$

$$\% \text{ Resa}_{N_{\text{fase}}} = \text{Resa}_{\text{DRY fase}} \cdot \frac{\text{wt}_{N_{\text{fase}}}}{\text{wt}_{N_{\text{digestato secco}}}} \quad (2.15)$$

Le rese di acqua AP, invece, vengono calcolate come complemento a uno rispetto alle altre fasi (equazione 2.16).

$$\% \text{ Resa}_{AP} = 1 - \% \text{ Resa}_{GAS} - \% \text{ Resa}_{OLIO} - \% \text{ Resa}_{CHAR} \quad (2.16)$$

2.5.1 Bilancio elementare carbonio e azoto

Per valutare la correttezza del bilancio di massa effettuato e la qualità dei prodotti ottenuti, è stato effettuato il bilancio di massa elementare di carbonio e azoto sul singolo processo di HTL e sull'intero processo costituito da digestore anaerobico e HTL.

Per la valutazione delle quantità di carbonio e azoto nei singoli prodotti di HTL sono state utilizzate l'equazione 2.17 e l'equazione 2.18 rispettivamente:

$$Q_{C,\text{prodotto}} = Q_{C,\text{digestato}} \cdot \text{Resa}_{C,\text{prodotto}} \quad (2.17)$$

$$Q_{N,prodotto} = Q_{N,digestato} \cdot Resa_{N,prodotto} \quad (2.18)$$

2.5.2 Bilancio delle ceneri

Conoscendo la composizione elementare del solido, è stato possibile effettuare il bilancio di massa delle ceneri. L'olio è considerato privo di ceneri; pertanto, le ceneri che non sono presenti nella fase solida si trovano nella fase acquosa. La quantificazione delle ceneri nella fase acquosa è cruciale per valutare la sua utilità e determinare la possibilità di riutilizzo o smaltimento.

L'equazione 2.19 e l'equazione 2.20 forniscono la quantità di ceneri:

$$Q_{ceneri,char} = Q_{char} \cdot wt_{ceneri,char} \quad (2.19)$$

$$Q_{ceneri,H_2O} = Q_{ceneri,digestato} - Q_{ceneri,char} \quad (2.20)$$

2.5.3 Bilancio di massa solidi totali

La valutazione dei solidi totali è stata effettuata sulla base della composizione elementare secca di ciascun prodotto. In particolare, i solidi totali (TS) sono stati calcolati come la somma delle quantità dei singoli elementi che compongono il prodotto.

2.6 Dimensionamento dell'impianto di digestione anaerobica

2.6.1 Principi e Gestione dei Digestori Anaerobici

Il funzionamento di base di un impianto di digestione anaerobica prevede che i substrati siano inseriti in un contenitore a tenuta stagna, dove avviene un processo di digestione ad opera di specifici batteri, che porta alla produzione di biogas. Il biogas prodotto viene quindi raccolto in un serbatoio, assicurando così una fornitura costante per gli impianti che lo utilizzano, come ad esempio quelli di cogenerazione. Esistono vari tipi di digestori anaerobici, ciascuno con i propri punti di forza e debolezze. A seconda della gestione del loro processo, i sistemi di digestione anaerobica possono essere classificati come: processo continuo, processo discontinuo e processo semicontinuo (Monarca, s.d.). In questo caso studio è stato preso in considerazione il processo continuo.

Il serbatoio di digestione deve essere progettato con una forma regolare per evitare la formazione di depositi, che potrebbero ridurre il tempo di ritenzione. Inoltre, deve essere completamente sigillato per prevenire l'ingresso di aria. Nei digestori aperti, è la schiuma che si forma durante il processo di digestione a garantire l'ambiente anaerobico. I digestori sono solitamente dotati di sistemi di agitazione per ottimizzare la produzione di biogas, riscaldati tramite scambiatori di calore esterni e dotati di valvole di sfiato o di sicurezza per gestire eventuali accumuli eccessivi di gas.

La formazione di schiuma rappresenta uno dei principali problemi; per evitarla, è possibile adottare il metodo del ricircolo del gas, che aumenta la turbolenza e migliora la produzione di biogas. In alternativa, la schiuma deve essere rimossa regolarmente dalla parte superiore del digestore. Sabbia e sedimenti possono causare problemi sia nel digestore che nelle pompe, poiché tendono a depositarsi e accumularsi sul fondo, riducendo lo spazio disponibile per la sostanza organica. Questo porta a una riduzione del tempo di ritenzione e, conseguentemente, dell'efficienza del sistema. Per rimuovere sabbia e sedimenti, si può costruire il digestore con il fondo inclinato e dotarlo di una valvola di scarico (Monarca, s.d.).

2.6.2 Dimensionamento della vasca di digestione

Il dimensionamento deve garantire un volume e un tempo di permanenza adeguati alla biomassa da trattare (Q [m^3/g]). Impostando un tempo di ritenzione (HRT) pari a 7 giorni, è stato ricavato il volume occupato dalla biomassa $V_{biomassa}$ [m^3] (Equazione 2.21):

$$V_{biomassa} = Q \cdot HRT \quad (2.21)$$

Si assume che lo spazio occupato dalla biomassa nel digestore rappresenti due terzi del volume totale, il restante spazio è occupato dal biogas prodotto. Pertanto, il volume V del digestore è dato da:

$$V = \frac{V_{biomassa}}{2/3} \quad (2.22)$$

Nella Figura 14 è illustrato un esempio di rappresentazione fisica del digestore, rappresentato come un cilindro su cui poggia un cono. La maggior parte della sezione cilindrica contiene la biomassa, mentre la restante parte e la sezione conica è destinata al biogas. Nella sezione cilindrica, sono individuabili tre diverse porzioni: la parte del digestore immersa nel terreno, la sezione a contatto con l'atmosfera riempita di biomassa, e la sezione cilindrica contenente il biogas. Prima di calcolare queste tre sezioni, sono stati determinati alcuni parametri, come il raggio di base, le rispettive altezze e l'altezza totale del digestore (Teleszewski & Zukowski, 2018).

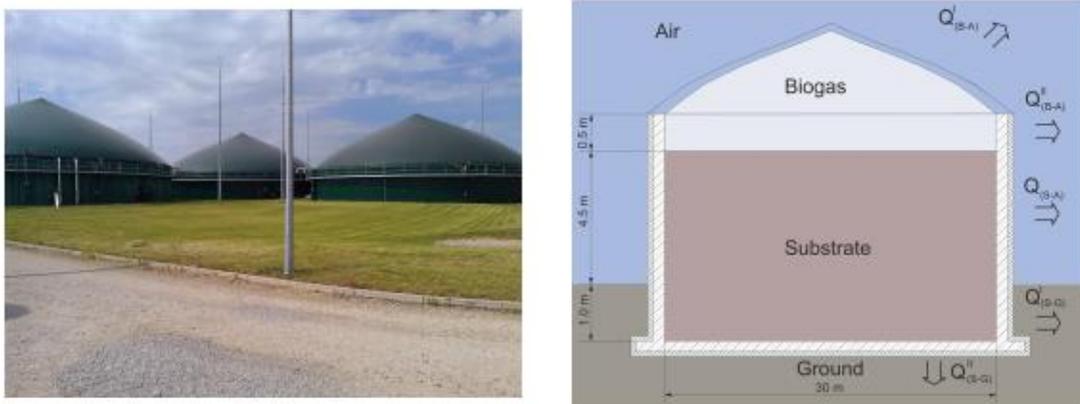


Figura 14: Rappresentazione fisica di un digestore anaerobico (Teleszewski & Zukowski, 2018).

Il raggio di base è calcolato con l'equazione 2.23:

$$raggio_{di\ base} = \sqrt[3]{\frac{V \cdot 3}{\pi \cdot 4}} \quad (2.23)$$

L'altezza totale del digestore è valutata con l'equazione 2.24:

$$H_{totale} = 2 \cdot raggio_{di\ base} \cdot \frac{2}{3} \quad (2.24)$$

Le altezze delle diverse sezioni sono state determinate come segue, basandosi su ipotesi ricavate dalla letteratura (Teleszewski & Zukowski, 2018):

- Altezza della sezione immersa nel terreno: $h_t = 1\ m$
- Altezza della sezione contenente la biomassa a contatto con l'atmosfera: $h_b = 10.0\ m$
- Altezza della sezione contenente il biogas: $h_g = 10.0\ m$

Analogamente, per la sezione conica, sono state effettuate delle ipotesi basate sui dati disponibili in letteratura. L'angolo interno (α) del cono è stato ipotizzato pari a 30° , da questo è stata dedotta l'apoteosi (a) con l'equazione 2.25:

$$a = \frac{raggio_{di\ base}}{\cos \alpha} \quad (2.25)$$

Infine, sono state calcolate le aree delle varie sezioni utilizzando l'equazione 2.26, l'equazione 2.27, l'equazione 2.28, l'equazione 2.29, l'equazione 2.30.

$$A_{laterale\ cono} = \pi \cdot raggio_{di\ base} \cdot a \quad (2.26)$$

$$A_{base\ cono} = \pi \cdot (raggio_{di\ base})^2 \quad (2.27)$$

$$A_{base\ cilindro} = A_{base\ cono} \quad (2.28)$$

$$A_{laterale\ cilindro} = 2 \cdot \pi \cdot raggio_{di\ base} \cdot H_{totale} \quad (2.29)$$

$$A_{totale} = A_{laterale\ cono} + A_{base\ cono} + A_{laterale\ cilindro} \quad (2.30)$$

2.7 Dimensionamento centrifuga

La scelta della centrifuga per il trattamento del digestato è stata effettuata attraverso un'analisi comparativa delle opzioni disponibili in letteratura, con l'obiettivo di identificare il modello più adatto alle specifiche esigenze del caso studio. Per identificare una centrifuga adeguata, sono state consultate diverse fonti tecniche e tabelle di specifiche fornite dai produttori. Queste fonti includevano: contenenti dettagli sulle capacità, le performance e le caratteristiche dei vari modelli di centrifuga e ricerche e studi precedenti che hanno valutato le prestazioni delle centrifughe in contesti simili.

La centrifuga scelta risulta compatibile con il digestato considerato in questo caso studio ed è la centrifuga *GTech-Bellmor 1456* prodotta da Bellmor Engineering Ltd. a Christchurch, Nuova Zelanda (Figura 15, Figura 16).



Figura 15: Centrifuga decanter GTech-Bellmor 1456 vista frontale.



Figura 16: Centrifuga decanter GTech-Bellmor 1456.

Le specifiche chiave per la centrifuga decanter GTech-Bellmor 1456 sono riportate nella Tabella 5 (Bell, 2013).

Tabella 5: Specifiche centrifuga decanter GTech-Bellmor 1456.

Specifiche centrifuga decanter GTech-Bellmor 1456	
Motore principale (kW)	30
Motore posteriore (kW)	15
Diametro interno vasca (mm)	355
Velocità normale della vasca (rpm)	3250
Velocità massima della vasca (rpm)	4000
Forza G massima (g)	3200
Weir diametro (mm)	273
Angolo del cono (°)	10
Massima portata (t/h)	12
Lunghezza della sezione cilindrica (mm)	900
Materiale vasca	Acciaio inossidabile (316)
Materiale coclea	Acciaio inossidabile (304)

Diversi elementi influenzano l'efficacia di separazione di una centrifuga. Questi fattori sono generalmente determinati da parametri fisici quali la configurazione geometrica e la velocità di rotazione (rpm) della macchina. I principali aspetti da prendere in considerazione (Figura 17) includono (Anastasakis & Ross, 2015):

- Forza centrifuga
- Volume di sospensione
- Tempo di ritenzione
- Area di chiarificazione
- Area di chiarificazione equivalente.

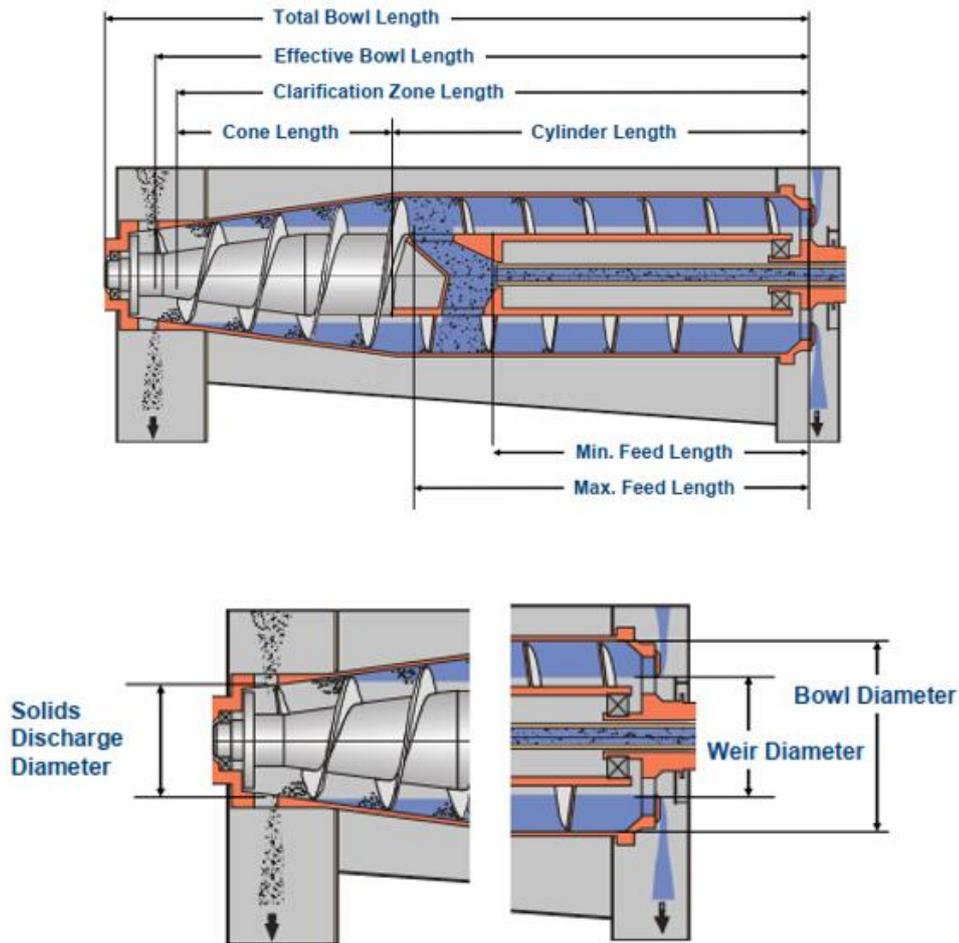


Figura 17: Misure interne di una centrifuga (Schwarz, 2012).

Forza Centrifuga

Questo parametro è il più evidente quando si considera il funzionamento di una centrifuga. L'accelerazione centrifuga massima che si sviluppa all'interno di una centrifuga dipende dal raggio della macchina e dalla velocità angolare. Spesso, invece di utilizzare il termine "accelerazione", si fa riferimento al *G-force* o "valore G". Il *G-force* rappresenta il multiplo dell'accelerazione gravitazionale che si ottiene all'interno della centrifuga (Anastasakis & Ross, 2015).

Per calcolare approssimativamente il *G-force* alla periferia del bacino, si utilizza l'equazione 2.31:

$$G = n^2 \cdot D_B / 1800 \quad (2.31)$$

Dove:

G =*G-force*

n = velocità del bacino (Bowl in Figura 17) (rpm)

D_B = diametro del bacino interno (m)

Volume di sospensione

Il volume di sospensione di un decanter può essere considerato come il contenuto totale della zona liquida nel bacino. Questo volume può variare in relazione al diametro della "placca di overflow" (*weir plate*).

Il volume di sospensione (SV) è composto da due sezioni: il volume contenuto nella sezione cilindrica (V_{cyl}) e il volume contenuto nella sezione conica (V_{cn}) (Schwarz, 2012).
Possono essere calcolati con l'equazione 2.32 e l'equazione 2.33 rispettivamente:

$$V_{cyl} = \pi/4 \cdot (D_B^2 - D_w^2) \cdot L_{cyl} \quad (2.32)$$

$$V_{cn} = \pi/8 \cdot (D_B - D_w)/\tan \alpha \cdot ((D_B^2 + D_B \cdot D_w + D_w^2)/3 - D_w^2) \quad (2.33)$$

2.8 Valutazione energetica del processo di digestione anaerobica

2.8.1 Bilanci di energia

Nell'ambito del presente studio, è stata condotta una valutazione energetica approfondita del processo di digestione anaerobica, considerando diverse tipologie di energie coinvolte. Questo approccio è stato adottato per determinare l'efficienza energetica complessiva del processo e per calcolare l'Energy Sustainability Index (ESI), un indicatore chiave per valutare la sostenibilità energetica del sistema progettato.

Energia Termica:

Energia necessaria per mantenere il digestore alla temperatura operativa ottimale, valutata con l'equazione 2.34.

$$Energia\ termica = q_s \cdot cp_s (T_{in} - T_{out}) \quad (2.34)$$

Dove:

- q_s portata massica di substrato alimentata al reattore, pari a 238 kg/d;
- cp_s : calore specifico massico del substrato, pari a 4.2 J/(g K) (Deublein, 2011) ;
- T_{in} : temperatura di ingresso del substrato, pari a 288 K;
- T_{out} : temperatura di processo, pari a 310 K.

Energia di miscelazione

La potenza dissipata dal miscelatore si può calcolare con l'equazione 2.35:

$$P = Ne \cdot n^3 \cdot d_2^5 \cdot \rho \quad (2.35)$$

dove:

P = potenza assorbita (W)

Ne = numero di potenza (—)

n = velocità di rotazione (sec^{-1})

d_2 = diametro agitatore (m)

ρ = densità prodotto (kg/m^3)

Il numero adimensionale di potenza Ne per ogni tipo di agitatore viene trovato sperimentalmente utilizzando il numero di Reynolds Re, che viene trovato con l'equazione 2.34:

$$Re = n \cdot d_2^2 \cdot \rho/\mu \quad (2.34)$$

dove:

Re = Numero di Reynolds (—)

n = velocità di rotazione (sec^{-1})

d_2 = diametro agitatore (m)

ρ = densità prodotto (kg/m^3)

μ = viscosità dinamica (Pa s)

Il tipo di agitatore scelto è l'agitatore a tre stadi (Figura 18), adatto per omogenizzare e favorisce lo scambio termico, idoneo per viscosità superiori a 1000 mPa·s. Il valore di Ne è stato determinato attraverso l'analisi del grafico corrispondente (Figura 18), utilizzando il valore di Re come riferimento e risulta essere pari a 0.9.

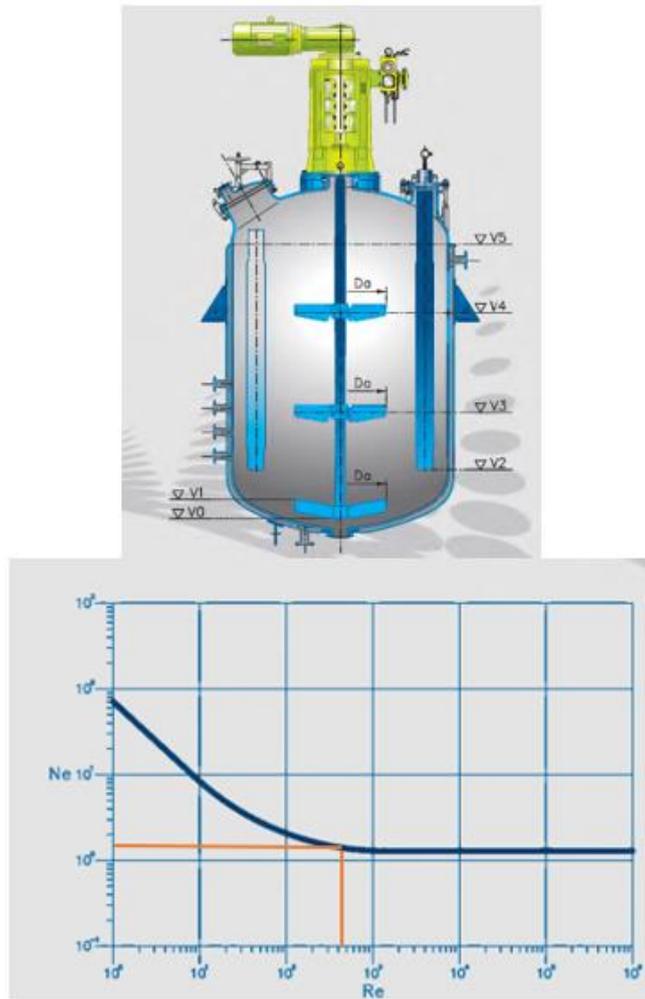


Figura 18: Agitatore a tre stadi e grafico per la valutazione del Ne corrispondente (3VTECH, s.d.).

Dissipazione di calore

Il digestore anaerobico illustrato nella Figura 14 presenta un totale di perdite di calore Q_{TOT} , (Equazione 2.36) che è ottenuto sommando le perdite di calore parziali:

$$Q_T = Q_I^{(B-A)} + Q_{II}^{(B-A)} + Q_I^{(S-A)} + Q_I^{(S-G)} + Q_{II}^{(S-G)} \quad [W] \quad (2.36)$$

Dove:

- $Q_I^{(B-A)}$ rappresenta le perdite di calore dovute al trasferimento di calore attraverso la copertura pneumatica del reattore (prodotti gassosi - aria),
- $Q_{II}^{(B-A)}$ rappresenta le perdite di calore dovute al trasferimento di calore attraverso la parete verticale (prodotti gassosi - aria),

- $Q_I^{(S-A)}$ rappresenta le perdite di calore dovute al trasferimento di calore attraverso la parete verticale (substrato - aria),
- $Q_I^{(S-G)}$ rappresenta le perdite di calore dovute al trasferimento di calore attraverso la parete verticale (substrato - suolo),
- $Q_{II}^{(S-G)}$ rappresenta le perdite di calore dovute al trasferimento di calore attraverso il fondo del serbatoio (substrato - suolo) (Teleszewski & Zukowski, 2018).

Le perdite di calore attraverso le pareti del reattore sono calcolate utilizzando la seguente equazione 2.37 (Teleszewski & Zukowski, 2018):

$$Q = U \cdot A \cdot (T_i - T_e), \quad [W] \quad (2.37)$$

Dove:

- U è il coefficiente di trasferimento di calore [$W/(m^2 \cdot K)$],
- A è l'area della parete [m^2],
- T_i è la temperatura nella camera di fermentazione,
- T_e è la temperatura ambientale.

I coefficienti di calore delle pareti utilizzati sono stati determinati dalla studio di (Teleszewski & Zukowski, 2018) usando l'equazione 2.38 :

$$U = \frac{1}{R_{si} + \sum_{i=1}^n \frac{d_i}{k_i} + R_{se}}, \quad \left[\frac{W}{m^2 K} \right] \quad (2.38)$$

Dove:

- k è il coefficiente di conducibilità termica,
- d_i è lo spessore dello strato di materiale nel componente,
- R_{si} e R_{se} sono le resistenze al trasferimento di calore rispettivamente sulla superficie interna ed esterna delle pareti del digestore.

Potenza di pompaggio

Per trasferire il digestato alla centrifuga è necessario l'utilizzo di una pompa. Le perdite di carico stimate, ΔP , sono pari a 0.5 bar. Conoscendo la portata della biomassa in ingresso, è possibile calcolare la potenza richiesta per il processo (Equazione 2.39).

$$P = Q \cdot \Delta P \quad (2.39)$$

Energia prodotta

Il metano (CH_4) è il principale vettore energetico nel biogas e rappresenta la frazione energetica di valore più elevato. Quindi l'energia prodotta è valutata con l'equazione 2.40:

$$Energia_{prodotta} = Q_{CH_4} \cdot HHV_{CH_4} \quad (2.40)$$

Dove:

Q_{CH_4} : portata di metano prodotta dal digestore anaerobico

HHV_{CH_4} : potere calorifico superiore per massa unitaria di metano, pari a 55.53 MJ/kg

2.9 Valutazione energetica del processo di liquefazione idrotermale

Energia termica

L'energia necessaria per il processo di liquefazione idrotermale è stata valutata con l'equazione 2.41:

$$E_{HTL} = Q(\text{kJ}) = c_p(\text{kJ/kgK}) \cdot m(\text{kg}) \cdot dT(\text{K}) \quad (2.41)$$

Dove:

- m massa di metano prodotta;
- c_p calore specifico massico del digestato;
- dT è la differenza di temperatura.

Il c_p del digestato è stato calcolato con l'equazione 2.42 (Anastasakis & Ross, 2015):

$$c_{p, \text{solution}} = c_{p, \text{solids}} \cdot \text{wt}_{\text{solids}} \% + c_{p, \text{water}} \cdot \text{wt}_{\text{water}} \% \quad (2.42)$$

Il $c_{p, \text{water}}$ è stato determinato tramite il software *Aspen Plus*, simulando uno scambiatore di calore e imponendo la temperatura e pressione di lavoro del reattore di HTL, il $c_{p, \text{water}}$ risultante è pari a 14.13 [J/gk] (*Aspen Plus Dynamics | Chemical Processes Solution | AspenTech*, s.d.).

Il $c_{p, \text{solids}}$ è stato valutato tramite l'equazione di Kopp (Anastasakis & Ross, 2015) che considera la frazione in massa di ciascun elemento costituente la fase solida (Equazione 2.43).

$$c_{p, \text{solids}} = 0.709\alpha + \frac{14.304}{2}\beta + \frac{1.04}{2}\gamma + 0.71\delta + \frac{0.918}{2}\varepsilon + 0.757\zeta + 1.228\eta + 0.647 + 1.023l \left(\frac{J}{gK} \right) \quad (2.43)$$

Dove $\alpha, \beta, \gamma, \delta, \varepsilon, \zeta, \eta, \theta$ and l sono le frazioni massiche di C, H, N, S, O, K, Na, Ca e Mg della biomassa rispettivamente. Poiché le frazioni massiche di K, Na, Ca e Mg non sono conosciute, è stata utilizzata una media dei coefficienti specifici per questi elementi e successivamente moltiplicata per la frazione massica delle ceneri. Il $c_{p, \text{solids}}$ risultante è pari a 1.29 [J/gK].

Energia prodotta

I prodotti di maggior valore energetico sono il bio-olio e il bio-char, il loro contenuto energetico è stato valutato con l'equazione 2.44:

$$E_p = \frac{(Y_{\text{bio-olio}} \times HHV_{\text{bio-olio}}) + (Y_{\text{bio-char}} \times HHV_{\text{bio-char}})}{HHV_{\text{feed}}} \times 100 \quad (2.44)$$

Dove $Y_{\text{bio-olio}}$ e $Y_{\text{bio-char}}$ sono le rese e $HHV_{\text{bio-olio}}$ e $HHV_{\text{bio-char}}$ i poteri calorifici superiori.

Il potere calorifico del bio-olio e quello del bio-char sono stati valutati con le equazioni 2.45 e 2.46 (Okoro & Sun, 2021):

$$HHV_{\text{bio-olio}} = 0.338C + 1.428 \left(H - \frac{O}{8} \right) + 0.095S \quad (2.45)$$

$$HHV_{\text{biochar}} = 0.3491C + 1.1783H + 0.1005S - 0.1034O - 0.0151N - 0.0211A \quad (2.46)$$

dove C, H, S, O, N e A rappresentano rispettivamente il contenuto di carbonio, idrogeno, zolfo, ossigeno, azoto e ceneri, espresso in percentuali di massa. I poteri calorifici risultanti sono: $HHV_{\text{bio-olio}} = 32.10$ MJ/kg, $HHV_{\text{biochar}} = 3.48$ MJ/kg.

Potenza pompe

Per trasferire il materiale dal digestato al reattore di HTL è necessaria una pompa. Le perdite di carico stimate, ΔP , dovute alla pressurizzazione sono pari a 200 bar. Con la portata nota del

materiale in uscita dalla centrifuga, è possibile calcolare la potenza richiesta per questa operazione (Equazione 2.47).

$$P = Q \cdot \Delta P \quad (2.47)$$

2.10 Valutazione di sostenibilità energetica

Secondo l'economista Nicholas Georgescu-Roegen, una tecnologia può considerarsi vitale se è sostenibile e produce energia non solo per il proprio funzionamento, ma anche per alimentare centrali energetiche circostanti. Quindi, una tecnologia per essere considerata energeticamente sostenibile, deve produrre più energia di quanta ne consumi per il proprio funzionamento.

2.10.1 Indice di sostenibilità energetica (ESI)

L'*Energy Sustainability Index* (ESI) è un indicatore utilizzato nell'analisi di sostenibilità energetica (ESA) per valutare la fattibilità energetica di un processo. Per tale valutazione, è fondamentale considerare tutti i flussi energetici coinvolti nell'intero ciclo di vita della tecnologia. Questa analisi consente di confrontare le diverse tecnologie in base alla loro capacità di produrre *useful energy* ovvero l'energia utile che può essere interpretata come l'energia generata dalla tecnologia e messa a disposizione della società.

Le energie da considerare per la valutazione dell'ESI sono:

- *Energia prodotta*: è l'energia prodotta da un impianto. La tecnologia trasforma la risorsa in un *energy carrier*, un vettore energetico che immagazzina energia in forma utilizzabile dall'uomo. Nel presente caso studio, i vettori energetici con maggior valore energetico sono il biogas, bio-olio e il bio-char, da quest'ultimi si è valutata l'energia prodotta con l'equazione 2.40 per il primo e con l'equazione 2.44 per gli ultimi due.
- *Energia diretta*: è l'energia consumata direttamente per il funzionamento di un impianto o di una tecnologia specifica, principalmente l'energia termica ed elettrica consumate dall'impianto. Nel caso specifico, sono state considerate le energie termiche (compresa l'energia dissipata attraverso le pareti) necessarie per riscaldare la FORSU nel digestore anaerobico e il digestato nel reattore di HTL alla temperatura di esercizio, nonché l'energia elettrica utilizzata dalle pompe, dalla centrifuga e dall'agitatore nel digestore. Per quanto riguarda il processo di liquefazione idrotermale, per semplicità è stato trascurato il termine di dissipazione del calore dalle pareti del reattore di HTL ed è stata considerata anche l'energia necessaria per lo smaltimento del bio-char.
- *Energia già spesa*: L'energia già spesa rappresenta l'energia consumata nella fase di produzione della risorsa utilizzata dalla tecnologia in esame. Ad esempio, se una macchina (tecnologia) è alimentata con benzina (risorsa), l'energia già spesa include tutta l'energia necessaria per ottenere la benzina, che comprende l'estrazione del petrolio, la raffinazione, il trasporto e la vendita. Nel contesto dei rifiuti organici, l'energia già spesa non viene generalmente considerata, poiché questi materiali sono trattati come rifiuti. Tuttavia, per la Frazione Organica dei Rifiuti Solidi Urbani (FORSU), che si riferisce esclusivamente alla frazione organica dei rifiuti, l'energia già spesa comprende l'energia utilizzata per il processo di selezione e raccolta della frazione organica dai rifiuti. Nel caso della liquefazione idrotermale, la materia prima utilizzata (digestato) è un rifiuto quindi l'energia già spesa non viene presa in considerazione.
- *Energia evitata*: l'energia evitata rappresenta un termine positivo che aumenta l'energia effettivamente disponibile che entra nel confine tecnologico (Gómez-Camacho et al., 2021). Nel caso della digestione anaerobica, e più in generale nel caso di processi che utilizzano rifiuti come risorsa, l'energia evitata è l'energia che sarebbe stata necessaria se il rifiuto fosse stato trattato tramite metodi alternativi, la discarica o l'incenerimento. In

questo caso, è stata considerata l'energia che sarebbe stata impiegata se la FORSU fosse stata smaltita in discarica. Lo stesso principio si applica alla liquefazione idrotermale, che tratta il digestato; l'energia evitata è quella che sarebbe stata spesa se il digestato fosse stato sottoposto ad altri processi di valorizzazione come il compostaggio.

In conclusione, l'ESI è calcolato con l'equazione 2.48:

$$ESI = \frac{\text{Energia prodotta} - \text{Energia già spesa} + \text{Energia evitata}}{\text{Energia diretta}} \quad (2.48)$$

3 RISULTATI

Nel presente capitolo vengono esposti i risultati ottenuti dall'analisi dei bilanci di massa e di energia, nonché dal dimensionamento dell'impianto per il trattamento della FORSU attraverso digestione anaerobica (DA). I risultati sono presentati considerando tre diverse percentuali di solidi totali (TS) nel digestato: 5%, 17.5%, e 30%. L'obiettivo è valutare come queste diverse condizioni influenzano la produzione di biogas, il recupero di energia, e l'efficienza complessiva del processo. Le seguenti sezioni riportano in dettaglio i risultati relativi a ciascun aspetto analizzato, evidenziando le differenze riscontrate tra i diversi scenari studiati.

3.1 Risultati dei bilanci di massa digestore anaerobico

Per valutare il processo di digestione anaerobica della FORSU, sono stati elaborati i bilanci di massa utilizzando i dati di input e output del processo. La Tabella 6 raggruppa i flussi di massa in ingresso e in uscita dal digestore anaerobico, espressi in tonnellate al giorno (t/d).

Tabella 6: Flussi di massa in ingresso e in uscita dal DA.

IN DA		OUT DA	
FORSU (t/d)	70.00	BIOGAS (t/d)	8.93
ACQUA (t/d)	168.00	DIGESTATO (t/d)	229.07

La Tabella 7 riporta i valori relativi al digestato in termini di solidi volatili SV, ceneri, solidi totali (espressi come portata e come percentuale in massa wt), umidità e quantità di carbonio presente.

Tabella 7: Specifiche digestato.

Parametri Digestato	
SV (t/d)	2.65
Ceneri (t/d)	1.92
TS (t/d)	4.57
TS % (wt)	1.99
Umidità (t/d)	255.00
C (kg/h)	59.10

La percentuale di solidi totali del digestato è 1.99 wt%. Questo valore rappresenta la frazione del digestato che è composta da solidi rispetto al peso totale del digestato. La bassa percentuale di solidi totali indica un alto contenuto di acqua nel digestato, che è tipico di processi di digestione anaerobica. Il contenuto elevato di ceneri nel digestato indica un'elevata frazione inorganica, costituita principalmente da minerali e materiali non biodegradabili. Questa elevata percentuale di ceneri riflette una qualità relativamente bassa del digestato stesso. In particolare, l'uso del digestato come ammendante del suolo può avere implicazioni significative sulla qualità del suolo, un eccessivo accumulo di minerali può causare squilibri nutrizionali e potenziali accumuli eccessivi di sali, con effetti negativi sulla fertilità e sulla salute del suolo. Pertanto, il trattamento del digestato

mediante liquefazione idrotermale (HTL) a condizioni operative rigide si dimostra una soluzione efficace.

Il biogas prodotto durante il processo di digestione anaerobica è composto principalmente da metano (CH₄) e anidride carbonica (CO₂). Nella Tabella 8 vengono riportate le portate di metano e CO₂ ottenute dal digestore, oltre alla composizione in carbonio di ciascuno dei due gas.

Tabella 8: Specifiche metano CH₄ e anidride carbonica CO₂

CH ₄		CO ₂	
Portata (kg/h)	151.00	Portata (kg/h)	220.68
MM CH₄ (g/mol)	16.00	MM CO₂ (g/mol)	44.00
MM C (g/mol)	12.00	MM C (g/mol)	12.00
C in CH₄ (wt%)	75.00	C in CO₂ (wt%)	25.00
C in CH₄ (kg/h)	113.54	C in CO₂ (kg/h)	60.20

Il metano è il principale componente energetico del biogas, dato che contiene una significativa quantità di carbonio (113.54 kg/h). La sua produzione rappresenta il fattore chiave per il calcolo dell'energia recuperabile dal biogas. L'anidride carbonica rappresenta una frazione significativa del biogas, ma non ha valore energetico diretto. Tuttavia, è importante monitorare la quantità di carbonio presente in questa fase per completare il bilancio di massa complessivo. Dal confronto tra metano e anidride carbonica, emerge che il metano contiene una quantità di carbonio quasi doppia rispetto all'anidride carbonica, riflettendo il suo ruolo fondamentale nella produzione di energia rinnovabile. La portata di CO₂ è più elevata (220.68 kg/h), ma la concentrazione di carbonio in essa è molto inferiore rispetto a quella del metano, contribuendo con 60.20 kg/h di carbonio rispetto ai 113.54 kg/h del metano.

CENTRIFUGA

Nel presente paragrafo si riportano i risultati ottenuti dal processo di centrifuga, analizzando tre diverse concentrazioni di solidi totali (TS): 5%, 17.5% e 30%. Ogni scenario rappresenta una diversa composizione del digestato, che influisce sulla quantità di acqua da rimuovere e sul digestato finale post-centrifuga. La Tabella 9 raggruppa la quantità d'acqua presente nel digestato dopo la centrifuga, la quantità di digestato post centrifuga e la quantità d'acqua da rimuovere.

Tabella 9: Bilancio dell'acqua e quantità di digestato post centrifuga.

	TS 5%	TS 17.5%	TS 30%
Frazione massica desiderata (%)	5.0	17.5	30.0
H₂O digestato post centrifuga (t/d)	86.8	21.5	10.6
Digestato post centrifuga (t/d)	91.4	26.1	15.2
H₂O da rimuovere (t/d)	138.0	203.0	214.0

Osservando i tre scenari, si evidenzia una progressiva riduzione della quantità di acqua presente nel digestato con l'aumentare della concentrazione di solidi totali. Tuttavia, la quantità di acqua da rimuovere per ottenere le concentrazioni desiderate aumenta notevolmente. Questo indica che il

processo di centrifuga deve gestire una quantità significativa di acqua in ogni scenario, ma il carico di rimozione diventa più impegnativo con l'aumentare della concentrazione di TS.

3.2 Risultati HTL

La Figura 19 riporta le rese di conversione ottenute dal processo di HTL, suddivise in quattro principali frazioni: bio-olio, residuo solido, fase acquosa e gas. I risultati sono espressi in percentuale di peso rispetto alla materia secca e priva di ceneri alimentata al reattore.

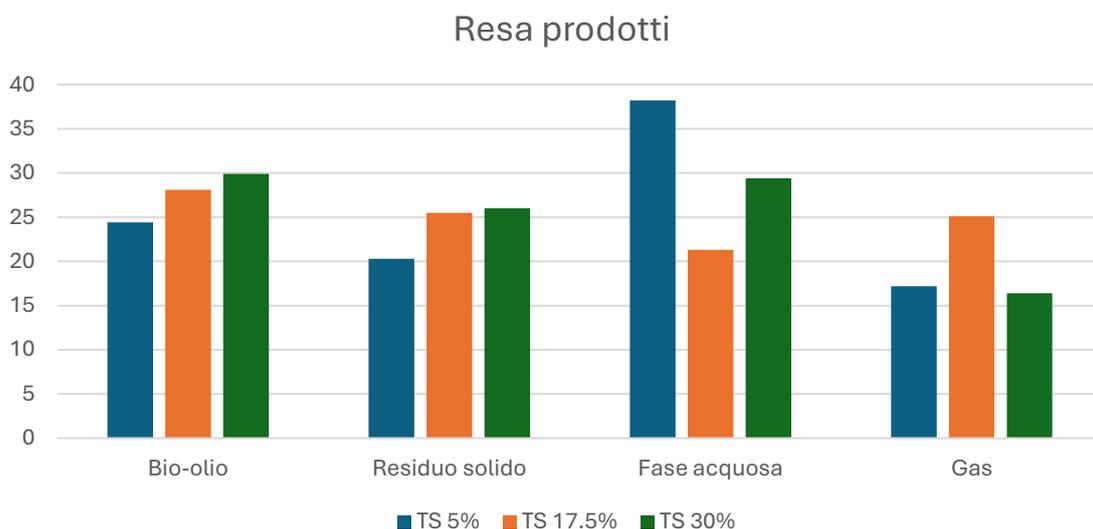


Figura 19: Rese *daf* dei prodotti (wt%) di HTL.

Le rese ottenute sono coerenti con quanto riportato in letteratura. Si può notare che la resa del bio-olio aumenta all'aumentare della percentuale di TS, infatti, con un aumento della percentuale di TS, c'è una maggiore concentrazione di materia organica disponibile per la liquefazione. Inoltre, la resa di residuo solido aumenta con l'incremento della quantità di substrato secco iniziale. Questo avviene perché una minore quantità di acqua disponibile limita i processi di estrazione, idrolisi e frammentazione delle macromolecole in composti più piccoli, portando a una maggiore quantità di materiale che rimane sotto forma di solido.

Dalla letteratura emerge che i parametri che più influenzano le rese sono la temperatura e il tempo di permanenza. Infatti, all'aumentare della temperatura, la resa di bio-olio tende ad aumentare. Inoltre, rispetto ad altre materie prime utilizzate nel reattore di HTL, le rese in condizioni di processo comparabili sono superiori del 20-30% grazie al maggiore contenuto di materia organica, al minore contenuto di ceneri, al maggiore contenuto di grassi e all'uso di catalizzatori (Klöpffel et al., 2023b). Infatti, studi precedenti hanno dimostrato che la composizione biochimica dei materiali influisce significativamente sulla resa di bio-olio. In particolare, è stato identificato che i lipidi contribuiscono in misura maggiore rispetto alle proteine e ai carboidrati, con i coefficienti di contributo organizzati in ordine decrescente: lipidi > proteine > carboidrati (Li et al., 2018).

L'aumento della temperatura e del tempo di permanenza promuove anche reazioni di gassificazione e decarbossilazione, incrementando così la resa di gas. È osservabile che la resa del gas raggiunge il massimo a una percentuale intermedia di materia secca (TS), con una resa di gas pari al 25.1% ottenuta con un TS del 17.5%.

Le temperature elevate influenzano anche la resa dei residui solidi, infatti, in letteratura è stato verificato che a temperature elevate, si osserva un aumento della resa di residui solidi, dovuto principalmente alla condensazione, ciclizzazione e ripolimerizzazione dei composti più leggeri. Inoltre, i composti inorganici presenti nel materiale di partenza contribuiscono significativamente

al contenuto dei residui solidi, poiché una parte considerevole di questi composti migra nel residuo solido durante il processo di HTL (Li et al., 2018).

Anche la modalità di trasferimento del calore e la velocità di riscaldamento erano elementi cruciali da considerare che influenzano le rese. Infatti, lo studio effettuato da Zhang et al., 2009 ha dimostrato che, quando la velocità di riscaldamento è stata aumentata da 5 a 140 °C/min, la resa della fase acquosa è aumentata significativamente dal 61.0% al 63.0% al 73.0% al 76.0% della massa totale, mentre la resa del residuo solido è diminuita significativamente dal 22.0% al 23.0% al 8.00% al 9.00% della massa totale. La liquefazione può causare più reazioni collaterali durante il processo di riscaldamento lento, producendo più residui solidi ma meno combustibile liquido.

3.2.1 Risultati bilanci di massa

Conoscendo la portata di digestato e le rese dei prodotti è stato possibile calcolare la quantità dei prodotti ottenuti (Figura 20, Figura 21, Figura 22).

CASO STUDIO TS 5%

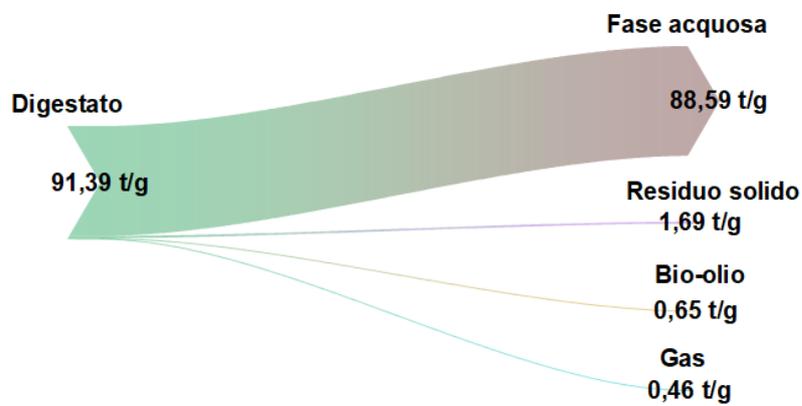


Figura 20: Diagramma di Sankey del bilancio di massa HTL caso studio 5%.

CASO STUDIO TS 17.5%

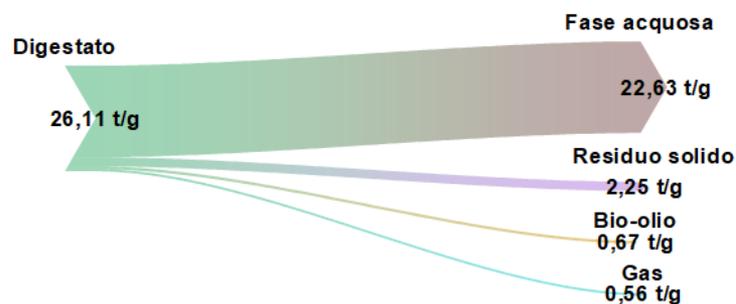


Figura 21: Diagramma di Sankey del bilancio di massa HTL caso studio 17.5%.

CASO STUDIO TS 30%

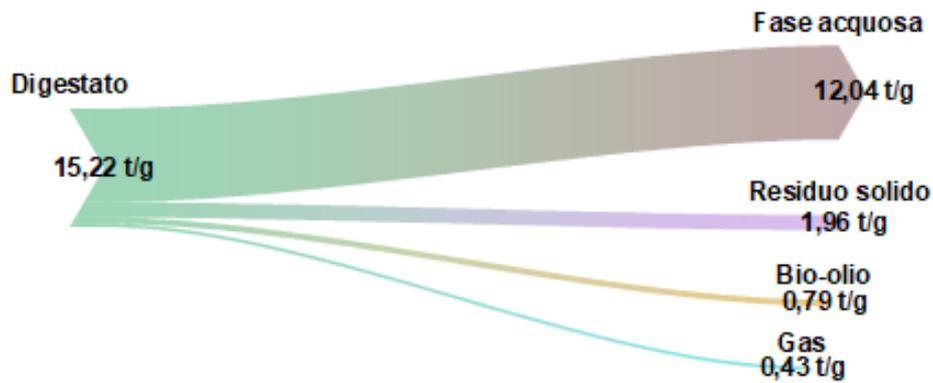


Figura 22: Diagramma di Sankey del bilancio di massa HTL caso studio 30%.

Nel caso di un contenuto di solidi totali (TS) del 5%, il prodotto predominante è la fase acquosa. Questo comportamento è coerente con la bassa concentrazione iniziale di solidi nel digestato, favorendo la formazione di prodotti solubili in acqua durante la depolimerizzazione di composti organici complessi come proteine e carboidrati, che sono abbondanti nella frazione organica dei rifiuti solidi urbani (FORSU). Nel caso di una concentrazione di TS al 30%, la produzione di bio-olio raggiunge il valore più alto tra i tre casi, con 0.79 t/g. Questo è atteso, dato che una concentrazione più elevata di solidi aumenta la disponibilità di composti organici convertibili in bio-olio. In generale, si osserva una tendenza in cui all'aumentare della percentuale di solidi totali (TS), migliora la resa del bio-olio e del residuo solido, mentre la produzione di fase acquosa e gas varia, con un incremento di solidi che comporta una migliore efficienza complessiva del processo HTL. È stato effettuato anche il bilancio dei TS nei vari prodotti al variare delle percentuali di solidi totali iniziali. I diagrammi di Sankey riportati in Figura 23, Figura 24, Figura 25 rappresentano i risultati ottenuti.

CASO STUDIO TS 5%

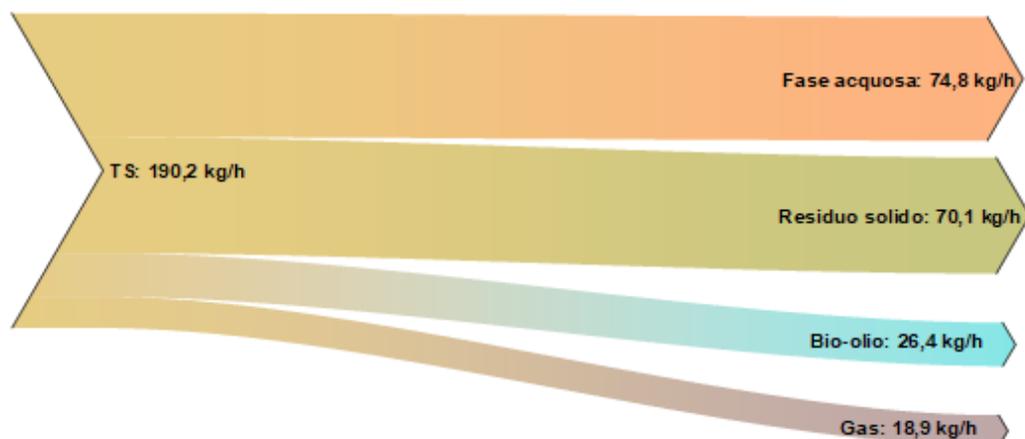


Figura 23: Diagramma di Sankey della distribuzione dei TS nei prodotti di HTL caso studio 5%.

CASO STUDIO TS 17.5%

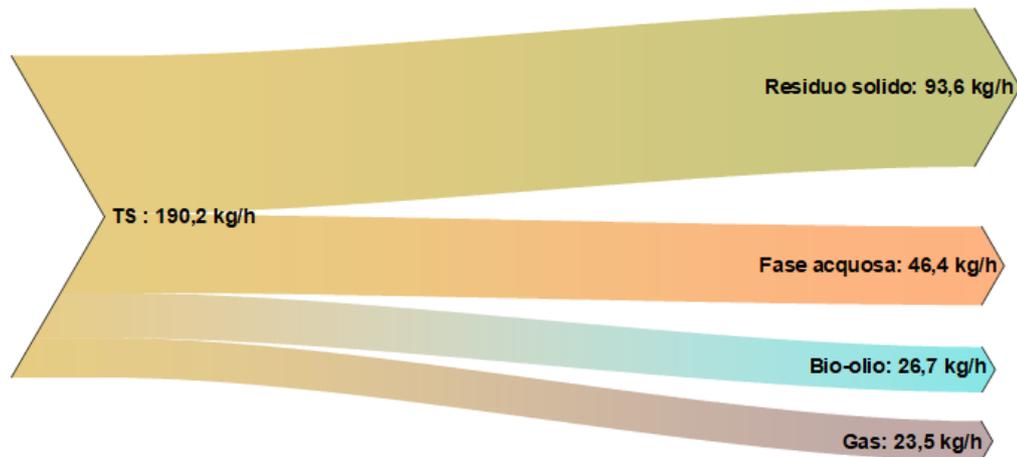


Figura 24: Diagramma di Sankey della distribuzione dei TS nei prodotti di HTL caso studio 17.5%.
CASO STUDIO TS 30%

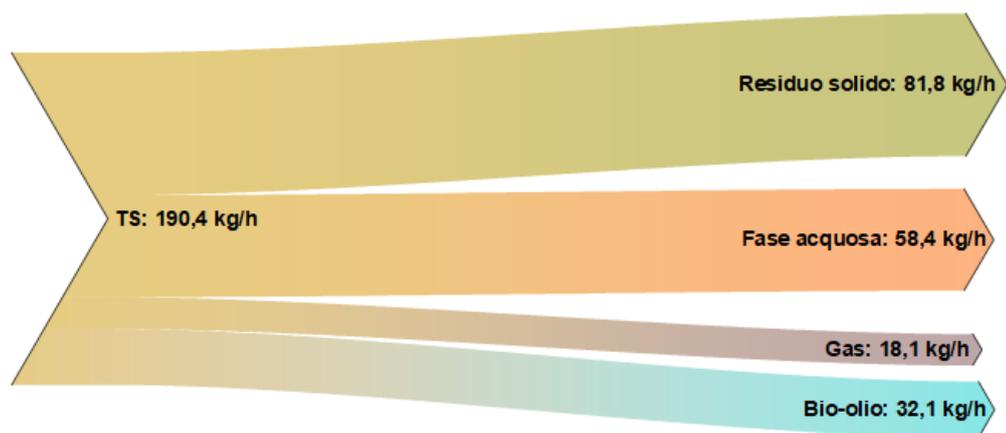


Figura 25: Diagramma di Sankey della distribuzione dei TS nei prodotti di HTL caso studio 30%.

Nel caso con TS al 5%, il maggior contributo in termini di massa secca si riscontra nella fase acquosa e nel residuo solido, con 74.8 kg/h e 70.1 kg/h rispettivamente, indicando una forte conversione della biomassa in queste due fasi. Questo suggerisce che, con un contenuto di solidi più basso, l'acqua promuove la formazione di composti solubili nella fase acquosa, con una limitata formazione di bio-olio e una discreta quantità di residuo solido. Nel caso con TS al 17.5%, si nota un aumento significativo di TS nel residuo solido (93.6 kg/h), segnalando una maggiore formazione di materiali non convertiti rispetto al caso precedente. I TS nella fase acquosa diminuiscono drasticamente (46.4 kg/h). Questo indica che, con un contenuto di solidi più alto, le reazioni di ripolimerizzazione e di formazione del residuo solido aumentano, riducendo la frazione acquosa. Nel caso studio con il 30% di solidi totali, si osserva il massimo contenuto di solidi nel bio-olio (81.8 kg/h), indicando una conversione più efficiente della biomassa in prodotti oleosi. Questo risultato suggerisce una riduzione della formazione di composti solubili in acqua, favorendo maggiormente la produzione di bio-olio.

3.2.2 Composizione elementare bio-olio

Nelle Tabella 10, Tabella 11, Tabella 12 sono illustrate le composizioni elementari del bio-olio nei tre differenti casi studio valutate come spiegato nel capitolo precedente.

CASO STUDIO TS 5%

Tabella 10: Composizione bio-olio ottenuto nel caso studio TS 5%.

COMPOSIZIONE BIO-OLIO					
	N	C	H	S	O
Frazione massica (%)	3.00	71.00	7.50	1.10	15.50
Composizione (kg/h)	0.81	19.10	2.00	0.30	4.18

Con HHV risultante pari a 32.10 MJ/kg.

CASO STUDIO TS 17.5%

Tabella 11: Composizione e bio-olio ottenuto nel caso studio TS 17.5%.

BIO-OLIO					
	N	C	H	S	O
Frazione massica (%)	5.6	66.4	7.5	0.7	16.4
Composizione (kg/h)	1.5	18.4	2.1	0.2	4.5

Con HHV risultante pari a 30.10 MJ/kg.

CASO STUDIO TS 30%

Tabella 12: Composizione bio-olio ottenuto nel caso studio TS 30%.

BIO-OLIO					
	N	C	H	S	O
Frazione massica (%)	4.2	67.8	7.8	0.4	17.0
Composizione (kg/h)	1.4	22.4	2.6	0.2	5.6

Con HHV risultante pari a 31.10 MJ/kg.

I risultati ottenuti sono coerenti con quanto riportato in letteratura. Si osserva che la quantità di carbonio è maggiore rispetto a quella del digestato di partenza, indicando un arricchimento del bio-olio. Tuttavia, con l'aumento della materia secca (TS), si nota una diminuzione della percentuale di carbonio a favore di un incremento del contenuto di ossigeno. È possibile notare che il caso studio con la più bassa percentuale di TS (5%) presenta anche una minore percentuale di ossigeno (15.5%) e questo si riflette sul potere calorifico superiore HHV pari a 32.10 MJ/kg. L' HHV del biocombustibile è inferiore rispetto a quella del petrolio greggio (circa 40–44 MJ/kg) (Speight, 1999), principalmente a causa dell'elevato contenuto di ossigeno, rispetto a un contenuto di ossigeno molto più basso nel petrolio greggio (0.9%–1.7% in peso) (Speight, 1999). Di conseguenza, il biocombustibile può essere utilizzato direttamente come olio combustibile per caldaie oppure sottoposto a processi di deossigenazione per migliorarne le caratteristiche e renderlo più adatto all'uso come carburante liquido per il trasporto (Eboibi et al., 2015).

Un altro aspetto rilevante riguarda la quantità di azoto, che risulta inferiore nel caso con la percentuale di TS più bassa (5%). Questo fenomeno può essere spiegato dal fatto che una maggiore disponibilità di acqua può favorire la rimozione degli atomi di azoto dalle molecole di bio-olio. Questo processo può avvenire tramite reazioni come l'idrodenitrogenazione, che porta alla

formazione di una quantità maggiore di composti azotati nella fase acquosa. Il contenuto di azoto nel biocombustibile è fortemente correlato con il contenuto di proteine nella biomassa. Un aumento del contenuto di azoto si verifica principalmente a causa delle reazioni di Maillard tra i componenti della biomassa. Queste reazioni chimiche, che avvengono durante il processo di conversione, contribuiscono a una maggiore concentrazione di azoto nel prodotto finale (Klöpffel et al., 2023a). Per ridurre al minimo il contenuto di azoto nel biocombustibile, è consigliabile adottare condizioni di trattamento più leggere, come una temperatura di 300 °C e una durata di 10 minuti. Tuttavia, l'ottimizzazione delle condizioni per massimizzare il rendimento di carbonio (C) e l'efficienza energetica mentre si minimizza il rendimento di azoto richiede un compromesso. È possibile ottenere alti rendimenti di carbonio, ma questo può comportare anche un elevato contenuto di azoto nel biocombustibile.

Separare l'azoto in fasi diverse del processo idrotermale non è vantaggioso, poiché riduce il recupero complessivo di carbonio e di energia. Pertanto, è preferibile affrontare il problema dell'azoto tramite fasi di trattamento successive, come l'idrottrattamento, che possono migliorare ulteriormente la qualità del biocombustibile senza compromettere eccessivamente il rendimento di carbonio e di energia (Klöpffel et al., 2023a). La rimozione dell'azoto dal biocombustibile è considerata necessaria per ridurre al minimo le emissioni di composti NO_x dalle frazioni di combustibile, poiché questi ultimi causano inquinamento ambientale (Eboibi et al., 2015).

Il contenuto di zolfo varia tra 0.4 e 1.1 wt% al diminuire del contenuto di secco. Queste quantità sono paragonabili a quelle del petrolio greggio convenzionale, che solitamente contiene tra lo 0.1 e il 2 wt% (Eboibi et al., 2015).

3.2.3 Composizione elementare residuo solido

Analogamente al bio-olio, è stata valutata la composizione elementare del residuo solido espressa, illustrata nella Tabella 13, Tabella 14, Tabella 15.

CASO TS 5%

Tabella 13: Composizione elementare biochar caso studio TS 5%.

BIOCHAR dry						
	N	C	H	S	O	Ceneri
Frazione massica (%)	0.5	14.6	1.2	0.7	14.7	68.1
Composizione (kg/h)	0.3	10.3	0.8	0.5	10.3	47.8

Con HHV risultante pari a 3.48 MJ/kg.

CASO TS 17.5%

Tabella 14: Composizione elementare biochar caso studio TS 17.5%.

BIOCHAR dry						
	N	C	H	S	O	Ceneri
Frazione massica (%)	0.7	15.3	1.0	0.5	15.5	66.9
Composizione (kg/h)	0.7	14.3	0.9	0.5	14.5	62.7

Con HHV risultante pari a 3.60 MJ/kg.

CASO TS 30%

Tabella 15: Composizione elementare biochar caso studio TS 30%.

BIOCHAR dry						
	N	C	H	S	O	Ceneri
Frazione massica (%)	0.9	16.4	1.3	0.7	15.8	64.9
Composizione (kg/h)	0.7	13.4	1.1	0.6	12.9	53.1

Con HHV risultante pari a 4.20 MJ/kg.

Si osserva che la quantità di carbonio presente nel residuo solido (da 10.3 kg/h a 14.3 kg/h) è significativamente inferiore rispetto a quella del digestato iniziale (59.07 kg/h), il che indica l'efficienza del processo di HTL nel convertire la maggior parte del carbonio in bio-olio, prodotto a con maggior valore energetico. Inoltre, l'aumento della percentuale di massa secca porta a un incremento del carbonio nel residuo solido, suggerendo che una minore presenza di acqua riduce l'efficienza di conversione dei reagenti in bio-olio, aumentando così la quantità di carbonio nel bio-char, che risulta di minor interesse pratico.

La percentuale di idrogeno (compresa tra 1.0% e 1.3%) rimane pressoché costante all'aumentare della concentrazione di TS. Questo comportamento può essere spiegato dal fatto che il biochar considerato è su base secca, ovvero privo di acqua. Di conseguenza, l'idrogeno presente nel residuo solido è legato ai composti organici che non sono stati convertiti in bio-olio, e non è correlato alla frazione acquosa. La quantità di idrogeno risulta significativamente inferiore rispetto a quella di carbonio e ossigeno, suggerendo che una parte rilevante di esso sia stata trasferita a fasi diverse da quella solida, come la fase liquida o gassosa, durante il processo di conversione.

Le elevate temperature giocano un ruolo cruciale nella conversione dei composti durante la liquefazione idrotermale. Nel caso specifico in cui la temperatura di processo raggiunge i 360 °C, si osserva una significativa conversione dei composti più resistenti, come la lignina. A queste alte temperature, non solo avviene la conversione di tali composti, ma si formano anche intermedi di reazione, tra cui i fenoli. I principali gruppi funzionali ossigenati presenti nel biochar comprendono fenoli, idrossili, lattone, carbossili e carbonili (Díaz-Vázquez et al., 2015; Leng et al., 2015). In queste condizioni estreme, i fenoli tendono a ripolimerizzarsi e a condensarsi, portando alla formazione di un residuo solido con un contenuto di ossigeno più elevato (Eboibi et al., 2015).

Il contenuto di ceneri varia dal 64.9% al 68.1% con la diminuzione dei solidi totali. Questo valore, significativamente elevato, influisce negativamente sul potere calorifico inferiore (HHV), che si attesta tra 3.48 e 4.20 MJ/kg, risultando notevolmente inferiore rispetto a quello del bio-olio, che oscilla tra 30.10 e 32.10 MJ/kg. Tale differenza evidenzia l'inadeguatezza del materiale per l'utilizzo come combustibile.

Inoltre, l'elevato contenuto di ceneri comporta ulteriori problematiche: l'uso di questo materiale come combustibile solido può compromettere le prestazioni dei sistemi di controllo dell'inquinamento ambientale, a causa dell'aumento della deposizione di ceneri durante le operazioni di controllo, che sono frequentemente integrate nei sistemi di biocombustibile (Okoro & Sun, 2021).

Anche l'azoto è presente in percentuale molto bassa, questo perché l'azoto deriva principalmente dalle proteine, che si degradano facilmente in condizioni di liquefazione idrotermale, creando prodotti in fase olio e acquosa. Si osserva che con l'aumento del contenuto di secco, la quantità di azoto nel residuo solido aumenta. Questo avviene perché la riduzione dell'acqua favorisce le reazioni di condensazione e ripolimerizzazione a discapito delle reazioni di degradazione delle macromolecole, portando così alla formazione di un maggiore residuo solido.

3.2.4 Gas

Il gas ottenuto dal processo di liquefazione idrotermale (Tabella 16, Tabella 17, Tabella 18) da digestato è formato principalmente da CO₂ mentre la restante parte è costituita da CO, H₂ e altri idrocarburi leggeri, come viene confermata dallo studio di (Okoro & Sun, 2021) dove è stato rilevato che la CO₂ costituisce l'87% del gas ottenuto. Dunque, è stato effettuato esclusivamente il bilancio di massa su C e O ipotizzando che il gas fosse formato esclusivamente da CO₂.

CASO STUDIO TS 5%

Tabella 16: Composizione elementare gas caso studio TS 5%.

GAS			
	C	O	CO₂
Massa molare (g/mol)	12.00	16.00	44.00
Frazione massica (%)	27.00	73.00	100.00
Composizione (kg/h)	5.18	13.81	18.99

CASO STUDIO TS 17.5%

Tabella 17: Composizione elementare gas caso studio TS 17.5%.

GAS			
	C	O	CO₂
Massa molare (g/mol)	12.00	16.00	44.00
Frazione massica (%)	27.00	73.00	100.00
Composizione (kg/h)	6.41	17.10	28.15

Tabella 18: Composizione elementare gas caso studio TS 30%.

GAS			
	C	O	CO₂
Massa molare (g/mol)	12.00	16.00	44.00
Frazione massica (%)	27.00	73.00	100.00
Composizione (kg/h)	4.94	13.17	32.46

All'aumentare della percentuale di TS, la quantità di composti organici e carboniosi presenti nel digestato è maggiore. Questi composti organici vengono decomposti durante il processo di HTL, liberando una maggiore quantità di carbonio, che a sua volta va a costituire una parte rilevante della CO₂ prodotta. Di conseguenza, più è alta la concentrazione di TS, più abbondante è la produzione di CO₂, come si osserva nel bilancio di massa effettuato. Nel caso TS 30%, si nota una leggera diminuzione del carbonio rispetto al TS 17.5%, passando da 6.41 kg/h a 4.94 kg/h. Questo può essere dovuto al fatto che, a più alte concentrazioni di TS, parte del carbonio può rimanere intrappolata nel residuo solido (biochar) o essere convertita in altre forme gassose, come il metano o altri idrocarburi leggeri.

In conclusione, il gas prodotto nel processo di liquefazione idrotermale è costituito prevalentemente da CO₂, il suo interesse pratico risulta limitato. La CO₂, infatti, ha un valore energetico nullo rispetto ad altri componenti come H₂ o idrocarburi leggeri, rendendo il gas ottenuto poco utile per scopi energetici diretti. Di conseguenza, il recupero del gas prodotto non rappresenta una risorsa significativa per il processo, e il suo trattamento richiederebbe ulteriori fasi di separazione della CO₂, aumentando i costi e la complessità operativa.

3.2.5 Fase acquosa

La fase acquosa rappresenta una frazione significativa dei prodotti derivanti dalla liquefazione idrotermale (HTL) del digestato, ed è caratterizzata principalmente dalla presenza di composti contenenti carbonio e azoto.

Nelle Tabella 19, Tabella 20 e Tabella 21 sono illustrati i risultati ottenuti per i tre diversi casi studio. CASO TS 5%

Tabella 19: Composizione elementare fase acquosa caso studio TS 5%.

FASE ACQUOSA		
	C	N
Resa elementare (%)	2.00	54.00
Composizione (kg/h)	0.99	2.87
Frazione massica (%)	0.23	0.08

CASO TS 17.5%

Tabella 20: Composizione elementare fase acquosa caso studio TS 17.5%.

FASE ACQUOSA		
	C	N
Resa elementare (%)	10.00	38.00
Composizione (kg/h)	5.80	2.03
Frazione massica (%)	0.16	0.06

CASO TS 30%

Tabella 21: Composizione elementare fase acquosa caso studio TS 30%.

FASE ACQUOSA		
	C	N
Resa elementare (%)	4.00	21.00
Composizione (kg/h)	2.43	1.11
Frazione massica (%)	0.07	0.03

Nel caso TS 5%, la quantità di carbonio rilasciato nella fase acquosa è piuttosto bassa, pari a 0.99 kg/h (pari al 0.23% in peso). L' azoto, invece, è significativamente più alta, con 2.87 kg/h (pari allo 0.08% in peso). Questo suggerisce che, a basse concentrazioni di TS, l'azoto si trasferisce in misura maggiore nella fase acquosa rispetto al carbonio, probabilmente a causa della maggiore disponibilità di acqua, che favorisce la solubilizzazione dei composti azotati.

Nel caso TS 17.5%, si osserva un notevole aumento di carbonio, che raggiunge 5.80 kg/h (pari allo 0.16% in peso), mentre l' azoto è pari a 2.03 kg/h (0.06% in peso). Questo incremento di carbonio nella fase acquosa può essere dovuto a una maggiore decomposizione della biomassa organica a concentrazioni di TS più elevate, che favorisce il rilascio di composti organici disciolti.

Nel caso TS 30%, il carbonio diminuisce nuovamente a 2.43 kg/h (0.07% in peso), mentre l'azoto continua a diminuire fino a 1.11 kg/h (0.03% in peso). Questa tendenza può essere spiegata dalla minore disponibilità di acqua nella fase iniziale del processo, che limita la solubilizzazione di entrambi i composti.

Dallo studio effettuato da Landi 2024 risulta che i composti azotati sono il gruppo maggiormente presente, costituendo fino al 40% dei composti totali individuati. Essi derivano direttamente dalle proteine presenti nel digestato, che durante il processo si degradano, formando le ammine, che sono il composto maggiormente presente, oltre ad ammidi cicliche e non, dichetopiperazine, pirazine, composti N-aromatici e amminoacidi (Landi, 2024). Una maggiore percentuale di massa proteica generalmente porta a concentrazioni più elevate di composti organici nella fase acquosa. Al contrario, una maggiore percentuale di carboidrati, come nel caso della biomassa lignocellulosica, si traduce in una minore ritenzione di composti organici nella fase acquosa, ma in una maggiore presenza di acidi organici rispetto all'acqua di processo ottenuta da altri tipi di materiali di partenza (Watson et al., 2020).

La produzione della fase acquosa (HTL-AP) durante la liquefazione idrotermale rappresenta una sfida ambivalente. Da un lato, essa è considerata uno scarto che, senza ulteriori trattamenti, potrebbe limitare il potenziale di scalabilità della tecnologia HTL. Dall'altro, offre un'opportunità non ancora pienamente sfruttata come fonte di nutrienti ed energia. Con il crescente interesse

verso la liquefazione come metodo per produrre combustibili rinnovabili, diventa sempre più importante approfondire la conoscenza della fase acquosa sotto diversi aspetti, come la sua composizione chimica, il potenziale energetico e l'integrazione con le tecnologie per la produzione di biocarburanti. La complessità chimica e la tossicità dell'HTL-AP richiedono soluzioni più avanzate rispetto ai tradizionali trattamenti delle acque reflue. Tecniche come la fermentazione anaerobica, la gassificazione idrotermale, il riciclo termochimico e la coltivazione di biomassa hanno dimostrato potenziale nel produrre combustibili gassosi (idrogeno, metano), elettricità e nel riutilizzare i nutrienti per la coltivazione di microalghe (Watson et al., 2020).

La Figura 26 illustra diverse strategie di trattamento della fase acquosa generata dalla liquefazione idrotermale, ciascuna con i propri vantaggi e sfide.

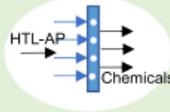
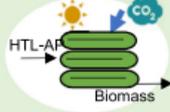
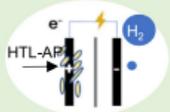
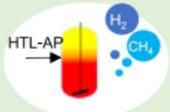
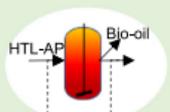
Approaches	Advantages	Challenges
 <p>Separation Chemicals are separated and concentrated from HTL-AP through nanofiltration and resins</p>	<ul style="list-style-type: none"> Value-added chemical extracted No chemicals added Operated under mild conditions 	<ul style="list-style-type: none"> Energetically taxing Needs economic evaluation Residual organics in HTL-AP remain Unsuitable for HTL-AP with complicated composition
 <p>Biomass cultivation Algae, microbes, and/or crops are grown using nutrients and organics in HTL-AP and carbon is captured by biomass</p>	<ul style="list-style-type: none"> Biomass could be utilized for food and biofuels production Nutrients are efficiently utilized 	<ul style="list-style-type: none"> Heavy dilution is required Limited organics conversion Large land area requirement Risk of heavy metals accumulation
 <p>Anaerobic fermentation Organics in HTL-AP are converted into hydrogen and methane by microbes in a fermentation reactor</p>	<ul style="list-style-type: none"> Efficient organics conversion Energetically positive due to production of energy gas Low sludge production Low operating cost 	<ul style="list-style-type: none"> Dilution is required Limited nutrients removal Long retention time Large land area requirement
 <p>Bioelectrochemical systems Electricity or hydrogen is produced from HTL-AP, and organics are mineralized</p>	<ul style="list-style-type: none"> Efficient organics conversion Energetically positive due to hydrogen or electricity production Low sludge production 	<ul style="list-style-type: none"> Dilution is required Limited nutrients removal High reactor cost Needs economic evaluation
 <p>Hydrothermal gasification Hydrogen-rich gas is produced from HTL-AP at >400°C and organics are mineralized</p>	<ul style="list-style-type: none"> Efficient organics conversion Fast conversion process Energy gas produced No dilution required 	<ul style="list-style-type: none"> High requirement for reactor Operated at high temperatures and pressures Catalysts are required Limited nutrients removal
 <p>Recycle for HTL HTL-AP is recycled to HTL reactor to serve as a solvent and reactant</p>	<ul style="list-style-type: none"> Biocrude oil yield is enhanced Fast conversion process No dilution required No additional reactor needed 	<ul style="list-style-type: none"> Needs economic evaluation Only a fraction of the HTL-AP is treated Concentration of organics is increased in residue effluent

Figura 26: Strategie di trattamento della fase acquosa generata da HTL. (Watson et al., 2020)

3.2.6 Bilanci di massa elementari carbonio e azoto

Le rese elementari indicano la proporzione di un determinato elemento presente nella fase attuale rispetto alla quantità originariamente presente nel substrato. La distribuzione di carbonio, azoto nei prodotti ottenuti dall'HTL può essere determinata considerando sia il contenuto elementare che la resa di ciascun prodotto. Questa distribuzione dipende sia dalla composizione iniziale del materiale di partenza che dalle condizioni operative del processo.

Si osserva che le rese di carbonio nel bio-olio e nel residuo solido sono più basse nei casi con un contenuto di solidi totali (TS) del 5% (Figura 27). Al contrario, le rese di carbonio nella fase acquosa mostrano un andamento opposto, raggiungendo il massimo con il 5% di TS e il minimo con il 30% di TS. Questo comportamento è attribuibile all'elevato contenuto di acqua, che inibisce le reazioni di ripolimerizzazione responsabili della formazione del residuo solido, favorendo invece la

conversione del carbonio in composti solubili nella fase acquosa. Secondo (Cheng et al., 2010) una ridotta presenza di acqua potrebbe diminuire la stabilità degli intermedi di reazione nella fase acquosa, facilitando così la loro trasformazione in composti che si accumulano nella fase oleosa, aumentando sia la resa massica che quella elementare (in termini di carbonio e azoto). Di conseguenza, l'aumento della produzione di olio osservato nelle prove con un più alto contenuto di solido iniziale è attribuibile alla ridotta formazione di composti nella fase acquosa. Ciò comporta un aumento delle rese elementari nella fase oleosa, nonostante questa condizione determini una maggiore quantità di residuo solido.

Lu ha dimostrato che le biomasse ricche di lipidi e proteine tendono a garantire un recupero più elevato di carbonio nel bio-olio. La presenza di lipidi e proteine nei materiali di partenza contribuisce a una maggiore resa e a un contenuto di carbonio più elevato nel bio-olio rispetto ai carboidrati, favorendo così un miglior recupero di carbonio nel bio-olio.

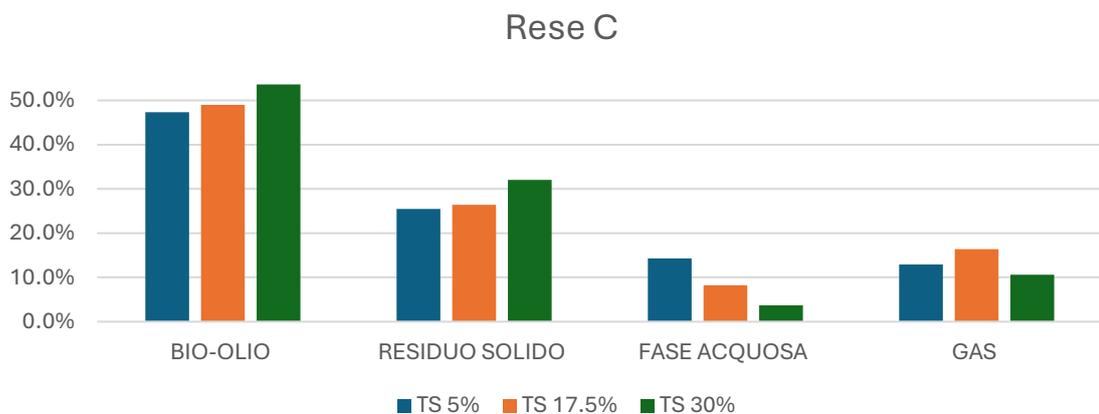


Figura 27: Resa carbonio nei prodotti di HTL nei tre casi studio.

Al contrario, le rese di azoto nel solido e nell'olio aumentano con la massa secca iniziale e diminuiscono nella fase acquosa (Figura 28). Di conseguenza, la minore presenza di acqua sembra ostacolare le conversioni, il che porta alla formazione di una maggiore quantità di residuo solido e a un contenuto di azoto più alto. Come già detto in precedenza, contrariamente alla distribuzione del carbonio, la maggior parte dell'azoto nella biomassa viene trasferita alla fase acquosa.

Le condizioni di reazione hanno un impatto significativo sulla distribuzione dell'azoto. In particolare, il recupero dell'azoto nel bio-olio tende ad aumentare con l'incremento della temperatura, mentre risultava poco influenzato dalla durata del tempo di reazione (Jazrawi et al., 2013).

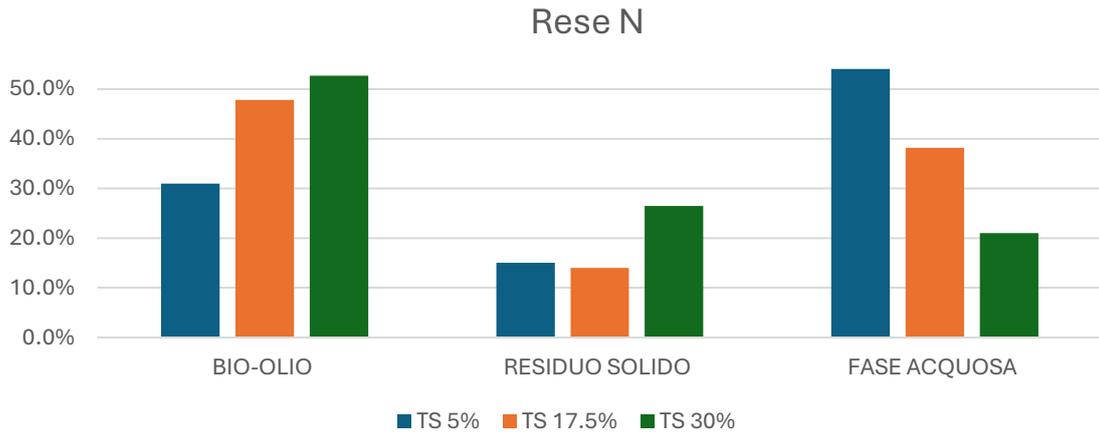


Figura 28: Resa azoto nei prodotti di HTL nei tre casi studio

I bilanci di massa elementare del carbonio e dell'azoto sono stati rappresentati attraverso i diagrammi di Sankey (Figura 29 e Figura 30 con TS al 5%, Figura 31 e Figura 32 con TS al 17.5%, Figura 33 e Figura 34 con TS al 30%) che mettono in evidenza in modo chiaro la distribuzione dei flussi di massa di questi elementi tra i vari prodotti nei tre differenti casi studio. Questo tipo di rappresentazione permette di visualizzare come il carbonio e l'azoto si ripartiscono tra bio-olio, residuo solido, fase acquosa e gas, evidenziando le differenze tra i casi.

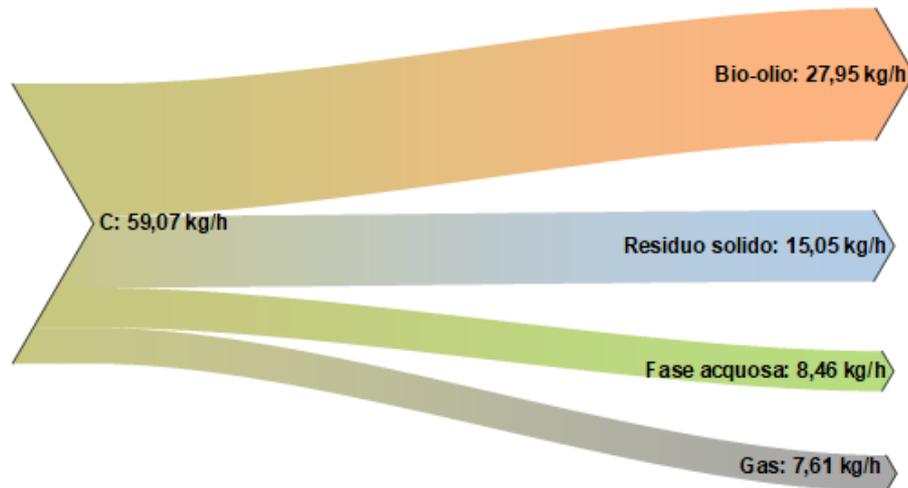


Figura 29: Distribuzione massica di carbonio nei prodotti di HTL con TS 5%.

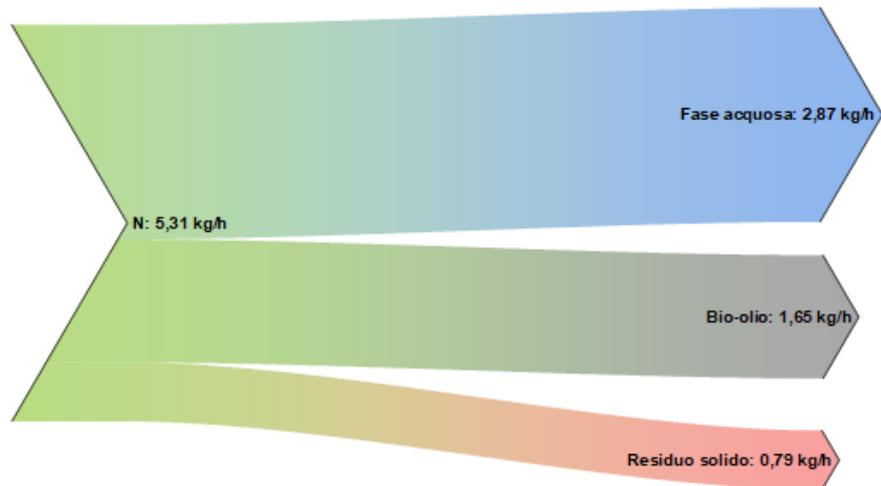


Figura 30: Distribuzione massica di azoto nei prodotti di HTL con TS 5%.

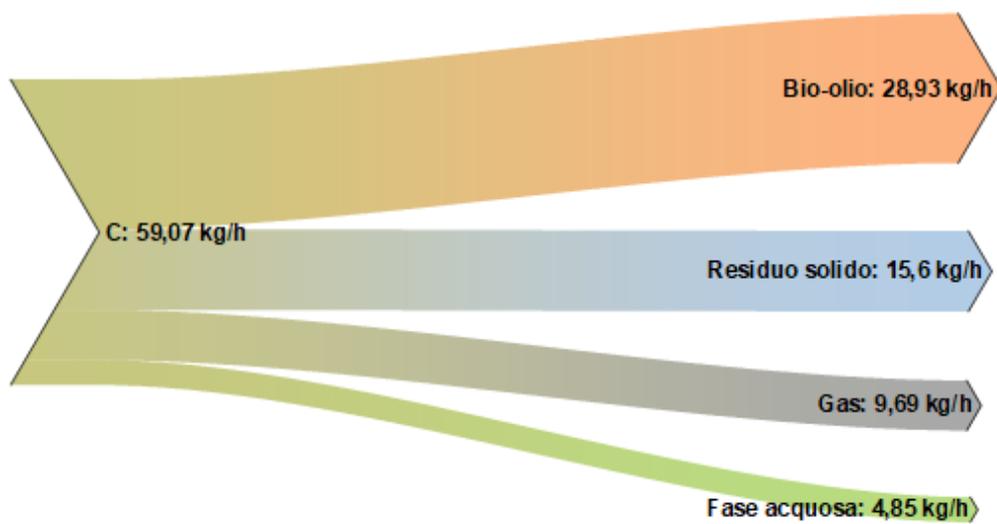


Figura 31: Distribuzione massica di carbonio nei prodotti di HTL con TS 17.5%

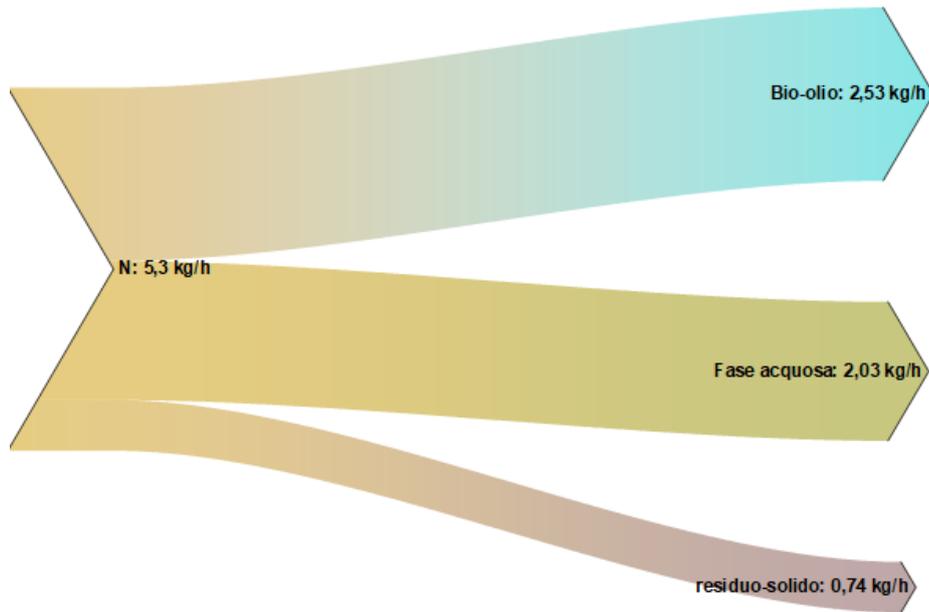


Figura 32: Distribuzione massica di azoto nei prodotti di HTL con TS 17.5%.

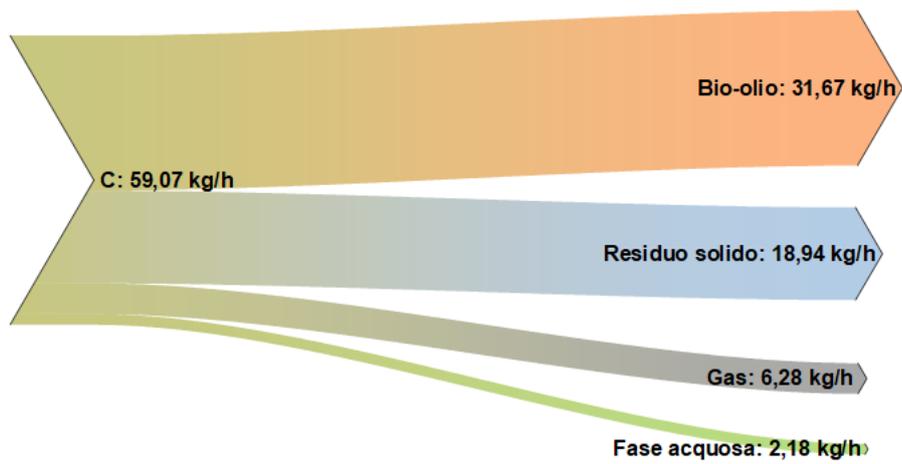


Figura 33: Distribuzione massica di carbonio nei prodotti di HTL con TS 30%.

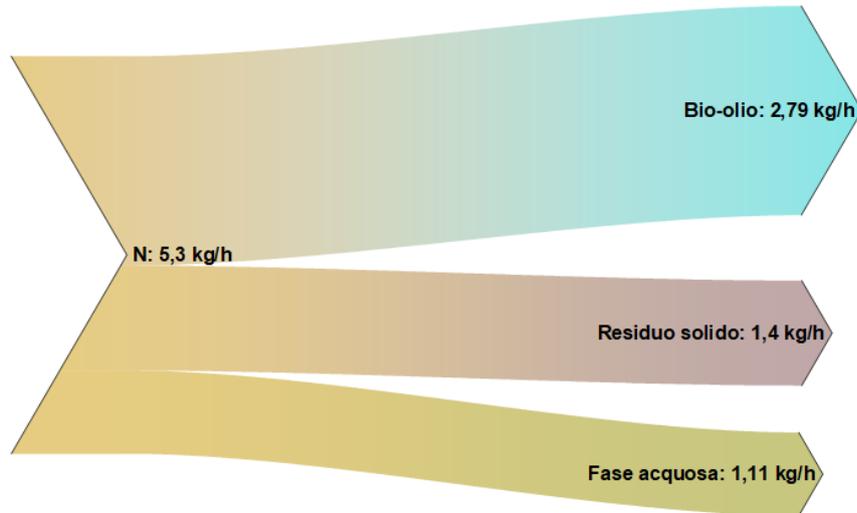


Figura 34: Distribuzione massica di azoto nei prodotti di HTL con TS 30%.

3.3 Dimensionamento digestore anaerobico

In questa sezione vengono presentati i risultati del dimensionamento del digestore anaerobico, finalizzato al trattamento della frazione organica dei rifiuti solidi urbani (FORSU) attraverso digestione anaerobica (DA). Il dimensionamento è stato effettuato sulla base delle caratteristiche del digestato ottenuto. L'obiettivo principale del dimensionamento è stato quello di ottimizzare le dimensioni del digestore in modo da garantire un trattamento efficiente del digestato, massimizzando la produzione di biogas e garantendo un tempo di ritenzione adeguato. I risultati (Tabella 22) ottenuti comprendono il volume utile, l'altezza e la superficie del digestore, parametri fondamentali per la successiva valutazione dei bilanci energetici. Questi dati sono stati utilizzati per effettuare un'analisi accurata delle prestazioni del sistema.

Tabella 22: Caratteristiche tecniche del digestore anaerobico.

DIGESTORE ANAEROBICO	
Volume (m ³)	1797
Volume tot (m ³)	2695
Spazio di testa (m ³)	898
raggio di base (m)	7
h _{tot} (m)	12
h _t nel terreno (m)	1
h _s substrato (m)	10
h _g biogas (m)	0.5
Alpha (°)	30
a cono (m)	10
Area laterale cono (m ²)	270
Area di base cono (m ²)	234

Area di base cilindro (m ²)	234
Area laterale cilindro (m ²)	622
Area tot digestore (m ²)	1127

Il digestore ha un volume totale di 2695 m³, di cui 1797 m³ rappresentano il volume utile per il substrato, mentre 898 m³ sono destinati allo spazio di testa per l'accumulo del biogas, un parametro necessario per prevenire sovrappressioni e garantire la sicurezza operativa. L'altezza totale del digestore è di 12 m, con 1 metro di profondità nel terreno per una maggiore stabilità strutturale.

Il digestore è stato progettato con una base cilindrica di 7 metri di raggio, e presenta un'area laterale cilindrica di 622 m², mentre l'area del cono superiore, dedicata al contenimento del biogas, ha una superficie laterale di 270 m². L'area complessiva del digestore, incluse tutte le superfici esposte, ammonta a 1127 m², assicurando un buon rapporto tra capacità e dimensioni fisiche, ottimizzando l'ingombro complessivo.

3.4 Dimensionamento centrifuga

I risultati ottenuti raggruppati nella Tabella 23 mostrano che la centrifuga opera con una forza centrifuga (G) di 2083 volte la gravità, un valore piuttosto elevato che suggerisce un'elevata efficienza di separazione, a condizione che la struttura della macchina sia adeguatamente progettata per gestire tali forze. Il volume totale della sospensione, pari a 0.05 m³, è distribuito tra un volume della sezione cilindrica di 0.04 m³ e un volume della sezione conica di 0.01 m³. Questo indica una buona capacità di separazione e compattazione dei solidi, poiché un maggiore volume nella zona cilindrica consente una più efficace sedimentazione, mentre la sezione conica facilita il trasporto e la compattazione. Il tempo di permanenza di 44.6 secondi è un fattore positivo, poiché offre al materiale sufficiente tempo per essere sottoposto alle forze centrifughe, favorendo una separazione efficiente. Complessivamente, i parametri indicano che la centrifuga dovrebbe offrire prestazioni di separazione solide, ma l'efficacia dipenderà dalle proprietà specifiche del materiale e dalle impostazioni operative.

Tabella 23: Specifiche centrifuga.

Specifiche centrifuga	
G (g)	2083
V _{cyl} (m ³)	0.04
V _{cn} (m ³)	0.01
V (m ³)	0.05
tr (s)	44.60

La letteratura suggerisce che l'efficienza della separazione nelle centrifughe è influenzata dal contenuto di materia secca in ingresso. Un incremento di secco nel digestato può migliorare l'efficacia del processo di separazione (Aleksandra Chuda & Ziemiński, 2021). Altri parametri che influenzano l'efficacia di separazione sono le dimensioni delle particelle di digestato, la differenza di densità tra le particelle e la frazione liquida, e la viscosità del liquido (Nowak & Czekala, 2024). Inoltre, sono stati studiati gli effetti dei materiali lignocellulosici sull'efficienza della separazione, rivelando che i rifiuti lignocellulosici contengono un elevato quantitativo di polisaccaridi strutturali che si degradano lentamente durante la fermentazione anaerobica. La lignina, presente in questi

materiali, non solo protegge i microfibrilli di cellulosa dagli enzimi idrolitici ma ne impedisce anche l'attività. Questo processo di decomposizione parziale della lignocellulosa può favorire una migliore separazione del digestato (Frigon & Guiot, 2010).

3.5 Valutazione energetica del digestore anaerobico

Energia di miscelazione

Una parte significativa dell'energia viene impiegata nei sistemi di miscelazione destinati a omogeneizzare il liquame nel digestore. Il consumo energetico dipende dalla modalità e dalla durata della miscelazione, dalla viscosità del liquame e dalla configurazione dell'elica (B. Singh et al., 2019). Ottenere un substrato omogeneo con il minimo dispendio energetico è una sfida notevole, poiché l'energia necessaria per l'agitazione può rappresentare una frazione considerevole del consumo totale dell'impianto di biogas.

Nel digestore anaerobico, il processo di miscelazione è essenziale per garantire una corretta omogeneità del substrato, evitare la formazione di zone stagnanti e assicurare una distribuzione uniforme dei nutrienti e dei microrganismi. Per questo scopo, è stato selezionato un miscelatore a 3 stadi, con una girante inferiore *impeller* a pale curve e girante intermedia e superiore di tipo PBT (*Pitched Blade Turbine*) le cui specifiche e la potenza dissipata sono state calcolate come riportato nel capitolo precedente.

La potenza dissipata calcolata per il miscelatore è di 80.6 W, considerando una velocità di rotazione di 10 rpm, un diametro dell'agitatore di 5.18 m e una viscosità della miscela di 2.94 Pa·s, risultante dalla combinazione della FORSU e dell'acqua. Questa potenza rappresenta l'energia necessaria per mantenere il substrato in movimento all'interno del digestore durante il funzionamento.

Tuttavia, poiché la miscelazione non è continua, ma viene effettuata per 15 minuti ogni ora, l'energia effettivamente dissipata risulta ridotta. Tenendo conto di questo ciclo operativo, la potenza media dissipata risulta essere pari a circa 20.16 W. Questo intervallo operativo garantisce un'efficace miscelazione, minimizzando al contempo il consumo energetico complessivo, contribuendo all'efficienza del sistema di digestione anaerobica. Infatti, Secondo Rico et al., la transizione dalla miscelazione continua a quella intermittente può portare a risultati comparabili nella produzione di gas, riducendo al contempo il consumo energetico (Rico et al., 2011). Un'indagine ha dimostrato che con la miscelazione intermittente, che prevedeva 2 ore di miscelazione seguite da 1 ora di pausa, è stato possibile risparmiare il 29% di energia, mantenendo invariato il flusso di gas e la produzione di metano rispetto alla miscelazione continua (B. Singh et al., 2019).

Energia termica

L'energia termica necessaria per riscaldare il digestato alla temperatura di esercizio (37 °C) risulta essere pari a 254 kW. Ovviamente il consumo energetico dipende dalla temperatura ambiente esterna, in autunno e inverno ci si aspetta un consumo maggiore che in estate. Inoltre, sono state valutate le perdite di calore in cinque zone differenti del digestore anaerobico (Tabella 24, Figura 35).

Tabella 24: Coefficiente di scambio termico, area di riferimento e perdite di calore corrispondenti.

	U (W/m ² K)	Area (m ²)	Q (W)
copertura gas-aria I (B-A)	2.08	270	1.24 × 10 ⁴
wall gas-aria II (B-A)	0.32	27	190
wall substrato-aria I (S-A)	0.34	541	4048
wall substrato-terreno I (S-G)	0.30	54	357
fondo substrato-terreno II (S-G)	0.15	234	772

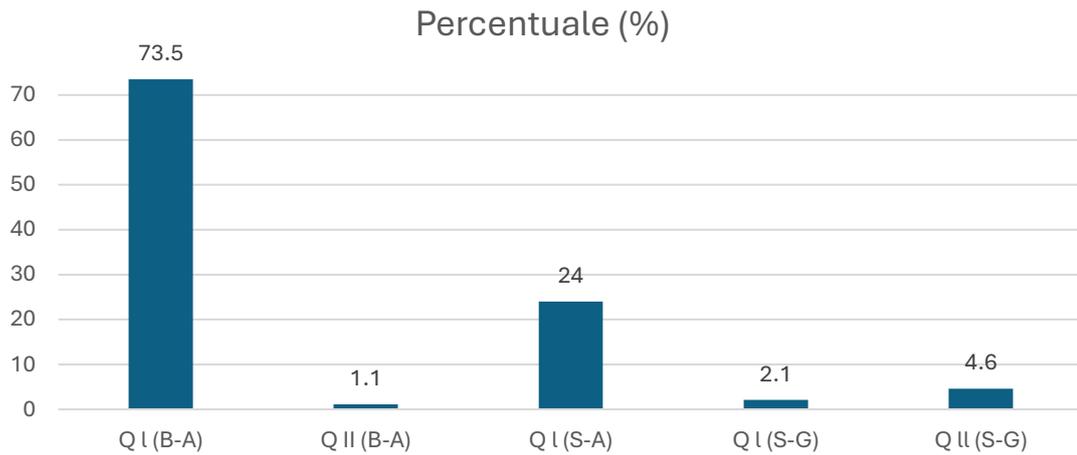


Figura 35: Quota delle perdite di calore rispetto alle perdite di calore totali del digestore.

Si nota che le maggiori perdite di calore si verificano attraverso la copertura del digestore e rappresentano circa il 70% del totale delle perdite (Figura 35). Le minori perdite si verificano attraverso le pareti e la lastra di fondazione. Questi valori sono influenzati dalla depressione del terreno e dalla forma della camera di fermentazione.

Le maggiori perdite di calore sono attraverso la copertura del digestore, che ammonta a ben il 90% del totale delle perdite di calore. Le minori perdite di calore si verificano attraverso le pareti e la lastra di fondazione. Va notato che questa condizione può essere influenzata dalla depressione nel terreno del digestore e dalla forma della camera di fermentazione. Gebremedhin et al. hanno analizzato come due specifici parametri influenzano la perdita di calore in un digestore. Il loro studio ha rilevato che, per un digestore cilindrico sepolto a una profondità di 1 metro nel terreno, circa il 74% delle perdite di calore totali avviene attraverso la copertura (K. G. Gebremedhin et al., 2005). I risultati suggeriscono che una copertura piana è particolarmente efficace nel ridurre le perdite di calore. In questo caso è stata scelta una copertura cilindrica che aumenta le perdite di calore (Teleszewski & Zukowski, 2018).

Potenza di pompaggio

Il valore ottenuto per la potenza richiesta dalla pompa centrifuga, pari a 165.7 W, indica un consumo energetico relativamente basso per il trasferimento del digestato alla centrifuga. Questo risultato è in linea con le aspettative, considerando che le perdite di carico stimate (0.5 bar) non sono particolarmente elevate e che il flusso di biomassa in ingresso al sistema non richiede un'elevata potenza per essere mantenuto costante. Questo aspetto è cruciale per ridurre i costi operativi complessivi del processo di digestione anaerobica. La scelta di una pompa adeguata alle esigenze del processo, in grado di operare con perdite di carico contenute, consente di minimizzare il consumo di energia senza compromettere il funzionamento dell'intero sistema. Inoltre, l'energia assorbita dalla pompa, se confrontata con altre voci energetiche del processo, risulta essere minima, evidenziando come la fase di trasporto del digestato non rappresenti una parte significativa del fabbisogno energetico del processo di digestione anaerobica. Questo è un punto positivo dal punto di vista della sostenibilità energetica complessiva del sistema.

Energia Prodotta

L'energia specifica prodotta (MJ/tonFORSU) è determinata dalla resa specifica di biogas. L'energia prodotta dalla digestione della FORSU è pari a 2835 MJ/tonFORSU (su base umida). Questo risultato risulta essere in linea con i risultati confrontati dalla letteratura. Ad esempio Gómez-Camacho et al., hanno effettuato lo studio di sostenibilità energetica ESA di un digestore anaerobico alimentato con 50 t/d di diversi tipi di materie prime tra cui la FORSU con una percentuale fissa di solidi totali

TS pari a 15%. L'energia specifica prodotta dalla FORSU risulta essere pari a 2593 MJ/tonFORSU (su base umida).

Gli impianti a biogas sono generalmente classificati in base alla loro potenza, ad esempio $P < 0.1$ MW, $0.1 \text{ MW} < P < 1 \text{ MW}$, e $P > 1 \text{ MW}$ (Gómez-Camacho et al., 2021). Questa classificazione può essere espressa in termini di potenza termica, potenza elettrica o una combinazione di entrambe. Il presente caso studio rientra nella terza categoria, infatti la potenza ottenuta è pari a 2.29 MW.

3.6 Valutazione energetica del processo di liquefazione idrotermale

Per analizzare l'efficienza complessiva del processo di liquefazione idrotermale (HTL), è stato condotto un bilancio energetico sui tre diversi casi di concentrazione di solidi totali (TS) nel digestato, pari al 5%, 17.5% e 30%. La valutazione energetica consente di comprendere come la variazione del contenuto di solidi nel digestato influenzi le prestazioni del processo HTL, in termini di energia richiesta e di energia potenzialmente recuperabile dai prodotti finali, come bio-olio, e residui solidi. Questo confronto è fondamentale per identificare le condizioni operative più efficienti e ottimizzare il processo in base alla sostenibilità energetica complessiva. Di seguito vengono esaminati i risultati ottenuti per ciascun caso, evidenziando i fattori chiave che determinano l'efficienza energetica del processo HTL in funzione della concentrazione di solidi totali nel digestato.

Energia termica

L'energia termica è in funzione del calore specifico c_p del digestato che varia in funzione della composizione del materiale (solidi e acqua) e della percentuale di solidi totali presenti nel digestato. Il calore specifico del digestato diminuisce al crescere della percentuale di solidi totali, poiché la frazione di acqua, che ha un calore specifico più elevato, diminuisce rispetto alla frazione solida.

Al crescere della percentuale di solidi totali nel digestato, si osserva una riduzione sia del calore specifico della miscela che dell'energia termica necessaria per il processo HTL. Per il caso con il 5% di solidi totali, il calore specifico della soluzione è pari a 13.49 J/gK e l'energia termica richiesta è di 0.57 MW, a causa dell'elevata frazione di acqua, che richiede maggiore energia per il riscaldamento. Nel caso con il 17.5% di solidi, il calore specifico scende a 11.87 J/gK e l'energia termica necessaria si riduce a 0.14 MW. Infine, per il caso con il 30% di solidi, il calore specifico è pari a 10.28 J/gK e l'energia termica richiesta è di 0.07 MW. In generale, all'aumentare della percentuale di solidi totali, diminuiscono i requisiti energetici per il riscaldamento del digestato, grazie alla minore frazione di acqua, che ha un calore specifico più elevato rispetto ai solidi. I risultati ottenuti sono coerenti con quanto riportato nella letteratura, che include numerosi studi sull'influenza del rapporto biomassa/acqua sul consumo energetico e sulle rese del bio-olio. In particolare, Anastasakis e Ross hanno esaminato il rapporto di consumo energetico (ECR), che riflette il bilancio energetico durante il processo di liquefazione idrotermale di microalghe in un reattore di 75 ml alimentato con 8 g di biomassa (Anastasakis & Ross, 2015). I loro risultati hanno dimostrato come questi rapporti variano al variare della quantità d'acqua. L'aumento del volume d'acqua nel reattore comporta un incremento dell'ECR, come previsto, poiché un volume maggiore di acqua richiede un significativo apporto energetico per il riscaldamento, data la sua alta capacità termica specifica. Tuttavia, quando il volume d'acqua è particolarmente ridotto (10 ml) l'ECR scende al di sotto di 1, indicando che l'energia contenuta nei prodotti supera l'energia consumata durante il processo reattivo.

Energia pompe

Le potenze richieste per le pompe variano in funzione della percentuale di solidi totali (TS) nel digestato, con valori che diminuiscono al crescere della concentrazione di TS. Nel caso di una percentuale di TS pari al 5%, la potenza necessaria per trasferire il materiale al reattore HTL è di 0.02 MW. Questo valore si riduce a 7.50×10^{-3} MW per il TS al 17.5% e ulteriormente a 4.00×10^{-3} MW per il TS al 30%. La riduzione progressiva della potenza è spiegabile dal fatto che, con un

aumento della percentuale di solidi e una diminuzione del contenuto di acqua, la portata diminuisce richiedendo una minore energia per essere pressurizzato e trasportato necessitando di una richiesta energetica più bassa.

Energia prodotta

I risultati (Figura 36) mostrano che l'energia prodotta dai prodotti di maggior valore energetico, ovvero il bio-olio e il bio-char, varia in funzione della concentrazione di solidi totali (TS) nel digestato. Per il caso con il 5% di TS, l'energia prodotta è pari a 0.262 MW, mentre per il 17.5% è leggermente superiore, raggiungendo 0.263 MW. L'incremento più significativo si osserva nel caso con il 30% di TS, in cui l'energia prodotta sale a 0.318 MW. Questo andamento può essere spiegato dal fatto che un maggiore contenuto di solidi porta a un aumento della resa di bio-olio e bio-char e un maggiore recupero di carbonio incrementando il contenuto energetico complessivo. Il bio-olio, con un potere calorifico superiore di 32.10 MJ/kg, contribuisce in maniera significativa alla produzione di energia, mentre il bio-char, sebbene abbia un potere calorifico inferiore (3.48 MJ/kg), rappresenta comunque una parte rilevante nel bilancio energetico.

La differenza tra il 5% e il 17.5% è minima, suggerendo che, entro questo intervallo, l'aumento della frazione solida non incide significativamente sulla resa energetica. Tuttavia, con il 30% di TS, l'incremento dell'energia prodotta diventa più evidente, sottolineando l'effetto positivo che una maggiore concentrazione di solidi può avere sulla valorizzazione energetica dei prodotti finali, in particolare il bio-olio.

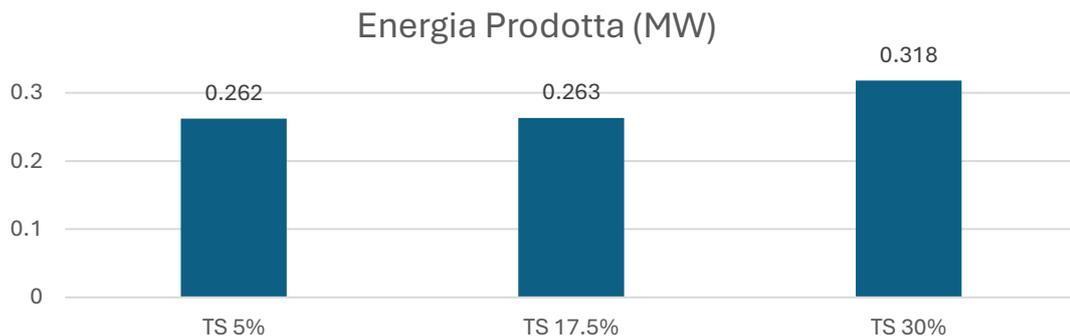


Figura 36: Energia prodotta nei tre casi studio.

Nei tre casi studiati, il potere calorifico del bio-olio si attesta intorno ai 30 MJ/kg. Questo valore risulta inferiore rispetto al potere calorifico superiore (HHV) del petrolio greggio, pari a 43 MJ/kg, e può essere attribuito a un maggiore contenuto di ossigeno nel bio-olio. Per questo motivo, si suggerisce l'introduzione di una fase di idrogenazione nel processo di upgrading, al fine di ridurre il contenuto di ossigeno e migliorare di conseguenza l'HHV del bio-olio (Okoro & Sun, 2021).

La presenza di azoto (N) influisce sul potere calorifico superiore (HHV) del bio-olio. Klüpfel et al. (2023) hanno dimostrato che, per ridurre il rendimento di azoto nel bio-olio, le condizioni ottimali sono temperature più basse, come 300°C, e tempi brevi, come 10 minuti. Tuttavia, cercare di massimizzare il rendimento di carbonio (C) e il recupero energetico, minimizzando al contempo il rendimento di azoto, implica un compromesso. È possibile ottenere elevati rendimenti di carbonio e un buon recupero energetico, ma ciò comporta un aumento del rendimento di azoto. Cercare di separare l'azoto nelle fasi successive del processo idrotermale risulta inefficace, poiché riduce sia il contenuto di carbonio che il recupero energetico. Pertanto, è consigliabile gestire questo problema tramite fasi successive del processo, come l'*idrotreating* (Klüpfel et al., 2023a).

Il bio-olio presenta un potere calorifico superiore rispetto al digestato di partenza, il quale ha un HHV di 12 MJ/kg (Landi, 2024). Questo indica che il bio-olio ha una densità energetica maggiore rispetto al substrato iniziale. Nonostante il digestato sia un substrato di qualità inferiore rispetto ai

materiali convenzionali è capace di produrre un bio-olio che compete qualitativamente con quello ottenuto da biomasse più pregiate. Infatti, mentre le biomasse tradizionali per la liquefazione idrotermale (HTL) producono bio-oli con un potere calorifico superiore (HHV) generalmente compreso tra 30 e 35 MJ/kg (Gollakota et al., 2018), il bio-olio derivato dal digestato si dimostra altrettanto valido, posizionandosi in un intervallo comparabile.

Il basso potere calorifico (HHV) del biochar, pari a 3.48 MJ/kg per TS 5%, 3.60 MJ/kg per TS 17.5% e 4.20 MJ/kg per TS 30%, è principalmente attribuibile all'elevato contenuto di ceneri e alla perdita della materia organica. In questo caso il bio-char presenta un HHV inferiore rispetto a quello del digestato (12 MJ/kg). È importante notare che la perdita di carbonio nei solidi non è necessariamente correlata all'aumento del potere calorifico superiore (HHV) del bio-olio, poiché il carbonio si distribuisce anche nelle fasi gassosa e acquosa durante il processo. Pertanto, un incremento dell'HHV del bio-olio non implica automaticamente una riduzione proporzionale del carbonio residuo nei solidi. Allo stesso tempo la condizione operativa ottimale risulta essere quella con un TS al 30% perché la diminuzione della sostanza organica nei residui solidi tende a ridursi con l'aumento della percentuale di TS nel digestato. Di conseguenza, si ha un HHV maggiore durante le prove condotte con un contenuto di massa secca del 30%. Tuttavia, queste condizioni operative hanno permesso di ottenere bio-oli con una densità energetica elevata, poiché la maggior parte del carbonio perso si converte in composti nella fase oleosa, riducendo al minimo le rese di acqua.

3.7 Valutazione sostenibilità energetica

3.7.1 Digestore anaerobico

Nella valutazione di sostenibilità energetica è stato valutato l'indice di sostenibilità energetica (ESI) e i flussi energetici considerati (il cui significato è stato spiegato nel paragrafo 2.10) sono evidenziati nella Tabella 25. L'energia già spesa e quella evitata sono state ricavate dalla letteratura. In particolare, Gómez-Camacho et al. hanno condotto un'analisi della sostenibilità energetica del processo di digestione anaerobica alimentato con diverse materie prime, tra cui la FORSU, ricavando i valori dell'energia specifica espressa in MJ/ton FORSU umida (Gómez-Camacho et al., 2021).

Tabella 25: Flussi energetici considerati nel calcolo dell'ESI.

Energia prodotta (MW)	2.29
Energia già spesa (MW)	1.30
Energia evitata (MW)	1.46
Energia diretta (MW)	0.33

Un valore di ESI pari a 7.42 indica un'ottima sostenibilità energetica a breve termine del processo di digestione anaerobica. Il digestore non solo produce più energia di quanta ne consuma direttamente, ma l'energia evitata migliora ulteriormente l'efficienza complessiva. Questo risultato suggerisce che il digestore è un sistema energeticamente sostenibile, capace di produrre energia utile in eccesso rispetto ai propri consumi operativi. Il valore di ESI ottenuto in questo studio (7.42) è paragonabile a quello riportato in letteratura da Gómez-Camacho et al. (2021), sebbene sia leggermente superiore (4.51). Questa differenza può essere attribuita a diverse assunzioni e semplificazioni adottate nell'analisi, in particolare al calcolo della FORSU, stimata a ritroso a partire dalle rese di conversione del digestato nel processo HTL.

3.7.2 HTL

Il calcolo dell'Energy Sustainability Index (ESI) per il processo di liquefazione idrotermale (HTL) nei tre diversi casi studio evidenzia come il contenuto di solidi totali (TS) influenzi significativamente la sostenibilità energetica del processo (Figura 37).

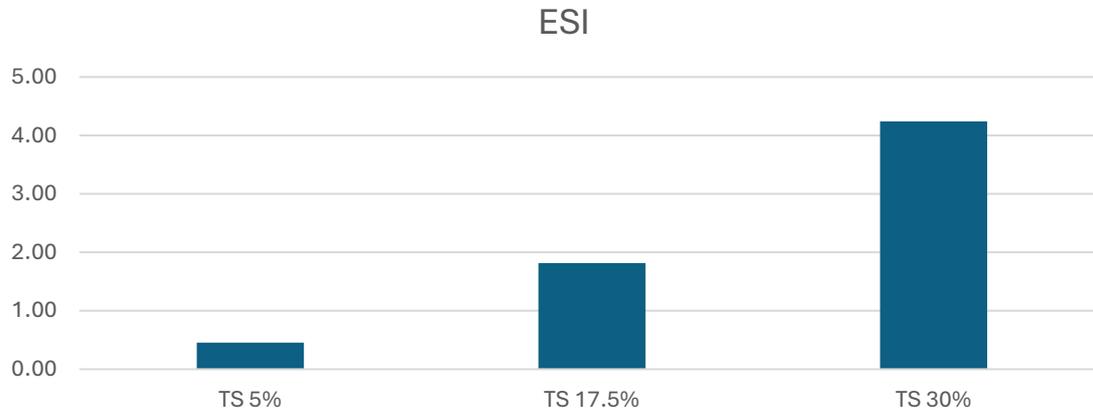


Figura 37: Energy Sustainability Index (ESI) HTL.

Nel caso con TS al 5%, il valore di ESI pari a 0.46 indica una bassa sostenibilità energetica. Questo risultato è dovuto all'alto consumo di energia diretta per riscaldare una grande quantità di acqua (proporzionalmente più elevata nei casi di TS più bassi) rispetto all'energia prodotta dai prodotti finali, come il bio-olio e il biochar. In questo scenario, il processo consuma più energia di quanta ne produca, risultando energeticamente non vantaggioso.

Nel caso di TS al 17.5%, l'ESI aumenta significativamente fino a 1.81, suggerendo un miglioramento della sostenibilità energetica. Questo risultato riflette un equilibrio più favorevole tra l'energia necessaria per il riscaldamento del digestato e l'energia ottenuta dai prodotti finali.

Infine, nel caso con TS al 30%, l'ESI raggiunge il valore più alto di 4.24. Questo valore mostra che il processo è altamente sostenibile, producendo molta più energia di quanta ne consumi. L'alta concentrazione di solidi permette una maggiore efficienza nel recupero energetico dai prodotti finali, mentre l'energia diretta necessaria per il riscaldamento è minima. Risulta quindi evidente che, al crescere del contenuto di solidi totali, la sostenibilità energetica del processo di HTL migliora significativamente, fino a diventare altamente efficiente a TS più elevati.

In sintesi, il rapporto tra energia prodotta, energia diretta, ed energia già spesa migliora all'aumentare della percentuale di solidi, con un netto guadagno energetico per TS al 30%, dove il processo di HTL si dimostra decisamente sostenibile.

I risultati ottenuti dall'analisi dell'ESI per l'HTL confermano la tendenza riscontrata in letteratura, dove l'efficienza energetica del processo migliora ottimizzando i parametri operativi, come il contenuto di solidi. Sebbene manchino studi specifici sull'ESI per l'HTL applicato al digestato, ricerche su altre biomasse, come le microalghe, evidenziano dinamiche simili. A tal proposito viene introdotto l'Energy Return on Investment (EROI) che misura la sostenibilità energetica di un processo, confrontando l'energia prodotta con quella consumata. Un EROI superiore a 1 indica un processo efficiente, mentre un valore inferiore a 1 segnala un consumo energetico maggiore dell'energia ottenuta, evidenziando una bassa sostenibilità. Nel caso della liquefazione idrotermale (HTL), ricerche su altre biomasse come le microalghe offrono spunti utili. Nello studio condotto da Al-Jabri et al., l'analisi dell'HTL applicato a *Synechococcus sp.* ha mostrato un EROI di 11 MJ MJ⁻¹ e una resa di bio-olio del 38.8% in peso. Questo valore relativamente basso evidenzia la necessità di una biomassa con un contenuto lipidico maggiore per migliorare l'efficienza energetica dell'HTL.

Un'elevata frazione lipidica, infatti, permette di ottenere una maggiore resa di bio-olio, che migliora direttamente l'EROI (Cunha et al., 2024). L'articolo ha inoltre analizzato l'effetto della variazione dell'apporto di calore sull'EROI. Inoltre, una riduzione dell'energia termica da 5.7 MJ a 3 MJ per chilogrammo di biomassa trattata ha comportato un significativo miglioramento dell'EROI. Al contrario, un aumento dell'energia termica richiesta a 10 MJ ha ridotto l'EROI, evidenziando che un maggiore fabbisogno energetico diminuisce drasticamente la sostenibilità del processo. Questo dimostra l'importanza di ottimizzare i requisiti termici per garantire che l'energia investita nel processo sia compensata da una produzione energetica adeguata. Inoltre, Naaz et al., hanno condotto Valutazioni del Ciclo di Vita (LCA) sulla conversione di alghe coltivate in acque reflue tramite digestione anaerobica e HTL. I risultati hanno rivelato che l'HTL presenta un impatto ambientale ridotto del 41.1% rispetto al DA della medesima biomassa. Questo è attribuibile all'elevato consumo energetico, alla generazione di CO₂ e al volume significativo di digestato algale prodotto. Inoltre, il breve tempo di reazione dell'HTL, fissato a 20 minuti, ha comportato un utilizzo minimo di energia e risorse (Naaz et al., 2023).

3.7.3 Accoppiamento DA e HTL.

Nel presente studio, per la valutazione dell'Indice di Sostenibilità Energetica (ESI) dell'intero processo combinato di digestione anaerobica (DA) e liquefazione idrotermale (HTL), sono state considerate sia le energie dirette impiegate nei due processi, sia quelle prodotte. In particolare, l'energia utilizzata include quella necessaria per i processi di DA e HTL, mentre l'energia prodotta comprende il biogas generato dal processo di DA e il bio-olio e bio-char ottenuti dalla HTL.

Per quanto concerne l'energia evitata e quella già spesa, sono state prese in considerazione esclusivamente le energie relative alla gestione della FORSU, poiché rappresenta la materia prima principale impiegata nell'intero processo. I risultati ottenuti per i tre diversi scenari di studio sono riportati nella Figura 38, evidenziando l'efficienza energetica e la sostenibilità del sistema combinato.

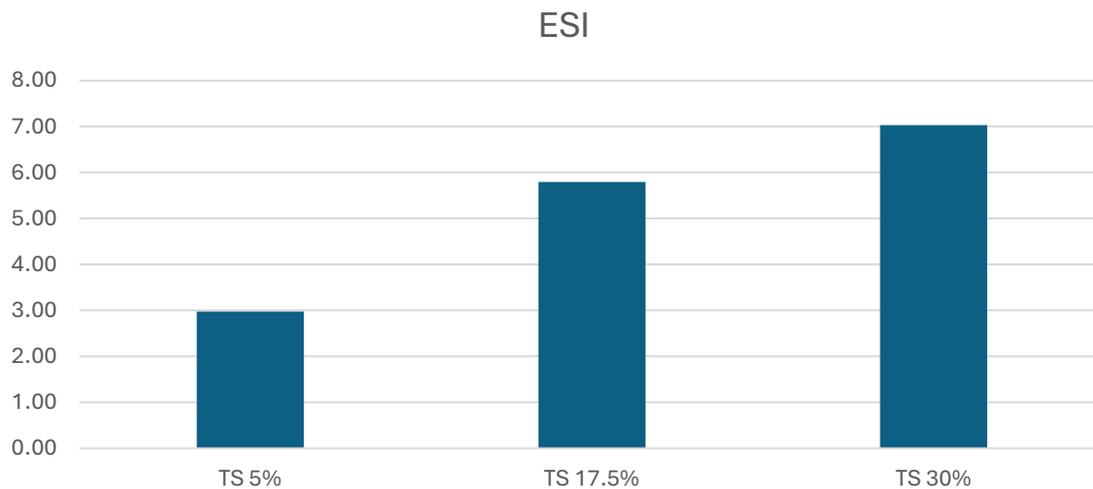


Figura 38: ESI accoppiamento DA e HTL

I risultati indicano che, con un aumento della percentuale di TS, sia la resa del bio-olio che quella del residuo solido (bio-char) aumentano. Questo effetto è legato alla maggiore concentrazione di materia organica disponibile per la liquefazione, che porta a una più alta produzione di bio-olio. Le rese di bio-olio osservate in letteratura, come riportato da Klüpfel et al., evidenziano che materiali con un elevato contenuto di lipidi e proteine producono una quantità significativamente maggiore di bio-olio rispetto a quelli con più carboidrati e ceneri (Klüpfel et al., 2023b). Inoltre, l'aumento delle temperature e del tempo di permanenza favorisce la produzione di biogas e l'accumulo di

residuo solido, a causa delle reazioni di condensazione e polimerizzazione che avvengono a temperature elevate.

Il miglioramento dell'ESI all'aumentare dei TS è quindi strettamente collegato a un incremento dell'energia prodotta, dato che una maggiore resa di bio-olio contribuisce ad aumentare l'output energetico complessivo del sistema. In particolare, nel caso di TS al 30%, la quantità di energia prodotta è significativamente più alta (0.318 MW), il che si riflette in un ESI pari a 7.03 per l'intero processo DA-HTL. Tuttavia, è importante sottolineare che, essendo l'energia termica il principale contributore dell'energia diretta, un aumento del contenuto di solidi comporta una riduzione della quantità di acqua da riscaldare, e di conseguenza una diminuzione del fabbisogno energetico complessivo. Questo porta a una riduzione del consumo energetico e a un miglioramento dell'efficienza del processo.

In sintesi, l'incremento dell'ESI osservato per TS al 30% può essere spiegato non solo da un calo dell'energia diretta, ma anche da una maggiore resa di bio-olio e bio-char, che contribuiscono significativamente all'energia prodotta. Questa combinazione di fattori rende il processo HTL più efficiente e il sistema DA-HTL complessivamente più sostenibile dal punto di vista energetico.

L'integrazione tra digestione anaerobica e liquefazione idrotermale risulta particolarmente promettente in un contesto volto alla riduzione del consumo di risorse e alla promozione di un'economia circolare. Questo approccio favorisce l'adozione di processi integrati con l'obiettivo di ridurre i rifiuti e aumentare il recupero energetico, contribuendo in modo significativo alla sostenibilità ambientale. L'accoppiamento di DA e HTL è stato ampiamente studiato in letteratura. L'integrazione dei due processi nasce dalla necessità di trattare rifiuti umidi poiché l'acqua presente nella materia prima viene utilizzata come mezzo di reazione. La fase acquosa prodotta da HTL può contenere monosaccaridi, oligosaccaridi, acidi grassi, amminoacidi e i prodotti di degradazione associati a varie macromolecole (Posmanik et al., 2017). L'HTL genera anche una quantità significativa di carbonio organico disciolto sotto forma di fase acquosa. Un aspetto cruciale nello sviluppo e nella futura applicazione dell'HTL dovrebbe essere la riduzione del carbonio organico presente in questa fase e/o il suo recupero tramite un processo complementare. La digestione anaerobica rappresenta una possibile soluzione complementare che permetterebbe un trattamento aggiuntivo e il recupero simultaneo di risorse dalla fase acquosa. Posmanik et al., hanno effettuato uno studio sul trattamento della fase acquosa di HTL con la digestione anaerobica dimostrando che il bilancio energetico complessivo di questa integrazione evidenzia un compromesso tra la produzione di olio e biometano (Posmanik et al., 2017). Temperature più elevate nell'HTL promuovono una maggiore produzione di olio, ma al contempo i prodotti acquosi mostrano una riduzione significativa nella produzione di biometano. Questa diminuzione nella resa di biometano durante la DA dei prodotti acquosi è probabilmente dovuta alla formazione di composti recalcitranti o inibitori, la cui concentrazione è fortemente influenzata dalla temperatura del processo HTL, dalla composizione della biomassa e dal pH del mezzo reattivo. Allo stesso tempo, è necessario tenere in considerazione la composizione chimica dell'acqua, per via della presenza di composti, come gli N-aromatici, che possono inibire e danneggiare la crescita e l'attività dei microrganismi (Silva Thomsen et al., 2024).

Un altro studio condotto da Torri et al., ha dimostrato che l'utilizzo della fase acquosa da HTL per la produzione di biogas nella digestione anaerobica, può ridurre la domanda di carbonio organico (COD) fino al 97%.

La combinazione di digestione anaerobica e liquefazione idrotermale offre un grande potenziale per gestire la biomassa in modo sostenibile. Tuttavia, la complessità delle interazioni tra diversi componenti in questi processi può dar luogo a composti potenzialmente tossici che riguardano la fase acquosa del processo di HTL ma anche il digestato. Questi potrebbero compromettere l'efficienza del sistema e la sostenibilità ambientale. Approcci innovativi per mitigare la tossicità nei processi HTL-AP sono stati cruciali per favorire la sostenibilità e l'eco-compatibilità dei sistemi integrati di digestione anaerobica e liquefazione idrotermale. I ricercatori hanno analizzato diverse strategie, tra cui l'uso di bioreattori algali, l'aggiunta di H₂O₂ e processi di adsorbimento con carboni

attivi granulari e zeoliti. Quispe-Arpasi et al., hanno indagato come l' H_2O_2 influisca sui composti tossici presenti nell'HTL-AP di Spirulina, rivelando che la sua introduzione aumenta la produzione di metano (Quispe-Arpasi et al., 2018). Questo miglioramento è dovuto alla decomposizione di H_2O_2 , che produce radicali altamente reattivi, i quali ossidano i composti inibitori, convertendoli in molecole più piccole e biodegradabili. Di conseguenza, si recupera efficacemente il 66.7% dell'energia. Altre ricerche hanno esaminato la detossificazione dell'HTL-DA tramite bioreattori algali seguiti da adsorbimento su carbone attivo, evidenziando una riduzione del 30% nell'indice di citotossicità dopo il trattamento con bioreattori algali e del 92.5% dopo l'adsorbimento su carbone attivo (Tatla et al., 2024).

In conclusione, l'integrazione del DA (digestione anaerobica) con HTL (liquefazione idrotermale) utilizzando diversi metodi di sequenziamento offre grandi promesse nell'affrontare le sfide della gestione dei rifiuti, della sostenibilità energetica e del recupero delle risorse. Ogni configurazione sequenziale, come DA seguita da HTL o HTL seguita da DA, ha dimostrato benefici distinti e rilevanti che contribuiscono all'efficienza e alle prestazioni complessive del processo integrato. È importante sottolineare che la configurazione DA seguita da HTL offre un chiaro vantaggio operativo: la possibilità di adeguare numerosi impianti di digestione anaerobica già esistenti per integrare il processo di HTL, rendendolo una soluzione applicabile in contesti industriali consolidati. D'altro canto, la configurazione inversa, ovvero HTL seguita da DA, è associata all'adozione di tecnologie più recenti e innovative, che potrebbero richiedere sviluppi tecnici ulteriori (Tatla et al., 2024).

4 CONCLUSIONI

La presente tesi esamina la fattibilità dell'integrazione tra il processo di digestione anaerobica (DA) e la liquefazione idrotermale (HTL). Il digestato derivante dalla digestione anaerobica contiene ancora composti non completamente convertiti, che possono essere ulteriormente valorizzati, ad esempio, come fertilizzanti. Tuttavia, la normativa vigente, i costi associati e la gestione del digestato non sempre rendono questa opzione praticabile. Pertanto, emerge la necessità di adottare tecnologie innovative che non solo consentano la valorizzazione di questo sottoprodotto, ma favoriscano anche i principi dell'economia circolare, fondamentali per garantire la sostenibilità di un processo industriale. L'integrazione dell'HTL come fase di post-trattamento offre una soluzione efficace a tali problematiche, contribuendo a ridurre la quantità di rifiuti organici destinati alle discariche e, di conseguenza, a diminuire le emissioni di ossido di azoto e l'inquinamento del suolo. Questo processo non solo valorizza il digestato, convertendolo in prodotti utili e sostenibili, ma ne semplifica anche la gestione e lo smaltimento. Inoltre, promuove la produzione di bio-olio e genera ulteriori sottoprodotti di valore, contribuendo al recupero delle risorse e potenziando la sostenibilità complessiva del sistema.

La liquefazione idrotermale (HTL) è un processo termochimico che converte la biomassa in combustibili liquidi attraverso il trattamento in un ambiente acquoso ad alte temperature (250-400 °C) e pressioni elevate (10-22 MPa). L'uso dell'acqua come solvente è vantaggioso, poiché permette di trattare biomasse con elevato contenuto di umidità. Le condizioni estreme del processo permettono di degradare composti difficili, come la lignina, aumentando l'efficienza complessiva. Nel caso specifico, si è scelto di operare a 360 °C per ottimizzare il rendimento. La composizione del digestato esercita un impatto significativo sulle prestazioni del reattore di liquefazione idrotermale. Pertanto, si è deciso di condurre un'analisi di sensibilità riguardante la percentuale di solidi totali presenti nel digestato. La composizione del digestato esercita un impatto significativo sulle prestazioni del reattore: l'impostazione della concentrazione di solidi al 30% della massa totale ha determinato un incremento nella produzione di bio-olio (26.9 kg/h per TS al 5% e 33.0 kg/h per TS al 30%), accompagnato da una diminuzione della resa di acqua (38% per TS al 5% e 29% per TS al 30%). Questa riduzione della produzione di acqua è desiderabile, poiché comporta una minore quantità di liquido da trattare in seguito, riducendo il consumo energetico e i costi associati al processo di trattamento. Nel caso di un contenuto di solidi totali (TS) del 5%, il prodotto predominante è la fase acquosa (42.2 kg/h). Questo comportamento è coerente con la bassa concentrazione iniziale di solidi nel digestato, che favorisce la formazione di prodotti solubili in acqua durante la depolimerizzazione di composti organici complessi come proteine e carboidrati, abbondanti nella frazione organica della FORSU. Al contrario, con una concentrazione di TS al 30%, si registra la massima produzione di bio-olio, poiché una maggiore disponibilità di composti organici incrementa la conversione in bio-olio. In generale, all'aumentare della percentuale di solidi totali, migliora la resa di bio-olio e residuo solido, mentre la produzione di fase acquosa e gas varia. La minore presenza di acqua, infatti, destabilizza gli intermedi di reazione in fase acquosa, facilitando la loro conversione in composti oleosi e aumentando le rese massiche ed elementari (carbonio e azoto). L'incremento della produzione di olio osservato in condizioni di maggior contenuto di solidi si spiega proprio con la minore formazione di composti acquosi, pur comportando una maggiore quantità di residuo solido (22.4 kg/h per TS al 5% e 28.7 kg/h per TS al 30%).

Per valutare correttamente l'efficacia del processo, è fondamentale esaminare la composizione del bio-olio ottenuto. Si osserva che all'aumentare del contenuto di sostanza secca, vi è un incremento della percentuale di carbonio, accompagnato però da un aumento di eteroatomi come azoto e ossigeno. Questi ultimi sono responsabili di una riduzione del potere calorifico del bio-olio, limitandone così il potenziale energetico. Di conseguenza, il bio-olio richiede trattamenti di raffinazione successivi per migliorarne l'efficienza nella combustione, ottenendo caratteristiche chimico-fisiche più simili a quelle del diesel convenzionale.

Un ulteriore prodotto di interesse energetico è il biochar, sebbene il suo elevato contenuto di ceneri determini un potere calorifico inferiore rispetto al bio-olio (4.2 MJ/kg contro i 31.1 MJ/kg del bio-olio). Di conseguenza, il biochar risulta meno adatto all'uso come combustibile diretto, ma può essere valorizzato in altre applicazioni. Tra queste, si annovera l'uso come adsorbente per metalli pesanti, catalizzatore per la produzione di biogas e adsorbente per coloranti. Inoltre, grazie all'alto contenuto di minerali, il biochar potrebbe essere impiegato come fertilizzante, offrendo una valida opzione per il recupero di risorse nel contesto dell'economia circolare.

La fase acquosa prodotta durante la liquefazione idrotermale (HTL) rappresenta un sottoprodotto di particolare interesse, caratterizzato da un elevato contenuto di composti aromatici ricchi di azoto. Sebbene sia spesso considerata uno scarto che potrebbe limitare la scalabilità del processo HTL, essa presenta un potenziale significativo come fonte di nutrienti ed energia. Con il crescente interesse verso l'HTL per la produzione di combustibili rinnovabili, risulta fondamentale approfondire lo studio della fase acquosa, sia per quanto riguarda la sua composizione chimica sia il suo potenziale energetico. Tale fase può essere valorizzata attraverso processi come la fermentazione anaerobica, la gassificazione, il riciclo termochimico e la coltivazione di biomassa, offrendo opportunità concrete di integrazione nel ciclo produttivo.

L'analisi energetica condotta ha rivelato che un digestato con un contenuto più elevato di solidi totali (TS) e, di conseguenza, una minore quantità di acqua è più sostenibile da trattare. Infatti, l'indice di sostenibilità energetica (ESI) aumenta con l'incremento della percentuale di TS, passando da un valore di 3 con TS al 5% a un valore di 7 con TS al 30%. Questo fenomeno è attribuibile al fatto che, all'aumentare dei solidi totali, si ottiene una resa maggiore nei prodotti finali, generando così più energia. Inoltre, si osserva una diminuzione dell'energia diretta necessaria, poiché il principale contributo all'energia diretta deriva dall'energia termica; con un contenuto più alto di solidi, è richiesta meno energia per riscaldare l'acqua.

In conclusione, l'integrazione del DA con HTL offre grandi promesse nell'affrontare le sfide della gestione dei rifiuti, della sostenibilità energetica e del recupero delle risorse. In prospettiva, la ricerca futura dovrebbe concentrarsi sull'implementazione di valutazioni complete del ciclo di vita e analisi tecnico-economiche relative a questi sistemi integrati. Questo metodo permetterà di effettuare una valutazione sistematica della loro fattibilità e degli effetti ambientali. Le ripercussioni di queste analisi superano il semplice ambito della gestione dei rifiuti, potendo contribuire a una riduzione dell'impronta di carbonio e alla promozione di pratiche sostenibili. I risultati di tali studi potrebbero avere un impatto significativo sulle decisioni politiche e sui processi industriali nel lungo periodo.

5 BIBLOGRAFIA

3VTECH. (s.d.). *REACTORS AND AGITATION UNITS*.

Akhtar, A., Krepl, V., & Ivanova, T. (2018). A Combined Overview of Combustion, Pyrolysis, and Gasification of Biomass. *Energy & Fuels*, 32(7), 7294–7318. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.8b01678>

Aleksandra Chuda, K. Z., & Ziemiński, K. (2021). Digestate mechanical separation in industrial conditions: Efficiency profiles and fertilising potential. *Waste Management*, 128, 167–178. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2021.04.049>

Al-Muntaser, A. A., Varfolomeev, M. A., Suwaid, M. A., Yuan, C., Chemodanov, A. E., Feoktistov, D. A., Rakhmatullin, I. Z., Abbas, M., Domínguez-Álvarez, E., Akhmadiyarov, A. A., Klochkov, V. V., & Amerkhanov, M. I. (2020). Hydrothermal upgrading of heavy oil in the presence of water at sub-critical, near-critical and supercritical conditions. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 184, 106592. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2019.106592>

Anastasakis, K., & Ross, A. (2015). Hydrothermal liquefaction of four brown macro-algae commonly found on the UK coasts: An energetic analysis of the process and comparison with bio-chemical conversion methods. *Fuel*, 139, 546–553. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.09.006>

Appels, L., Baeyens, J., Degrève, J., & Dewil, R. (2008). Principles and potential of the anaerobic digestion of waste-activated sludge. *Progress in Energy and Combustion Science*, 34(6), 755–781. <https://doi.org/10.1016/j.pecc.2008.06.002>

Aspen Plus Dynamics | Chemical Processes Solution | AspenTech. (s.d.). Recuperato 27 settembre 2024, da <https://www.aspentech.com/en/products/engineering/aspen-plus-dynamics>

Banks, C. J., Chesshire, M., Heaven, S., & Arnold, R. (2011). Anaerobic digestion of source-segregated domestic food waste: Performance assessment by mass and energy balance. *Bioresource Technology*, 102(2), 612–620. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.08.005>

Bell, G. R. A. (2013). *Analysis and Development of a Decanter Centrifuge: Power consumption analysis, development of a composite bowl, and feed accelerator analysis*. <http://hdl.handle.net/10092/8678>

Browne, J. D., Allen, E., & Murphy, J. D. (2013). Improving hydrolysis of food waste in a leach bed reactor. *Waste Management*, 33(11), 2470–2477. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2013.06.025>

Canabarro, N., Soares, J. F., Anchieta, C. G., Kelling, C. S., & Mazutti, M. A. (2013). Thermochemical processes for biofuels production from biomass. *Sustainable Chemical Processes*, 1(1), 22. <https://doi.org/10.1186/2043-7129-1-22>

Chejne Janna, F., Garcia-Perez, M., & Noriega E, M. del P. (2024). *Applications of Biomass-Derived Materials for Bioproducts and Bioenergy*. https://app.knovel.com/web/view/khtml/show.v/rcid:kpABDMBB01/cid:kt013KMPE2/viewerType:khtml/root_slug:applications-biomass/url_slug:applicatio-applications?b-toc-cid:kpABDMBB01&b-toc-root-slug=applications-biomass&b-toc-title=Applications%20of%20Biomass-

Derived%20Materials%20for%20Bioproducts%20and%20Bioenergy&b-toc-url-slug=applicatio-
applications&kpromoter=federation&view=collapsed&zoom=1&page=1

Cheng, S., D'cruz, I., Wang, M., Leitch, M., & Xu, C. (2010). Highly Efficient Liquefaction of Woody Biomass in Hot-Compressed Alcohol–Water Co-solvents†. *Energy & Fuels - ENERG FUEL*, 24. <https://doi.org/10.1021/ef901218w>

Climenhaga, M. A., & Banks, C. J. (2008). *Anaerobic digestion of catering wastes: Effect of micronutrients and retention time*. <https://iwaponline.com/wst/article-abstract/57/5/687/14064/Anaerobic-digestion-of-catering-wastes-effect-of?redirectedFrom=fulltext>

Cunha, L. R., Medeiros, D. L., Moreira, Í. T. A., & Lobato, A. K. de C. L. (2024). Hydrothermal liquefaction of microalgae biomass cultivated in varied nutrient regimes and species: The energy demand and carbon footprint. *Biomass and Bioenergy*, 182, 107062. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2024.107062>

De Baere, L., & Mattheeuws, M. (2013). *Anaerobic digestion of the organic fraction of municipal solid waste in Europe—Status, experience and prospects*. https://www.researchgate.net/publication/284229577_Anaerobic_digestion_of_the_organic_fraction_of_municipal_solid_waste_in_Europe_-_Status_experience_and_prospects

Demirbas, A. (2007). Combustion of Biomass. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 29(6), 549–561. <https://doi.org/10.1080/009083190957694>

Deublein, D., & Steinhauser, A. (2011). *Biogas from Waste and Renewable Resources*. <https://doi.org/10.1002/9783527632794>

Di Ciaula, A., Gentilini, P., Laghi, F., Tamino, G., Mocci, M., & Migaletto, V. (2015). IL TRATTAMENTO DELLA FRAZIONE ORGANICA DEI RIFIUTI URBANI (FORSU). *ISDE Italia*. <https://www.isde.it/cosa-facciamo/pubblicazioni-scientifiche/>

Díaz-Vázquez, L. M., Rojas-Pérez, A., Fuentes-Caraballo, M., Robles, I. V., Jena, U., & Das, K. C. (2015). Demineralization of Sargassum spp. Macroalgae Biomass: Selective Hydrothermal Liquefaction Process for Bio-Oil Production. *Frontiers in Energy Research*, 3. <https://doi.org/10.3389/fenrg.2015.00006>

Directive - 2018/2001 - EN - EUR-Lex. Recuperato 9 settembre 2024, da <https://eur-lex.europa.eu/eli/dir/2018/2001/oj>

Direttiva - 2008/98 - EN - EUR-Lex. Recuperato 27 settembre 2024, da <https://eur-lex.europa.eu/eli/dir/2008/98/oj/ita>

EBA Biomethane & Biogas Report 2015 published! | European Biogas Association. (s.d.). Recuperato 21 agosto 2024, da <https://www.europeanbiogas.eu/biogasreport2015/>

Eboibi, B. E., Lewis, D. M., Ashman, P. J., & Chinnasamy, S. (2015). Integrating anaerobic digestion and hydrothermal liquefaction for renewable energy production: An experimental investigation. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 34(6), 1662–1673. <https://doi.org/10.1002/ep.12172>

EUBCE 2018. (s.d.). Recuperato 2 settembre 2024, da http://www.etaflorence.it/newsletter_templates/16th_HTML_Newsletter_2018.html

Fan, Y., Hornung, U., & Dahmen, N. (2022). Hydrothermal liquefaction of sewage sludge for biofuel application: A review on fundamentals, current challenges and strategies. *Biomass and Bioenergy*, 165, 106570. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2022.106570>

Flávio, A. R. M. (2020). *Organic Waste in Selected Location in Norway and Portugal—Handling and Treatment*. <https://repositorio-aberto.up.pt/handle/10216/128349>

Frigon, J.-C., & Guiot, S. R. (2010). Biomethane production from starch and lignocellulosic crops: A comparative review. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 4(4), 447–458. <https://doi.org/10.1002/bbb.229>

Gerardi, M. (2003). *Nitrification and Denitrification in the Activated Sludge Process / M.H. Garardi*. <https://doi.org/10.1002/0471216682.ch1>

Gollakota, A. R. K., Kishore, N., & Gu, S. (2018). A review on hydrothermal liquefaction of biomass. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 81, 1378–1392. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.178>

Gómez-Camacho, C. E., Pirone, R., & Ruggeri, B. (2021). Is the Anaerobic Digestion (AD) sustainable from the energy point of view? *Energy Conversion and Management*, 231, 113857. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2021.113857>

Guilayn, F., Jimenez, J., Martel, J.-L., Rouez, M., Crest, M., & Patureau, D. (2019). First fertilizing-value typology of digestates: A decision-making tool for regulation. *Waste Management*, 86. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.01.032>

Hao, B., Xu, D., Jiang, G., Sabri, T. A., Jing, Z., & Guo, Y. (2021). Chemical reactions in the hydrothermal liquefaction of biomass and in the catalytic hydrogenation upgrading of biocrude. *Green Chemistry*, 23(4), 1562–1583. <https://doi.org/10.1039/D0GC02893B>

International Energy Agency (IEA). (2019). *World Energy Outlook 2019* (World Energy Outlook). <https://www.iea.org/reports/world-energy-outlook-2019>

Jindal, M. K., & Jha, M. K. (2016). Hydrothermal liquefaction of wood: A critical review. *Reviews in Chemical Engineering*, 32(4). <https://doi.org/10.1515/revce-2015-0055>

K. G. Gebremedhin, B. Wu, C. Gooch, P. Wright, & S. Inglis. (2005). HEAT TRANSFER MODEL FOR PLUG-FLOW ANAEROBIC DIGESTERS. *Transactions of the ASAE*, 48(2), 777–785. <https://doi.org/10.13031/2013.18320>

Kirubakaran, V., Sivaramakrishnan, V., Nalini, R., Sekar, T., Premalatha, M., & Subramanian, P. (2009). A review on gasification of biomass. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 13(1), 179–186. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2007.07.001>

Klüpfel, C., Herklotz, B., & Biller, P. (2023a). Influence of processing conditions and biochemical composition on the hydrothermal liquefaction of digested urban and agricultural wastes. *Fuel*, 352, 129016. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.129016>

- Klöpffel, C., Herklotz, B., & Biller, P. (2023b). Influence of processing conditions and biochemical composition on the hydrothermal liquefaction of digested urban and agricultural wastes. *Fuel*, 352, 129016. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.129016>
- Knežević, D., van Swaaij, W. P. M., & Kersten, S. R. A. (2009). Hydrothermal Conversion of Biomass: I, Glucose Conversion in Hot Compressed Water. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48(10), 4731–4743. <https://doi.org/10.1021/ie801387v>
- Kruse, A. (2008). Supercritical water gasification. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 2(5), 415–437. <https://doi.org/10.1002/bbb.93>
- Lachos Perez, D., Prado, J., Torres Mayanga, P., Forster-Carneiro, T., & Meireles, M. A. (2015). Supercritical Water Gasification of Biomass for Hydrogen Production: Variable of the Process. *Food and Public Health*, 6, 92–101. <https://doi.org/10.5923/j.fph.20150503.05>
- Laiq Ur Rehman, M., Iqbal, A., Chang, C., Li, W., & Ju, M. (2019). Anaerobic Digestion. *Water Environment Research*, 91. <https://doi.org/10.1002/wer.1219>
- Landi, D. (2024). *Ottimizzazione del processo di liquefazione idrotermale del digestato derivante da digestione anaerobica = Optimization of the hydrothermal liquefaction process of digestate derived from anaerobic digestion* [Laurea, Politecnico di Torino]. <https://webthesis.biblio.polito.it/31497/>
- Leng, L., Yuan, X., Huang, H., Shao, J., Wang, H., Chen, X., & Zeng, G. (2015). Bio-char derived from sewage sludge by liquefaction: Characterization and application for dye adsorption. *Applied Surface Science*, 346, 223–231. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.04.014>
- Li, H., Wang, M., Wang, X., Zhang, Y., Lu, H., Duan, N., Li, B., Zhang, D., Dong, T., & Liu, Z. (2018). Biogas liquid digestate grown *Chlorella* sp. For biocrude oil production via hydrothermal liquefaction. *Science of The Total Environment*, 635, 70–77. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.03.354>
- Liu, Z., & Zhang, F.-S. (2011). Removal of copper (II) and phenol from aqueous solution using porous carbons derived from hydrothermal chars. *Desalination*, 267, 101–106. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.09.013>
- Madsen, R. B., Christensen, P. S., Houlberg, K., Lappa, E., Mørup, A. J., Klemmer, M., Olsen, E. M., Jensen, M. M., Becker, J., Iversen, B. B., & Glasius, M. (2015). Analysis of organic gas phase compounds formed by hydrothermal liquefaction of Dried Distillers Grains with Solubles. *Bioresource Technology*, 192, 826–830. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.05.095>
- Mao, C. (2015). *Review on research achievements of biogas from anaerobic digestion*.
- Markphan, W., Mamimin, C., Sukson, W., Prasertsan, P., & O-Thong, S. (2020). Comparative assessment of single-stage and two-stage anaerobic digestion for biogas production from high moisture municipal solid waste. *PeerJ*, 8, e9693. <https://doi.org/10.7717/peerj.9693>
- Meegoda, J. N., Li, B., Patel, K., & Wang, L. B. (2018). A Review of the Processes, Parameters, and Optimization of Anaerobic Digestion. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 15(10), 2224. <https://doi.org/10.3390/ijerph15102224>

Mirmohamadsadeghi, S., Karimi, K., Tabatabaei, M., & Aghbashlo, M. (2019). Biogas production from food wastes: A review on recent developments and future perspectives. *Bioresource Technology Reports*, 7(100202). <https://doi.org/10.1016/j.biteb.2019.100202>

Monarca, I. D. (s.d.). *ANALISI E PIANO ENERGETICO DI UNA AZIENDA AGRICOLA PER LA FATTIBILITÀ DI UN IMPIANTO DI DIGESTIONE ANAEROBICA*.

Naaz, F., Samuchiwal, S., Dalvi, V., Bhattacharya, A., Kishore Pant, K., & Malik, A. (2023). Hydrothermal liquefaction could be a sustainable approach for valorization of wastewater grown algal biomass into cleaner fuel. *Energy Conversion and Management*, 283, 116887. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2023.116887>

Nanda, S., Pattnaik, F., Borugadda, V. B., Dalai, A. K., Kozinski, J. A., & Naik, S. (2021). Catalytic and Noncatalytic Upgrading of Bio-Oil to Synthetic Fuels: An Introductory Review. In *Catalytic and Noncatalytic Upgrading of Oils* (Vol. 1379, pp. 1–28). American Chemical Society. <https://doi.org/10.1021/bk-2021-1379.ch001>

Neeraj, & Yadav, S. (2024). Chapter 1 - Microalgal biofuels: From biomass to bioenergy. In J. Sangeetha & D. Thangadurai (A c. Di), *Microalgal Biomass for Bioenergy Applications* (pp. 3–22). Woodhead Publishing. <https://doi.org/10.1016/B978-0-443-13927-7.00001-3>

Neri, A., Bernardi, B., Zimbalatti, G., & Benalia, S. (2023). An Overview of Anaerobic Digestion of Agricultural By-Products and Food Waste for Biomethane Production. *Energies*, 16(19), Articolo 19. <https://doi.org/10.3390/en16196851>

Nowak, M., & Czekala, W. (2024). Sustainable Use of Digestate from Biogas Plants: Separation of Raw Digestate and Liquid Fraction Processing. *Sustainability*, 16(13), Articolo 13. <https://doi.org/10.3390/su16135461>

Okoro, O., & Sun, Z. (2021). The characterisation of biochar and biocrude products of the hydrothermal liquefaction of raw digestate biomass. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 11. <https://doi.org/10.1007/s13399-020-00672-7>

Parsa, M., Nourani, M., Baghdadi, M., Hosseinzadeh, M., & Pejman, M. (2019). Biochars derived from marine macroalgae as a mesoporous by-product of hydrothermal liquefaction process: Characterization and application in wastewater treatment. *Journal of Water Process Engineering*, 32, 100942. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2019.100942>

Ponnusamy, V. K., Nagappan, S., Bhosale, R. R., Lay, C.-H., Duc Nguyen, D., Pugazhendhi, A., Chang, S. W., & Kumar, G. (2020). Review on sustainable production of biochar through hydrothermal liquefaction: Physico-chemical properties and applications. *Bioresource Technology*, 310, 123414. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.123414>

Posmanik, R., Labatut, R. A., Kim, A. H., Usack, J. G., Tester, J. W., & Angenent, L. T. (2017). Coupling hydrothermal liquefaction and anaerobic digestion for energy valorization from model biomass feedstocks. *Bioresource Technology*, 233, 134–143. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.02.095>

Pramanik, S. K., Suja, F. B., Zain, S. M., & Pramanik, B. K. (2019). The anaerobic digestion process of biogas production from food waste: Prospects and constraints. *Bioresource Technology Reports*, 8, 100310. <https://doi.org/10.1016/j.biteb.2019.100310>

Quispe-Arpasi, D., Souza, R. de, Stablein, M., Liu, Z., Duan, N., Lu, H., Zhang, Y., Oliveira, A. L. de, Ribeiro, R., & Tommaso, G. (2018). Anaerobic and photocatalytic treatments of post-hydrothermal liquefaction wastewater using H₂O₂. *Bioresource Technology Reports*, 3, 247–255. <https://doi.org/10.1016/j.biteb.2018.08.003>

Rahman, Md. M., Lee, Y. S., Tamiri, F. M., & Hong, M. G. J. (2018). Anaerobic Digestion of Food Waste. In N. Horan, A. Z. Yaser, & N. Wid (A c. Di), *Anaerobic Digestion Processes: Applications and Effluent Treatment* (pp. 105–122). Springer. https://doi.org/10.1007/978-981-10-8129-3_7

Rico, C., Rico, J., Muñoz, N., Gómez, B., & Monzón, I. (2011). Effect of mixing on biogas production during mesophilic anaerobic digestion of screened dairy manure in pilot plant. *Engineering in Life Sciences*, 11, 476–481. <https://doi.org/10.1002/elsc.201100010>

Rizza, A. (2020). *Ottimizzazione del processo di digestione anaerobica da FORSU: l'effetto dei pretrattamenti e dell'origine dell'inoculo*.

Rocamora, I., Wagland, S. T., Villa, R., Simpson, E. W., Fernández, O., & Bajón-Fernández, Y. (2020). Dry anaerobic digestion of organic waste: A review of operational parameters and their impact on process performance. *Bioresource Technology*, 299, 122681. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.122681>

Schwarz, N. (2012). *SELECTING THE RIGHT CENTRIFUGE – THE JARGON DEMYSTIFIED*.

Silva Thomsen, L. B., Anastasakis, K., & Biller, P. (2024). Hydrothermal liquefaction potential of wastewater treatment sludges: Effect of wastewater treatment plant and sludge nature on products distribution. *Fuel*, 355, 129525. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.129525>

Singh, B., Szamosi, Z., & Siménfalvi, Z. (2019). State of the art on mixing in an anaerobic digester: A review. *Renewable Energy*, 141, 922–936. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.04.072>

Singh, R., Balagurumurthy, B., Prakash, A., & Bhaskar, T. (2015). Catalytic hydrothermal liquefaction of water hyacinth. *Bioresource Technology*, 178, 157–165. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.08.119>

Speight, J. G. (1999). *The Chemistry and Technology of Petroleum* (3^a ed.). CRC Press. <https://doi.org/10.1201/9780824742119>

Taghipour, A., Ramirez, J. A., Brown, R. J., & Rainey, T. J. (2019). A review of fractional distillation to improve hydrothermal liquefaction biocrude characteristics; future outlook and prospects. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 115, 109355. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.109355>

Tagliaferro, M. (2021). *Valutazione tecnica dei processi di liquefazione idrotermale e gassificazione supercritica per la valorizzazione di biomasse = Technical evaluation of hydrothermal liquefaction and supercritical gasification processes for biomass enhancement* [Laurea, Politecnico di Torino]. <https://webthesis.biblio.polito.it/20745/>

Tatla, H. K., Ismail, S., Khan, M. A., Dhar, B. R., & Gupta, R. (2024). Coupling hydrothermal liquefaction and anaerobic digestion for waste biomass valorization: A review in context of circular economy. *Chemosphere*, *361*, 142419. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2024.142419>

Tekin, K., Karagöz, S., & Bektaş, S. (2014). A review of hydrothermal biomass processing. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *40*, 673–687. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.07.216>

Teleszewski, T., & Zukowski, M. (2018). Analysis of Heat Loss of a Biogas Anaerobic Digester in Weather Conditions in Poland. *Journal of Ecological Engineering*, *19*, 242–250. <https://doi.org/10.12911/22998993/89660>

Tito, E., Marcolongo, C. A., Pipitone, G., Monteverde, A. H. A., Bensaid, S., & Pirone, R. (2024). Understanding the effect of heating rate on hydrothermal liquefaction: A comprehensive investigation from model compounds to a real food waste. *Bioresource Technology*, *396*, 130446. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2024.130446>

Torri, C., Kiwan, A., Cavallo, M., Pascalicchio, P., Fabbri, D., Vassura, I., Rombolà, A., Chiaberge, S., Carbone, R., Paglino, R., & Miglio, R. (2021). Biological treatment of Hydrothermal Liquefaction (HTL) wastewater: Analytical evaluation of continuous process streams. *Journal of Water Process Engineering*, *40*, 101798. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101798>

Tyagi, V. K., Aboudi, K., & Eskicioglu, C. (2022). *Anaerobic Digestate Management*. IWA Publishing. <http://ebookcentral.proquest.com/lib/polito-ebooks/detail.action?docID=7048939>

Vassilev, S. V., Vassileva, C. G., & Vassilev, V. S. (2015). Advantages and disadvantages of composition and properties of biomass in comparison with coal: An overview. *Fuel*, *158*, 330–350. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.05.050>

Watson, J., Wang, T., Si, B., Chen, W.-T., Aierzhati, A., & Zhang, Y. (2020). Valorization of hydrothermal liquefaction aqueous phase: Pathways towards commercial viability. *Progress in Energy and Combustion Science*, *77*, 100819. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2019.100819>

Wei, Y., Xu, D., Xu, M., Zheng, P., Fan, L., Leng, L., & Kapusta, K. (2024). Hydrothermal liquefaction of municipal sludge and its products applications. *Science of The Total Environment*, *908*, 168177. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.168177>

World Biogas Association | Making biogas happen. (2021). World Biogas Association (WBA). <https://www.worldbiogasassociation.org/>

Xue, Y., Chen, H., Zhao, W., Yang, C., Ma, P., & Han, S. (2016). A review on the operating conditions of producing bio-oil from hydrothermal liquefaction of biomass. *International Journal of Energy Research*, *40*, n/a-n/a. <https://doi.org/10.1002/er.3473>

Yaashikaa, P. R., Kumar, P. S., Saravanan, A., Varjani, S., & Ramamurthy, R. (2020). Bioconversion of municipal solid waste into bio-based products: A review on valorisation and sustainable approach for circular bioeconomy. *Science of The Total Environment*, *748*, 141312. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.141312>

Zamri, M. F. M. A., Hasmady, S., Akhiar, A., Ideris, F., Shamsuddin, A. H., Mofijur, M., Fattah, I. M. R., & Mahlia, T. M. I. (2021). A comprehensive review on anaerobic digestion of organic fraction of municipal solid waste. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *137*, 110637. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.110637>

Zappulla, O. (2021). *Liquefazione idrotermale di biomasse di scarto: Influenza delle condizioni operative e della natura dell'alimentazione = Hydrothermal liquefaction of waste biomass: influence of operating conditions and type of feeding* [Laurea, Politecnico di Torino]. <https://webthesis.biblio.polito.it/17319/>

Zhang, L., Loh, K.-C., & Zhang, J. (2019). Enhanced biogas production from anaerobic digestion of solid organic wastes: Current status and prospects. *Bioresource Technology Reports*, *5*, 280–296. <https://doi.org/10.1016/j.biteb.2018.07.005>

Zhang, Y., Banks, C. J., & Heaven, S. (2012). Anaerobic digestion of two biodegradable municipal waste streams. *Journal of Environmental Management*, *104*, 166–174. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2012.03.043>