

POLITECNICO DI TORINO

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

TESI DI LAUREA MAGISTRALE

EFFETTO DEI PRETRATTAMENTI SULLA DIGESTIONE ANAEROBICA DEI FANGHI DI SUPERO



Relatori:

Prof.ssa Barbara Ruffino

Prof.ssa Maria Chiara Zanetti

Candidato:

Tiziana Cotroneo

Correlatore:

Ing. Giuseppe Campo

Ottobre 2018

Indice

Introduzione.....	7
CAPITOLO 1 - Impianto di depurazione acque reflue SMAT: provenienza dei fanghi studiati	9
1.1 Informazioni funzionalità impianto	9
1.2 Linea acque.....	12
1.2.1 Pretrattamenti	13
1.2.2 Sedimentazione primaria	14
1.2.3 Trattamento biologico	14
1.2.4 Trattamenti terziari	16
1.3 La linea fanghi.....	16
1.3.1 Addensamento del fango	17
1.3.3 Stabilizzazione anaerobica del fango	18
1.3.4 Operazioni di condizionamento e disidratazione del fango	19
1.4 Centrale recupero energetico e trattamento dell'aria esausta	21
CAPITOLO 2 - Caratterizzazione chimico, fisica e biologica dei fanghi.....	23
2.1 Proprietà fisiche dei fanghi.....	24
2.1.1 Tasso di umidità	24
2.1.2 Peso specifico	24
2.1.3 Caratteristiche dimensionali relative alle particelle di fanghi	24
2.1.4 Aspetto reologico dei fanghi	25
2.2 Caratteristiche chimiche	25
2.2.1 pH ed alcalinità.....	25
2.2.2 Composizione chimica dei fanghi	25
2.3 Caratteristiche biologiche – sostanze polimeriche extra-cellulari (EPS)	26
CAPITOLO 3-La digestione anaerobica	28
3.1 Schematizzazione del processo di digestione anaerobica	28
3.2 Cinetiche microbiologiche di reazione.....	32
3.2.1 Cinetica di reazione coinvolte nel metabolismo anaerobico	33
3.4 Parametri di stabilità relativi al processo anaerobico	35
3.4.1 Temperatura.....	35
3.4.2 Influenza del pH	36
3.4.3 Presenza di sostanze inibenti	37

3.4.4 Presenza di micro-nutrienti	38
3.4.5 Influenza del potenziale redox.....	38
3.5 Parametri impiantistici	38
3.5.1 Caratterizzazione del substrato: parametri	38
3.5.2 Progettazione e monitoraggio del processo di digestione anaerobica: parametri	39
3.6 Produzione di biogas	41
3.7 Conformazioni impiantistiche dei reattori anaerobici	45
3.7.1 Reattore a basso carico monostadio	46
3.7.2 Reattore ad alto carico	47
3.7.3 Reattori ad alto carico bi-stadio.....	48
3.7.4 Processi in discontinuo (Batch).....	49
3.7.5 Processi in continuo.....	49
CAPITOLO 4 - Modalità di pretrattamenti alla digestione anaerobica: stato dell'arte	51
4.1 Pretrattamento meccanico	52
4.1.1 Trattamenti ad ultrasuoni.....	53
4.1.2 Trattamento meccanico mediante omogeneizzazione ad alta pressione	53
4.1.3 Trattamento meccanico mediante collisione su piastra	54
4.1.4 Trattamento meccanico mediante macinazione con mulini a sfera.....	55
4.2 Pretrattamenti di natura biologica	55
4.3 Pretrattamenti termici	56
4.3.1 Pretrattamenti termici condotti a temperature superiori ai 100 °C.....	57
4.3.2 Pretrattamenti termici condotti a temperature inferiori ai 100 °C.....	59
4.4 Pretrattamenti di natura chimica.....	63
4.4.1 Ozonizzazione	64
4.4.2 Trattamento chimico Fenton	65
4.4.3 Pretrattamento acido e alcalino	65
CAPITOLO 5 - Analisi sperimentali.....	74
5.1 Pretrattamenti termo-alcalini dei fanghi di supero	74
5.2 Prima fase sperimentale: caratterizzazione del fango di supero.....	76
5.2.1 Determinazione dei solidi totali (ST) e dei solidi volatili (SV)	77
5.2.3 Analisi dell'acidità e alcalinità del campione: determinazione del FOS/TAC..	78
5.2.4 Determinazione della domanda chimica di ossigeno (COD)	80
5.2.5 Determinazione del Disintegration Rate	81
5.2.6 Analisi condotte sull'azoto ammoniacale: analisi spettrofotometrica all'indofenolo	82

CAPITOLO 6 - Caratterizzazione del fango di supero	84
6.1 Dosaggio impiegato per il pretrattamento termo-alcantino	84
6.2 Risultati ottenuti relativi all'analisi dei Solidi Totali ST e dei Solidi Volatili SV	85
6.3 Risultati ottenuti dall'analisi su acidità e alcalinità del campione	86
6.4 Risultati ottenuti dalle analisi sul pH effettuate sul campione	88
6.5 Risultati ottenuti dalla misurazione del COD e calcolo del DR	89
6.6 Risultati relativi alle analisi condotte sullo ione ammonio (NH_4^+)	94
CAPITOLO 7 - Digestione anaerobica dei fanghi di supero sottoposti a pretrattamento termico ed alcantino	97
7.1 Digestione anaerobica: test in semi-continuo	97
7.1.1 Apparato sperimentale	98
7.2 Campionamento e analisi del digestato	100
7.2.1 Analisi del pH	100
7.2.3 Analisi del FOS/TAC	101
7.2.4 Analisi dei solidi totali e solidi volatili	102
7.2.5 Determinazione della concentrazione dell'azoto ammoniacale	104
7.3 Produzione di biogas dal processo di digestione anaerobica	105
7.3.1 Produzione giornaliera di biogas ottenuta	107
7.3.2 Composizione del biogas	108
7.4 Analisi della produzione specifica ottenuta	110
7.4.1 Stima dell'efficienza di abbattimento della sostanza secca	113
CAPITOLO 8 - Studio dell'inibizione del sistema e aspetti economici relativi al trattamento dell'azoto ammoniacale	118
8.1 Generalità relative al ruolo dell'azoto durante il processo di digestione anaerobica	118
8.2 Meccanismo di inibizione dell'azoto ammoniacale	120
8.2.1 Inibizione del sistema: risultati sperimentali	121
8.3 Bilancio energetico del pretrattamento proposto	123
8.3.1 Calcolo delle perdite di calore	124
8.3.2 Potenza termica necessaria a garantire la temperatura di processo	125
8.3.3 Bilancio termico-economico	126
8.3.4 Pre-ispessimento del fango: risultati ottenuti	132
8.4 Aspetti economici relativi alla rimozione dell'azoto ammoniacale	140
8.4.1 Costo unitario relativo alla rimozione dell'azoto ammoniacale	141
8.4.2 Confronto economico tra il costo relativo alla rimozione di NH_4^+ e i ricavi ottenuti dalla vendita di energia elettrica	142

Conclusioni.....	146
Ringraziamenti	149
Riferimenti.....	150
Appendice 1	156
Appendice 2.....	156
Appendice 3.....	160

Introduzione

Lo schema impiantistico ed i processi coinvolti durante la depurazione delle acque reflue urbane, comportano la generazione di fanghi; sottoprodotti caratterizzati da un elevato carico inquinante, proporzionale alla tipologia e alla qualità del refluo trattato, altamente putrescibili e con percentuali di umidità anche prossime al 99%. I fanghi vengono originati principalmente dai trattamenti di sedimentazione primaria, di natura fisica, e dai trattamenti di sedimentazione secondaria, prevalentemente di natura biologica. Il corretto trattamento, smaltimento nonché la corretta gestione dei fanghi non è di semplice risoluzione, richiede inoltre ingenti sforzi economici, in virtù dell'elevato contenuto d'acqua, della forte instabilità, reattività e putrescibilità di cui si contraddistinguono; basti pensare che le operazioni finalizzate all'ispessimento, alla stabilizzazione e allo smaltimento finale del fango, vanno a rivestire tra il 50% e il 55% della spesa globale di realizzazione e di gestione di un impianto di depurazione delle acque reflue, oltre che essere oggetto di stringenti regolamentazioni nazionali. Sotto un profilo normativo i fanghi ricadono nella categoria di "rifiuti speciali" e vengono disciplinati dalla parte IV del Decreto Legislativo 152/06.

Ad oggi, presso i grandi impianti di depurazione delle acque reflue, la stabilizzazione dei fanghi primari e secondari avviene sfruttando un semplice processo di natura biologica, promosso da popolazioni batteriche di natura anaerobica, che in un ambiente totalmente privo di ossigeno, favoriscono la degradazione della sostanza organica e dunque l'inertizzazione del fango. La stabilizzazione anaerobica del fango viene accompagnata dalla produzione di una miscela gassosa (Biogas), costituita principalmente da metano e anidride carbonica, particolarmente interessante da un punto di vista energetico e dunque economico.

La naturale conformazione delle particelle, di cui normalmente sono costituiti i fanghi secondari, rende difficile la loro degradazione ad opera dei batteri anaerobi, comportando inoltre lunghi periodi di digestione, basse efficienze in termini di abbattimento della sostanza organica e dunque basse produzioni di metano. Si rende, di conseguenza, indispensabile lo studio di nuovi processi finalizzati all'ottimizzazione del processo anaerobico dei fanghi di supero, capaci di incrementare il tasso di rimozione della sostanza secca e massimizzando la potenziale produzione di metano conseguibile, con riduzione della

richiesta energetica complessiva dell'impianto e contenimento dei costi di trattamento e smaltimento dei fanghi.

In tal senso, con la seguente tesi, si è voluto effettuare un focus sull'ottimizzazione del processo di digestione anaerobica, attraverso l'utilizzo di pretrattamenti sui fanghi di supero provenienti dalle operazioni di pre-ispessimento. I pretrattamenti favoriscono la fase di idrolisi, che costituisce la fase limitante del processo anaerobico, incrementando l'attività idrolitica dei batteri; di conseguenza si riscontra un miglioramento nelle cinetiche di degradazione del processo ed un incremento nelle produzioni specifiche di metano.

La presente tesi si è resa possibile grazie al lavoro congiunto tra Politecnico di Torino e SMAT S.p.a. ("Società Metropolitana Acque Torino"), che ha permesso di studiare e analizzare gli effetti dei pretrattamenti sui fanghi di supero, valutando il potenziale incremento della produzione specifica di metano; nel caso specifico, la sperimentazione si è concentrata sui pretrattamenti di tipo termo-alcantino che prevedono l'accoppiamento di un agente chimico (nella presente tesi verrà utilizzata una base forte, quale NaOH) a basse temperature (inferiori ai 100 gradi).

Si è infine proceduto con alcune valutazioni di carattere economico e gestionale relative all'influenza delle elevate concentrazioni di azoto ammoniacale riscontrate nel surnatante, favorite dai pre-trattamenti applicati.

La sperimentazione, i test e tutte le analisi che si sono rese necessarie per lo studio dell'effetto e della reale efficacia dei pretrattamenti sulla produzione specifica di biogas, sono stati effettuati presso il laboratorio di Chimica Ambientale del Politecnico di Torino, in un contesto rivolto verso lo studio di processi innovativi con produzione di energia ad impatto zero.

CAPITOLO 1 - Impianto di depurazione acque reflue SMAT: provenienza dei fanghi studiati

Al fine di chiarire quale sia la reale natura dei fanghi utilizzati durante lo studio, promosso con la presente tesi, sui quali vengono effettuati i trattamenti termo-alcasini, è necessario introdurre delle brevi informazioni in merito alla loro origine. I fanghi di supero impiegati vengono generati presso l'impianto di trattamento delle acque reflue di Castiglione Torinese, gestito dal gruppo SMAT, che fornisce un ottimo esempio di un grande stabilimento all'avanguardia, in cui il refluo viene sottoposto a specifici trattamenti, principalmente di tipo fisico e biologico, allo scopo di minimizzare le concentrazioni di sostanze inquinanti di varia natura, in relazione ai limiti normativi imposti dall'attuale D.Lgs 152/2006 (Testo Unico Ambientale).

Ad oggi il gruppo SMAT è responsabile della gestione delle fonti di approvvigionamento idrico e della sua distribuzione. Si occupa inoltre di gestire la depurazione e il riuso dei reflui di origine urbana; estendendo il loro operato su circa 292 comuni e servendo circa 2 milioni di abitanti.

Secondo i dati SMAT, annualmente vengono trattati e depurati oltre 200 milioni di metri cubi di acque reflue (SMAT G.S., 2015).

1.1 Informazioni funzionalità impianto

L'impiego di tecnologie altamente efficienti, l'utilizzo di processi innovativi ed i costanti investimenti rivolti al mondo dell'energia e della ricerca, uniti ad un forte impegno di carattere gestionale, hanno permesso all'impianto di trattamento delle acque reflue di Castiglione Torinese (Figura 1) di essere attualmente uno degli stabilimenti più all'avanguardia e oggetto di studio in Europa, contraddistinto da innovativi schemi processuali finalizzati al recupero energetico che permettono di abbattere fortemente i costi gestionali e di manutenzione dell'impianto (SMAT G.S., 2015).

Impianti di grandi dimensioni come l'impianto SMAT di Castiglione Torinese, adatti a servire un bacino di utenza anche superiore a 2 milioni di abitanti equivalenti, devono garantire il rispetto dei valori limite, che devono essere conseguiti in relazione alla tipologia di refluo in arrivo. Di seguito vengono messe in evidenza le concentrazioni ammesse alle fognature secondo quanto previsto dall'attuale Testo Unico Ambientale (D. Lgs 152/2006

Parte III), relative ai principali inquinanti presenti nelle acque reflue, ed i corrispondenti valori limite ammessi allo scarico.



Figura 1: Schema generale dell’impianto di Castiglione Torinese – gruppo SMAT (SMAT G.S., 2015)

Tabella 1: Concentrazioni relative ai parametri in ingresso agli impianti di depurazione e limiti ammessi allo scarico in relazione alla destinazione ultima. I valori vengono riportati in mg/L (Bonomo, 2008).

	Concentrazioni		Concentrazioni Limite allo scarico			
	Reflui civili	Reflui industri.	Aree non sensibili	Aree sensibili	Suolo	Riuso
Solidi Sospesi	200 – 400	100 – 250	35	25	25	10
BOD	150 – 300	40 -250	25	20	20	10
COD	250 – 450	100 – 500	125	100	100	50
Azoto totale	25 – 60	-	-	15	15	15
Azoto nitrico	1 – 5	1 – 30	20	-	-	-
Azoto ammoniacale	25 – 60	5 – 15	11	5	5	2
Fosforo totale	3 – 8	0 – 10	10	2	2	2
Tensioattivi	4 – 6	1 – 4	2	0.5	0.5	0.5
E. Coli (UFC/100 mL)	10 ⁶ – 10 ⁸	-	5*10 ³	5*10 ³	5*10 ³	10

Il ciclo di trattamento che coinvolge la depurazione delle acque reflue, è costituito da una complessa sequenza combinata di operazioni che permettono di raggiungere i valori limite previsti dalla vigente normativa (D. Lgs 152/2006 Parte III). Come nel caso della maggior parte degli impianti convenzionali di depurazione delle acque reflue, anche nell'impianto di trattamento di Castiglione Torinese è possibile individuare due sezioni principali:

1. *Linea acque*, finalizzata all'eliminazione o minimizzazione delle concentrazioni di sostanze inquinanti presenti nel refluo;
2. *Linea fanghi*, destinata al trattamento dei fanghi che vengono prodotti durante le operazioni di depurazione nella sezione relativa alla linea acque.

Nel caso specifico, relativo all'impianto di depurazione delle acque reflue di Castiglione Torinese, la portata delle acque nere trattata è pari a 25,625.00 m³/h (SMAT G.S., 2015). Di seguito (Tabella 2) vengono schematizzati i valori relativi ai principali parametri caratteristici del refluo trattato presso lo stabilimento in questione.

Tabella 2: Concentrazioni relative ai parametri in ingresso all'impianto di castiglione Torinese (SMAT G.S., 2015)

	Unità di Misura	Valore
SST (valore medio)	mg/L	200
SST (valore massimo)	mg/L	980
BOD5 (valore medio)	mg/L	200
BOD5 (valore massimo)	mg/L	500
COD(valore medio)	mg/L	374
COD (valore massimo)	mg/L	940
NH4 (valore medio)	mg/L	26
NH4 (valore massimo)	mg/L	44
Fosforo tot. Medio	mg/L	4.4
Fosforo tot. Massimo	mg/L	7.8
Portata media giorno	m ³ /d	615,000
Portata media ora	m ³ /h	25,625
Portata oraria diurna	m ³ /h	32,000
Portata massima oraria	m ³ /h	48,000

Il refluo trattato dovrà rispettare i valori prescritti dalla Normativa di riferimento. Le concentrazioni medie in uscita dall'impianto vengono mostrate di seguito (Tabella 3); la

destinazione finale del refluo trattato può avvenire presso un corpo idrico ricettore (nel nostro caso il fiume Po), oppure possono essere destinate al riutilizzo per fini industriali.

Tabella 3: Concentrazioni relative ai parametri in uscita all'impianto di Castiglione Torinese (SMAT G.S., 2015)

	Unità di Misura	Valore
SST (valore medio)	mg/L	8
SST (valore massimo)	mg/L	30
BOD5 (valore medio)	mg/L	5
BOD5 (valore massimo)	mg/L	24
COD(valore medio)	mg/L	26
COD (valore massimo)	mg/L	81
NH4 (valore medio)	mg/L	3
NH4 (valore massimo)	mg/L	10
Fosforo tot. Medio	mg/L	1.2
Fosforo tot. Massimo	mg/L	2.7

Tabella 4: Inquinamento dai fiumi, i dati vengono espressi su base annuale (SMAT G.S., 2015)

Parametro	Unità di Misura	Valore
Portata trattata	m ³ /anno	200,000,000
Residuo Grigliato estratto	kg/anno	1,600,000
Oli e grassi rimossi	m ³ /anno	5
Sedimento rimosso	m ³ /anno	1,200,000
Inquinamento organico rimosso	kg/anno	33,000,000
Detersivi eliminati	kg/anno	1,700,000
Azoto ammoniacale ossidato	kg/anno	4,700,000
Fosforo tot. Rimosso	kg/anno	700
Metalli pesanti rimossi	kg/anno	60
Fanghi smaltiti	kg/anno	30,000,000

1.2 Linea acque

In corrispondenza della linea acque vengono convogliate le acque reflue provenienti dagli scarichi di origine sia civile che industriale. Come già accennato, i trattamenti coinvolti nella linea acque permettono di eliminare o ridurre al minimo, la presenza di sostanze inquinanti presenti nel refluo sotto forma solida o disciolta. I vari step che si alternano lungo la linea

acque favoriscono la formazione di fanghi, che risultano essere altamente putrescibili e caratterizzati da tassi di umidità dell'ordine del 99%. La linea acque viene convenzionalmente distinta in quattro sezioni principali, che esplicano la loro funzione principalmente sulla base di principi fisici e biologici; di seguito se ne fornisce una breve descrizione.

- pre-trattamenti,
- trattamento primario (di natura meccanica),
- trattamento secondario (di natura biologica),
- trattamento terziario.

1.2.1 Pretrattamenti

I pretrattamenti costituiscono le operazioni unitarie preliminari, principalmente di natura fisica, poste a monte dell'impianto, finalizzate alla rimozione di sostanze o materiali grossolani che potrebbero alterare il normale funzionamento e la corretta gestione delle principali unità di trattamento dell'impianto di depurazione, per cui svolgono sostanzialmente una funzione protettiva. I solidi più grossolani vengono rimossi grazie all'installazione di una griglia, la cui tipologia dipende dalla spaziatura delle barre; convenzionalmente vengono classificate in grossolane (5-10 cm), medie (2-5 cm) o finissime (1-10 mm). Generalmente il materiale grossolano recuperato viene inviato a termovalorizzatore o destinato a smaltimento in discarica.

Alla fase di grigliatura segue una fase di dissabbiatura, finalizzata alla rimozione delle frazioni inerti di dimensioni più ridotte (principalmente particelle fine caratterizzate da un peso specifico $\gamma > 2,500 \text{ kg/m}^3$), per evitare problematiche connesse al deterioramento dei macchinari dell'impianto (ad esempio miscelatori o pompe) o problemi legati all'accumulo di solidi pesanti inerti in corrispondenza delle condotte o dei sedimentatori; le sabbie recuperate vengono generalmente destinate a riutilizzo.

La fase di dissabbiatura, viene accoppiata ad un'operazione di disoleatura, che ha la funzione di eliminare oli e grassi (di origine sia industriale che domestica), che causano principalmente problemi connessi alla deossigenazione del corpo idrico; gli oli rimossi vengono trattati come reflui extra-fognari.

1.2.2 Sedimentazione primaria

La sedimentazione primaria è finalizzata alla decantazione di particelle solide più facilmente sedimentabili, che non sono state rimosse nelle precedenti unità di grigliatura e dissabbiatura. In questa unità vengono impiegati semplici principi fisici, che sfruttano la forza di gravità che agisce sui solidi sospesi sedimentabili, con una conseguente richiesta energetica minima. Il comportato di sedimentazione primaria riduce la presenza di sostanza organica (ovvero del BOD) con percentuali dell'ordine del 25-30% (Bonomo L., 2008), mentre per i solidi sospesi presenta un'efficienza di rimozione dell'ordine del 50-70% (Metcalf & Eddy, 2006). Il processo di sedimentazione primaria comporta la formazione di fango primario, che verrà immesso nella linea fanghi.



Figura 2: schematizzazione linea trattamenti primari

1.2.3 Trattamento biologico

Il trattamento biologico è finalizzato alla rimozione dei costituenti biodegradabili solubili e particolati grazie all'azione degradativa di colonie microbiche eterotrofe (sfruttano la sostanza organica come approvvigionamento di carbonio) che vengono mantenute in sospensione grazie alla presenza di unità di miscelazione. Gli inquinanti biodegradabili vengono utilizzati come alimento dalle popolazioni batteriche coinvolte per esplicare le proprie reazioni di sintesi cellulare con conseguente produzione di nuova biomassa. L'unità di trattamento biologico viene mantenuta in condizioni aerobiche (dunque con una concentrazione di ossigeno disciolta positiva) in relazione alle elevate esigenze depurative richieste dal trattamento.

La sedimentazione secondaria permette di raggiungere un'efficienza di abbattimento della sostanza organica (BOD) pari al 85-90% (Bonomo L., 2008).

La sedimentazione secondaria, comporta la produzione di fango di supero (conosciuto anche come secondario o biologico) che viene mantenuto in condizioni di continuo ricircolo, al fine di mantenere una concentrazione di biomassa costante all'interno dell'unità biologica. Nel caso specifico, relativo all'impianto di Castiglione Torinese, in aggiunta alla rimozione della sostanza organica si ha anche l'eliminazione dell'azoto, grazie ad un processo di nitrificazione che permette la conversione dell'azoto ammoniacale prima a nitriti e poi a nitrati. Il processo di nitrificazione coinvolge principalmente due gruppi batterici (aerobici-autotrofi): i Nitrosomonas che permettono di operare una prima ossidazione da azoto ammoniacale a nitriti, mentre i batteri di tipo Nitrobacter, eseguono una seconda conversione dei nitriti a nitrati. Le reazioni coinvolte durante il processo di nitrificazione avvengono in ordine sequenzialmente e possono essere schematizzate come segue (Bonomo L, 2008):



Alla fase di nitrificazione segue il processo di denitrificazione (ambiente anossico) che permette la formazione di azoto molecolare.

Nello schema impiantistico, previsto da SMAT, i reattori di denitrificazione sono installati preliminarmente a quelli di nitrificazione. In ingresso alla vasca di pre-denitrificazione giunge il refluo carico di BOD ed i nitrati, mantenuti in ricircolo dalla seguente sezione di nitrificazione. La denitrificazione, permette la riduzione dei nitrati e viene conseguita ad opera di batteri anaerobi obbligati.

Dalla linea dei trattamenti secondari, si avranno dunque due output: da un lato si ha la produzione di fango di supero che verrà inviato alla linea fanghi; dall'altro, la frazione liquida presente nei sedimentatori secondari, destinata alla linea di trattamenti terziari.

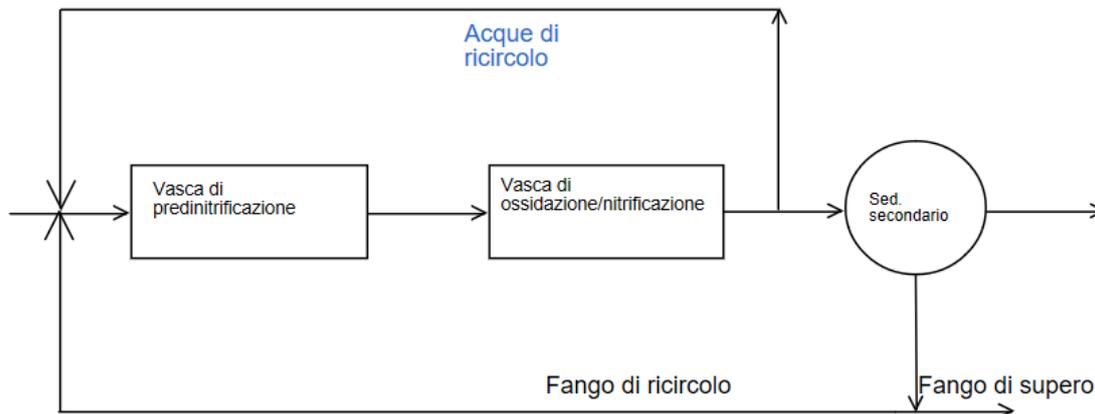


Figura 3: Schematizzazione linea trattamento biologico

1.2.4 Trattamenti terziari

Lo scopo principale dei trattamenti terziari è quello di rimuovere il fosforo dal refluo trattato, sfruttando un processo di precipitazione chimica conseguibile impiegando sali ferrici. Presso l'impianto SMAT, alla rimozione del fosforo segue un'operazione di disinfezione, mediante dosaggio di NaClO (ipoclorito di sodio), che entra in funzione esclusivamente in particolari situazioni di emergenza. Ultimo step, è la fase di filtrazione, che si esplica mediante l'utilizzo di filtri multistrato che vengono riempiti con sabbia e carboni attivi, per la definitiva rimozione delle particelle residue ancora presenti in sospensione. Le operazioni appena descritte comportano la formazione di fanghi terziari.

1.3 La linea fanghi

I processi depurativi coinvolti nelle varie sezioni della linea acque comportano la generazione di sottoprodotti caratterizzati da elevati tassi di umidità (98-99%), alte concentrazioni di solidi volatili, ovvero ricchi di sostanza organica che rendono il fango ancora altamente biodegradabile e putrescibile. I fanghi in uscita dai comparti della linea acque vengono avviati ad una serie di trattamenti finalizzati principalmente alla riduzione della carica microbica e della putrescibilità, ottenendo un prodotto stabilizzato e compatto. Come già introdotto, lo smaltimento dei fanghi deve rispettare precise disposizioni legislative previste dalla normativa vigente (D. Lgs 152/2006 Parte III).

Nel caso specifico la linea fanghi (Figura 4) è articolata come segue:

- *pre-ispessimento*,
- *stabilizzazione*,
- *post-ispessimento*,
- *disidratazione*.

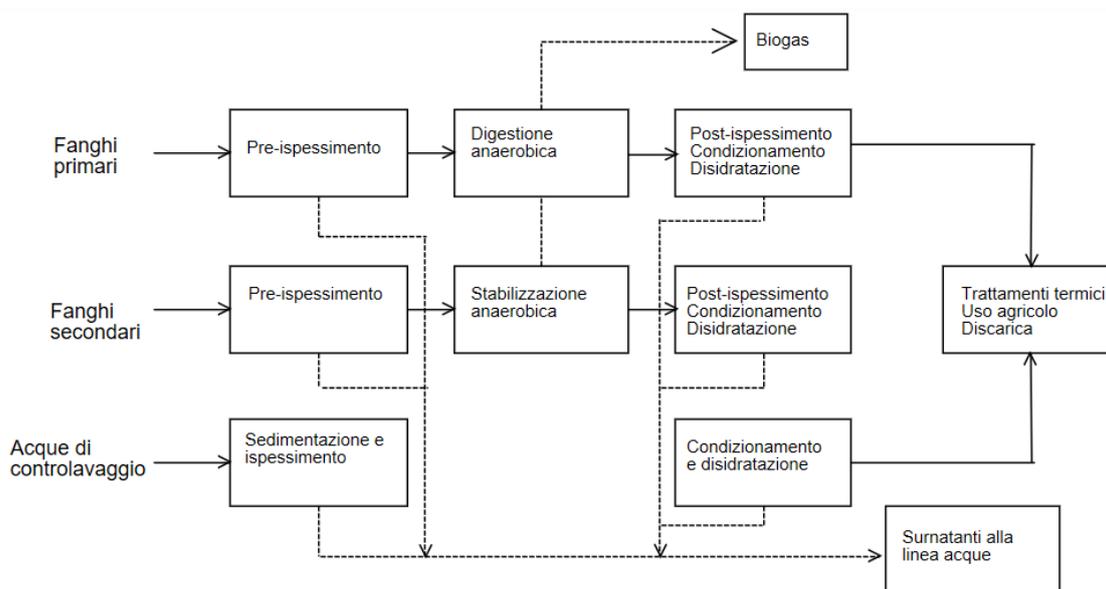


Figura 4: Schematizzazione linea fanghi (Bonomo, 2008)

1.3.1 Addensamento del fango

La prima operazione a cui viene sottoposto il fango proveniente dalle sezioni della linea acque è un'azione di addensamento finalizzata all'incremento delle percentuali di sostanza secca, riducendo conseguentemente il tasso di umidità del fango. La diminuzione delle percentuali di umidità viene accompagnato da un consequenziale aumento della concentrazione dei solidi e una diminuzione delle portate da trattare, rendendo il fango più maneggevole e gestibile.

Presso l'impianto di depurazione di Castiglione Torinese, l'ispessimento avviene per gravità, mediante sei vasche circolari, in cui il fango subisce un semplice fenomeno di decantazione. Il fango ispessito viene in seguito raccolto mediante un ponte rotante e pompato ad una successiva fase di stabilizzazione, mentre le acque di scarto del processo vengono inviate ad nuova fase di depurazione.

A seguito della fase di pre-ispessimento, il fango in uscita è caratterizzato da un tasso di umidità pari al 97.5% e contenuto di solidi totali del 2.75% (SMAT G.S., 2015).

Tabella 5: Dati del processo di pre-ispessimento condotto presso l'impianto SMAT (SMAT G.S., 2015)

	Unità Di Misura	Valore
Vasche circolari coperte	n°	6
Diametro	m	22
Volume tot.	m ³	7,890
Superficie tot.	m ²	2,300
Carico	kgSS/m ²	50
HRT	h	6-24

1.3.3 Stabilizzazione anaerobica del fango

La seconda unità di trattamento dei fanghi prevede la loro stabilizzazione, con riduzione dei solidi volatili e conseguente minimizzazione della putrescibilità della frazione organica. Presso l'impianto SMAT, di Castiglione Torinese, la stabilizzazione avviene sfruttando un processo di digestione anaerobica.

La digestione anaerobica è un processo di natura biologica ad opera di colonie batteriche che lavorano secondo un meccanismo a catena, articolata in diverse fasi, l'una consequenziale all'altra, consentendo la degradazione della materia organica.

I fanghi addensati vengono convogliati nei digestori anaerobici, costituiti da cisterne cilindriche, dove permangono per 15-20 giorni, a temperature che oscillano tra i 35 e i 38 °C (condizioni mesofile) (SMAT G.S., 2015).

Il processo di digestione anaerobica comporta, oltre che la stabilizzazione del fango, la produzione di una miscela gassosa con elevato potere calorifico, costituita dal 65-70% di CH₄ (metano) e 30-35% di CO₂ (anidride carbonica); il biogas prodotto, permette di garantire la miscelazione completa del fango all'interno del digestore e massimizzare il contatto tra substrato e biomassa attiva, attraverso il suo ricircolo interno. Il biogas in surplus viene immagazzinato nel gruppo gasometri ed inviato alla sezione di recupero

energetico costituita da quattro motori cogenerativi. Alla digestione anaerobica segue una fase di post-ispessimento, analoga alla precedente operazione di pre-ispessimento.

Il processo di digestione anaerobica verrà ampiamente trattato in seguito.

Tabella 6: Dati relativi al processo di digestione anaerobica e post-ispessimento condotto presso l'impianto SMAT (SMAT G.S., 2015)

Digestione anaerobica	UM	Valore
Digestori	n°	6
Diametro	m	26
Altezza	m	30
Volume totale	m ³	72,000
Tempo di ritenzione	giorno	17

Post-ispessimento	UM	Valore
Diametro	m	22
Volume totale	m ³	5,320
Superficie totale	m ²	1,530

1.3.4 Operazioni di condizionamento e disidratazione del fango

La disidratazione del fango viene migliorata attraverso un'operazione preliminare di condizionamento, che permette inoltre di incrementarne le caratteristiche di filtrabilità. Il condizionamento viene eseguito attraverso l'aggiunta di un agente flocculante, che favorisce l'aggregazione delle particelle in fiocchi di maggiore entità. L'operazione di condizionamento accompagna la fase di disidratazione del fango, finalizzata alla riduzione del tasso di umidità e del volume, che consente di rendere il fango palabile e dunque più facilmente movimentabile e gestibile.

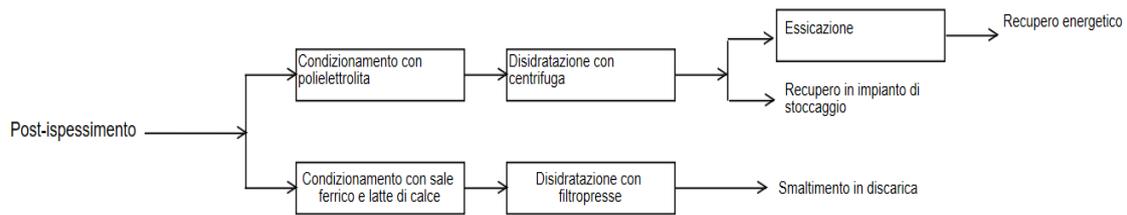


Figura 5: Schematizzazione del processo di condizionamento e disidratazione

L'operazione di condizionamento e la successiva fase di disidratazione possono avvenire secondo due differenti applicazioni, in funzione della destinazione ultima del fango. E' possibile procedere con condizionamento mediante aggiunta di polielettrolita, un reagente polimerico di natura organica che conferisce al fango elevate caratteristiche di aggregazione, e successiva disidratazione ad opera di 4 centrifughe (con capacità di trattamento di 80 m³/h ciascuna) che permettono di ottenere concentrazioni di sostanza secca dell'ordine del 25-30% (SMAT G.S., 2015). Una parte di fango disidratato è destinato ad impianti di compostaggio da cui viene ricavato un ammendante organico, impiegato in ambito agricolo.

Il condizionamento può essere eseguito anche con aggiunta di latte di calce, mentre la disidratazione avviene mediante l'impiego di sei filtropresse a piastre. Il fango così ottenuto, presenta concentrazioni di secco dell'ordine del 40% tale da acquisire una consistenza solida che verrà destinato alle unità di recupero (SMAT G.S., 2015).

Tabella 7: Dati relativi al processo di condizionamento e disidratazione mediante filtropresse o centrifughe (SMAT G.S., 2015)

Condizionamento fanghi	UM	Valore
Serbatoi di agitazione	n°	8
Dosaggio CaO	% su fango secco	30
Dosaggio Sali di ferro	% su fango secco	3.5

Disidratazione con filtropressa	UM	Valore
Filtropressa 1.500x1500	mm	6
Piastre filtropressa	n°	150
Volume totale delle camere	m ³	81
Fango disidratato	SS	37% - 42 %

Disidratazione con centrifuga	UM	Valore
Centrifughe	n°	4
Diametro tamburo	mm	725
Velocità di rotazione	rpm	2,800
Accelerazione centrifuga	G	3,160
Potenzialità	m ³ /h al 2% di SS	80
Capacità stoccaggio fango disidratato	m ³	460

1.4 Centrale recupero energetico e trattamento dell'aria esausta

Il biogas prodotto durante la stabilizzazione dei fanghi, attraverso il processo digestione anaerobica, permette di alimentare quattro motori cogenerativi producendo congiuntamente energia elettrica e termica. Il calore prodotto viene sfruttato per il riscaldamento del fango, garantendo che vengano mantenute costanti le condizioni di temperature previste dal processo anaerobico.

Il biogas prodotto presenta un potere calorifico pari a circa 5500 kcal/Nm³, con una produzione annua pari a 10,000,000 Nm³/anno, mentre l'energia elettrica autoprodotta si aggira intorno a 30,000,000 kWh/anno (SMAT G.S, 2015). L'energia elettrica prodotta dall'impianto di cogenerazione risulta essere in grado di coprire mediamente il 50% della richiesta energetica totale dello stabilimento, inoltre la presenza di una rete interna consente

il riscaldamento degli uffici e dei vari servizi interni allo stabilimento, sfruttando il calore generato dalle operazioni di raffreddamento dei motori e dai gas di scarico.

Tabella 8: Dati tecnici recupero energetico (SMAT G.S., 2015)

	UM	Valore
Gasometri	n°	3
Produzione media	Nm ³ /giorno	40,000
Volume totale	m ³	16,890

Recupero energetico	UM	Valore
Motori a gas biologico	n°	4
Potenza elettrica	kW	1,400
Produzione energia elettrica totale	Mwh/anno	30,000
Potenza termica	kW	1,500
Produzione energia termica totale	Mwh/anno	30,000

Sono infine previsti tre edifici finalizzati alla deodorizzazione dell'area esausta, proveniente sia dalla linea acque che dalla linea fanghi. In SMAT vengono adoperati dei ventilatori che inviano l'aria in uno scrubber, qui l'aria viene sottoposta ad un lavaggio mediante acido solforico seguito da idrossido di sodio; la portata che complessivamente viene trattata è pari a 120,000.00 Nm³/h. L'aria depurata viene infine immessa in atmosfera attraverso appositi camini.

CAPITOLO 2 - Caratterizzazione chimico, fisica e biologica dei fanghi

I fanghi di depurazione possono essere intesi come una forma di scarto proveniente dagli impianti di depurazione delle acque reflue, costituiti principalmente da composti organici ed inorganici, comprese tracce di metalli pesanti (come Cromo, Zinco, Mercurio ecc.) che ne limitano notevolmente le modalità di smaltimento e l'applicazione in ambito agricolo. La gestione e lo smaltimento dei fanghi presenta forti problematiche sia a livello Nazionale che Europeo; ad oggi i fanghi vengono principalmente destinati ad incenerimento, agricoltura o impiegati per la realizzazione di discariche. Le modalità di trattamento e smaltimento dei fanghi avvengono in relazione alle loro caratteristiche chimiche, quali: pH, frazione organica, concentrazioni di nutrienti, alcalinità; proprietà fisiche, come: contenuto d'acqua o caratteristiche granulometriche; ed infine biologiche.

Di seguito si descrivono brevemente le caratteristiche dei fanghi primari, secondari e terziari, che presentano diverse proprietà in relazione alla tipologia di processo da cui hanno origine.

- *Fanghi primari*: provengono dalla fase di sedimentazione primaria finalizzata alla rimozione dei solidi sedimentabili. Sono caratterizzati da elevate percentuali di sostanza organica, concentrazione di solidi totali pari mediamente al 4%, si prestano ad una rapida ed efficiente degradazione anaerobica rispetto ad altre tipologie di fango. Presentano un colore grigiastro, consistenza melmosa e un odore poco gradevole.
- *Fanghi attivi*: provengono dalle operazioni di sedimentazione secondaria. Presentano una percentuale di solidi totali molto bassa (intorno all'1%) ma elevate quantità di nutrienti, quali azoto e fosforo. Sono costituiti da biomasse di supero e hanno natura fioccosa; si presentano di colore marrone scuro, inoltre l'elevato contenuto di umidità li rende estremamente liquidi con difficoltà per la loro corretta stabilizzazione e successivo smaltimento.

- *Fanghi terziari*: provengono dalle operazioni finali di trattamento eseguite dopo l'unità di trattamento biologico, presentano caratteristiche molto simili ai fanghi biologici.

2.1 Proprietà fisiche dei fanghi

2.1.1 Tasso di umidità

I fanghi prodotti dalle unità di trattamento della linea acque sono caratterizzati da percentuali di umidità elevate, dell'ordine del 90-99%, ne consegue che nel caso di un fango biologico la concentrazione relativa ai solidi totali (ST) difficilmente sia superiore all'1.2% (Metcalf & Eddy, 2006). La conoscenza della percentuale di umidità u presente all'interno dei fanghi permette di determinarne il loro peso globale dei fanghi P_f (Bonomo L., 2008).

$$P_f = \frac{\Delta X}{1-u} \quad (3.2)$$

Con ΔX , sostanza secca espressa in peso.

Al fine di rendere il fango palabile i sistemi di disidratazione devono garantire il raggiungimento di percentuali di umidità dell'ordine del 75-80%.

2.1.2 Peso specifico

Nel caso in cui i fanghi siano caratterizzati da percentuali di umidità superiori al 96% è lecito affermare che il fango presenti un peso specifico globale unitario. Infatti, assumendo un peso specifico dei solidi sospesi γ_{ss} pari a $1.27 \frac{Kg}{L}$, il peso specifico risulta pari a $1.0085 \frac{Kg}{L} \cong 1$ (Bonomo, 2008).

2.1.3 Caratteristiche dimensionali relative alle particelle di fanghi

Le caratteristiche granulometriche dei fanghi fungono da fattore determinante nella decantazione delle particelle con ripercussioni anche sulle operazioni di disidratazione e filtrazione del fango. L'assortimento granulometrico dei fanghi è molto variabile in relazione alla tipologia di processo da cui vengono generati, generalmente i fanghi di supero

sono caratterizzati da particelle con dimensioni nettamente inferiori rispetto alle particelle che costituiscono i fanghi primari. I fiocchi di fanghi mantengono la loro integrità grazie all'azione protettiva esercitata dalle sostanze polimeriche extracellulari (EPS), evitando che le cellule batteriche siano soggette ad eventuali sollecitazioni esterne. Durante il primo step del processo di digestione anaerobica (l'idrolisi), si favorisce la disgregazione delle cellule con formazione di particelle caratterizzate da dimensioni più ridotte e rilascio della sostanza organica contenuta all'interno delle cellule stesse.

2.1.4 Aspetto reologico dei fanghi

Da un punto di vista reologico, i fanghi, possono essere assimilati a fluidi non Newtoniani con comportamento pseudo-plastico. Affinché il fluido possa mettersi in moto è necessario vincere le forze attrattive di Van Der Waals, che dipendono principalmente dalla frazione di solidi presenti e dalla natura dei legami tra i fiocchi di fango.

2.2 Caratteristiche chimiche

2.2.1 pH ed alcalinità

Il pH dei fanghi provenienti dalla depurazione delle acque reflue si assesta generalmente a valori neutri, che favoriscono l'accrescimento di colonie batteriche metanigene. L'alcalinità dei fanghi biologici presenta un campo di variazione compreso tra 580-1100 CaCO₃ mg/L (Metcalf & Eddy, 2006), dunque valori che si presentano relativamente alti e conferiscono al fango un'ottima capacità tampone, tale da contrastare eventuali abbassamenti di pH in campo acido (<6), che sfavorirebbero il processo di digestione anaerobica.

2.2.2 Composizione chimica dei fanghi

La sostanza organica risulta una frazione predominante nei fanghi biologici, che presentano percentuali di solidi volatili comprese tra il 65-85% (Tabella 9). Vengono individuate inoltre elevate concentrazioni di azoto e fosforo, che fungono da fonte di nutrienti e favoriscono i processi biologici anaerobici, conferendo inoltre al fango le caratteristiche di ammendante. Sono presenti anche tracce di metalli; i valori medi sono stati riportati in Tabella 9.

Tabella 9: Valori relativi al contenuto dei solidi volatili, azoto, fosforo, potassio riferiti a fanghi primari e secondari non stabilizzati. I valori sono espressi in % su SST (Metcalf & Eddy, 2006)

	Fango primario (%)	Fango biologico (%)
SV	60-80	65-85
Azoto Totale (N)	1.5-4.0	2.4-6.0
Fosforo Totale (P ₂ O ₅)	0.8-2.8	2.8-7.0

Tabella 10: Valori medi relativi ai metalli più frequentemente presenti nei fanghi di depurazione (Metcalf & Eddy, 2006)

Metallo	Valore medio, SST, mg/kg
Arsenico	10
Cadmio	10
Cobalto	30
Cromo	500
Ferro	17,000
Manganese	260
Mercurio	6
Nichel	80
Piombo	500
Rame	800
Selenio	5
Stagno	14
Zinco	1,700

2.3 Caratteristiche biologiche – sostanze polimeriche extra-cellulari (EPS)

Con la denominazione EPS (sostanze polimeriche extra-cellulari) si intendono una vasta gamma di macromolecole, principalmente polisaccaridi o altri composti polimerici presenti all'interno delle colonie microbiche costituenti il fango; le sostanze polimeriche extra-cellulari costituiscono inoltre uno dei componenti principali della matrice fioccosa costituente il fango. La presenza dell'EPS influenza significativamente le proprietà chimico-fisiche delle popolazioni batteriche presenti nei fanghi, tra cui principalmente la struttura, la carica superficiale, la sedimentabilità, la disidratabilità e la capacità di

adsorbimento. Le EPS conferiscono ai fanghi biologici una natura fioccosa e garantiscono un certo grado di protezione ai microrganismi contenuti al suo interno, nei confronti di eventuali sollecitazioni esterne, contrastando inoltre oscillazioni relative al valore di pH.

I fanghi secondari presentano maggiori quantità di EPS, che li rendono difficilmente degradabili, se confronti con i fanghi primari. Attraverso l'applicazione dei pretrattamenti è possibile migliorare il processo di lisi e favorire la disgregazione delle cellule, rendendo il fango più digeribile e migliorando le successive fasi di stabilizzazione.

CAPITOLO 3-La digestione anaerobica

Il processo di digestione anaerobica rappresenta una tecnologia altamente promettente e rispettosa nei confronti dell'ambiente, adatta alla stabilizzazione dei fanghi biologici che si contraddistinguono per un elevato tenore di sostanza organica. La digestione anaerobica è un processo estremamente complesso, in cui la materia organica viene degradata grazie alla presenza di colonie microbiche che operano in condizioni di totale assenza di ossigeno (sia in forma libera che legata) e permettono di trasformare il substrato in ingresso in digestato e biogas, costituito principalmente da CO₂ e CH₄. L'attivazione e il proseguimento del processo richiedono rigorose condizioni anerobiche (potenziale di ossido riduzione < -200 mV) che dipendono da delicati equilibri di natura biochimica. Contrariamente a quanto avviene in condizioni aerobiche, durante i processi di natura anaerobica la sostanza organica subisce un processo di fermentazione promosso dall'associazione simbiotica di diversi tipi di batteri, che operano secondo un meccanismo a catena, in cui il prodotto di decomposizione di un gruppo di batteri diventa il substrato in ingresso per il gruppo microbico successivo, determinando la formazione di una catena trofica.

Inoltre il metabolismo di degradazione anaerobico si differenzia rispetto ad un metabolismo di tipo aerobico, per la sua bassa efficienza energetica, legata alla parziale e non totale ossidazione della sostanza organica, che favorisce la formazione di molecole di metano che costituiscono una potenziale fonte energetica.

3.1 Schematizzazione del processo di digestione anaerobica

Il metabolismo anaerobico coinvolge diversi ceppi batterici, che interagendo fra di loro danno luogo ad una serie di reazioni di ossido-riduzione fortemente influenzate dai valori di pH, temperatura, tipologia e concentrazione dei substrati coinvolti. Il processo anaerobico avviene principalmente ad opera di batteri di tipo idrolitico, acidificanti, acetogeni e soprattutto metanigeni; dunque, al fine di ottimizzare il processo legato alla produzione di biogas, risulta indispensabile un rigoroso controllo degli equilibri della microflora coinvolta. Il processo di digestione anaerobica può essere schematizzato in quattro fasi principali (Figura 6; Tabella 11):

1. *Idrolisi*,
2. *Acidogenesi*,
3. *Acetogenesi*,
4. *Metanogenesi*.

Di seguito vengono illustrate brevemente le varie fasi del processo.

▪ Prima fase: *Idrolisi*

Durante la fase di idrolisi le catene polimeriche organiche (per esempio amidi o proteine) vengono depolimerizzate in molecole più semplici ad opera di enzimi che attraverso reazioni enzimatiche extracellulari consentono di rompere le molecole organiche complesse e di convertirle in composti più semplici e più facilmente utilizzabili nelle successive fasi della digestione anaerobica. L'attività idrolitica assume generalmente una cinetica del primo ordine, risultando molto sensibile alle caratteristiche del substrato, quali: forma, concentrazione e dimensione.

L'idrolisi è una fase relativamente lenta e può essere limitante nei confronti dell'intero processo di digestione anaerobica, specialmente quando vengono utilizzati fanghi di biologici come substrato.

Tabella 11: Fasi coinvolte durante il processo di ossidazione anaerobica di rifiuti complessi (Bajpai P., 2017)

Idrolisi
$C_6H_{10}O_4 + 2H_2O \rightarrow C_6H_{12}O_6 + H_2$
Acidogenesi
$C_6H_{12}O_6 \leftrightarrow 2CH_3CH_2OH + 2CO_2$
$C_6H_{12}O_6 + 2H_2 \leftrightarrow 2CH_3CH_2COOH + 2H_2O$
$C_6H_{12}O_6 \leftrightarrow 3CH_3COOH$
Acetogenesi
$CH_3CH_2COO^- + 3H_2O \leftrightarrow CH_3COO^- + H^+ + HCO_3^- + 3H_2$
$C_6H_{12}O_6 + 2H_2O \leftrightarrow 2CH_3COOH + 2CO_2 + 4H_2$
$CH_3CH_2OH + 2H_2O \leftrightarrow CH_3COO^- + 3H_2 + H^+$
Metanogenesi
$CH_3COOH \rightarrow CH_4 + CO_2$
$CO_2 + 4H_2 \rightarrow CH_4 + 2H_2O$
$2CH_3CH_2OH + CO_2 \rightarrow CH_4 + 2CH_3COOH$

- Seconda fase: *Acidogenesi*

Alla fase di idrolisi segue immediatamente l'acidogenesi. In questa fase la sostanza organica solubilizzata, derivante dal precedente step idrolitico, viene convertita in acidi grassi volatili, come ad esempio acido propionico o butirrico, con produzione aggiuntiva anche di idrogeno e anidride carbonica.

Tali composti saranno i nuovi substrati in ingresso alla fase successiva. Si ha inoltre la formazione di alcoli, in particolare di etanolo e metanolo, caratterizzati da basso peso molecolare.

- Terza fase: *Acetogenesi*

I VFAs caratterizzati da un peso molecolare maggiore, vengono successivamente trasformati in acido acetico o formico ad opera di microrganismi acetogeni. Si precisa che non è sempre possibile individuare una chiara distinzione tra le reazioni acetogeniche e acidogeniche. Anche durante questo step si ha la formazione piccole percentuali di idrogeno e anidride carbonica.

- Quarta fase: *Metanogenesi*

Durante l'ultima fase che caratterizza il metabolismo anaerobico si ha la produzione di metano ad opera di batteri metanigeni. In particolare, l'ultimo step del processo anaerobico può avvenire ad opera di due differenti popolazioni microbiche. Circa due-terzi della produzione di metano avviene per via acetoclastica, che sfruttando un meccanismo di ossido-riduzione relativo alla frazione metilica di acetato, porta alla formazione di metano e anidride carbonica. La restante percentuale di metano viene prodotta secondo un meccanismo di metanogenesi idrogenotrofa; in questo caso la formazione di metano avviene grazie ad un processo di riduzione della CO₂ e simultanea ossidazione di H₂, dunque i batteri acetoclasti sono i principali responsabili della produzione di metano.

La metanogenesi risulta essere il passo fondamentale dell'intero processo anaerobico, in quanto si ha la riduzione del carico inquinante organico, espresso in termini di COD, mentre durante le fasi precedenti avviene semplicemente la conversione della sostanza organica da una forma all'altra, di conseguenza i processi anaerobici coinvolti nei trattamenti delle acque reflue vengono progettati per soddisfare i requisiti di questo specifico gruppo di

batteri. I batteri metanigeni danno luogo a reazioni biochimiche lente, inoltre sono molto vulnerabili ad eventuali cambiamenti delle condizioni operative, questi aspetti rendono la fase metanigena, congiuntamente alla fase di idrolisi, gli step limitanti dell'intero processo di digestione anaerobica. Si rammenti inoltre che il metabolismo anaerobico lavora sequenzialmente, comportando l'inibizione dell'intero processo qualora anche una sola delle fasi risulti rallentata.

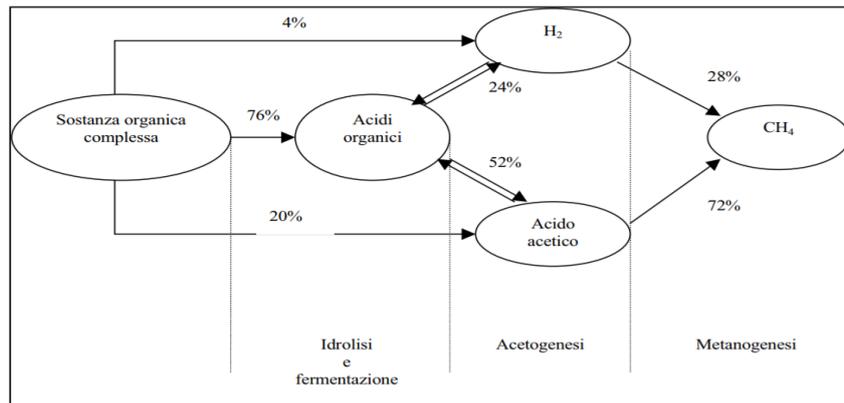


Figura 6: Schematizzazione dei possibili cammini metabolici del processo di digestione anaerobica (Metcalf e Eddy, 2006)

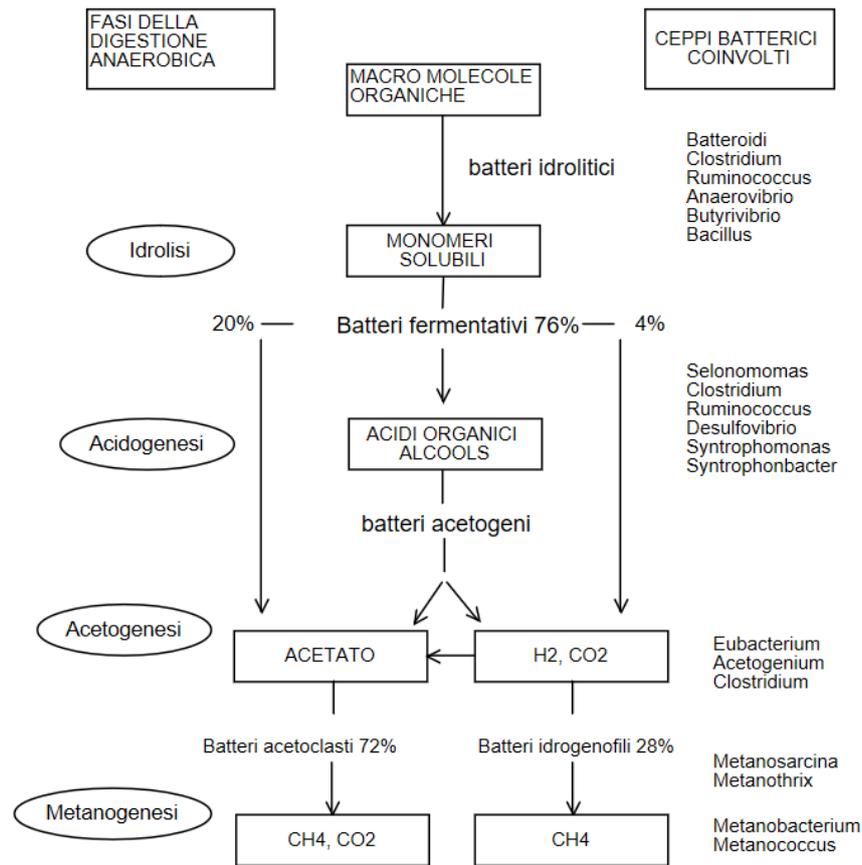


Figura 7: Schematizzazione delle principali fasi della digestione anaerobica (APAT, 2005)

3.2 Cinetiche microbiologiche di reazione

La crescita di nuova biomassa e dunque di nuove colonie batteriche avviene secondo un meccanismo parallelo tra sintesi di nuove cellule e morte di altre. Sommarientemente lo sviluppo di una popolazione batterica avviene secondo la seguente relazione (Bonomo L., 2008):

$$\frac{dx}{dt} = \left(\frac{dx}{dt}\right)_{crescita} - \left(\frac{dx}{dt}\right)_{scomparsa} = \mu x - K_d x \quad (4.3)$$

Con:

- x = concentrazione di biomassa (microrganismi) [M L⁻³];
- μ = velocità specifica di crescita batterica [T⁻¹];
- k_d = velocità specifica di scomparsa batterica [T⁻¹].

Sia le reazioni coinvolte nei meccanismi di crescita che di scomparsa seguono una cinetica del primo ordine.

In particolare, la velocità di crescita batterica segue una cinetica di Monod ed esprime principalmente come varia la concentrazione dei microrganismi nel tempo.

3.2.1 Cinetica di reazione coinvolte nel metabolismo anaerobico

Di seguito si riportano le diverse cinetiche coinvolte durante il processo di digestione anaerobica, in accordo con il modello ADM proposto dall'*International Water Association*, che rappresenta uno dei modelli più completi e comprensivi in merito al processo di digestione anaerobica. Il modello descrive i processi chimico/fisici coinvolti durante le quattro fasi di idrolisi, acidogenesi, acetogenesi e metanogenesi. Il modello proposto tiene conto di fattori inibenti sia di tipo competitivo che non competitivo.

Idrolisi

Per il processo di idrolisi viene assunta una cinetica del primo ordine secondo la seguente relazione (Bonomo, 2008):

$$\frac{dS_{p,i}}{dt} = -k_{p,i}S_{p,i} \quad (5.3)$$

Con:

- $k_{p,i}$ = costante di idrolisi, variabile in funzione della tipologia di substrato;
- $S_{p,i}$ = variabile tra carboidrati, proteine e grassi.

Durante la fase di idrolisi si assume che la biomassa particolata non influisca sulla stabilità del processo.

Acidogenesi e Acetogenesi

Le fasi relative all'acidogenesi e acetogenesi seguono una cinetica di Monod. L'espressione analitica proposta è funzione dei fattori inibenti relativi all'idrogeno (H_2) e al pH (Bonomo, 2008). In questo caso la stabilità del processo dipende dalla concentrazione di substrato idrolizzato e dalla concentrazione di sostanza azotata.

$$\frac{dx_B}{dt} = \mu^{\wedge} x_B \frac{S_i}{k_{s,i} + S_i} \frac{S_N}{k_{N} + S_N} I_{pH} I_{H_2} - k_d x_B \quad (6.3)$$

Con:

- x_B = concentrazione di biomassa (microrganismi) [$M L^{-3}$];
- $\hat{\mu}$ = tasso (massimo) di crescita batterica alla generica temperatura T [T^{-1}];
- k_d = velocità specifica di scomparsa batterica [T^{-1}];
- S_i = concentrazione di substrato idrolizzato;
- S_N = concentrazione di azoto inorganico;

Di seguito si riporta l'espressione adottata per descrivere il termine di inibizione relativo al pH (Bonomo, 2008):

$$I_{pH} = \frac{1+2 \cdot 10^{0.5(pH_{inf}-pH_{sup})}}{1+10^{(pH-pH_{sup})}+10^{(pH_{inf}-pH)}} \quad (7.3)$$

I valori pH_{inf} e pH_{sup} indicano gli estremi dell'intervallo ideale di pH che non determina alcuna inibizione del processo anaerobico. In particolare, è possibile individuare i valori ottimali in corrispondenza del valore medio rispetto ai due valori limite di pH considerati.

Di seguito (8.3) si riporta l'espressione relativa al fattore inibente dell'idrogeno molecolare di tipo non competitivo.

$$I_{H_2} = \frac{1}{1+\frac{S_{H_2}}{K_{H_2}}} \quad (8.3)$$

Il termine K_{H_2} , costante di inibizione, indica la concentrazione di idrogeno per il quale si riscontra un dimezzamento della cinetica del processo, mentre con S_{H_2} si indica la concentrazione di idrogeno.

Metanogenesi

La fase metanigena è caratterizzata da una crescita batterica ridotta rispetto alle altre fasi che caratterizzano il metabolismo anaerobico e si assume che il processo segua una cinetica del primo ordine, che è funzione dei termini di inibizione del pH e di NH_3 . Si tenga presente che lo studio di modelli cinetici non è di semplice risoluzione, in quanto coinvolge di una serie di equazioni algebriche e differenziali che richiedono la determinazione di molti parametri. Sarebbero dunque necessarie analisi altamente specifiche condotte sui substrati e sulla colonie batteriche

responsabili del processo anaerobico. In considerazione di ciò si preferisce adottare metodi semplificati, utilizzando costanti cinetiche calcolate sperimentalmente che assumono valenza generale.

3.4 Parametri di stabilità relativi al processo anaerobico

Il processo di digestione anaerobica avviene grazie all'attività metabolita di colonie microbiche fortemente influenzate dai parametri ambientali quali principalmente: la misura della temperatura, l'eventuale presenza di sostanze tossiche, che potrebbero favorire l'inibizione del processo, il pH o la concentrazione di nutrienti.

Pertanto, al fine di ottimizzare la produzione di biogas risulta indispensabile il costante monitoraggio dei parametri suddetti.

3.4.1 Temperatura

La temperatura riveste un ruolo fondamentale nei confronti della crescita delle popolazioni microbiche coinvolte nel processo di digestione anaerobica, con forte influenza anche sulle cinetiche di reazione; in particolare è possibile individuare tre differenti range di temperatura:

- 4-15 °C: regime psicrofilo;
- 20-40 °C: regime mesofilo;
- 45-70 °C: regime termofilo.

In corrispondenza dei diversi intervalli di temperatura individuati si ha la crescita di specifiche comunità batteriche non adatte a vivere in condizioni di temperatura differenti. L'incremento di temperatura favorisce l'aumento delle reazioni cinetiche che coinvolgono il processo anaerobico e conseguentemente anche il tasso di crescita batterica; attualmente si riscontra una ridotta diffusione dei processi condotti in regime psicrofilo a causa delle lente cinetiche di reazione che lo contraddistinguono. Nonostante le temperature relative al regime termofilo favoriscano l'innescarsi di velocità di processo elevate, si preferisce operare in condizioni mesofile, al fine di garantire un processo più stabile e meno influenzato dalle variazioni dei parametri ambientali. Dal grafico mostrato in Figura 8 si nota come l'attività batterica aumenti in funzione della temperatura fino al raggiungimento del valore massimo in corrispondenza del picco della curva, seguita da una brusca

decrecita. Qualora il valore di temperatura si trovi in corrispondenza del confine tra due differenti intervalli di temperatura si riscontrano le condizioni operative meno favorevoli.

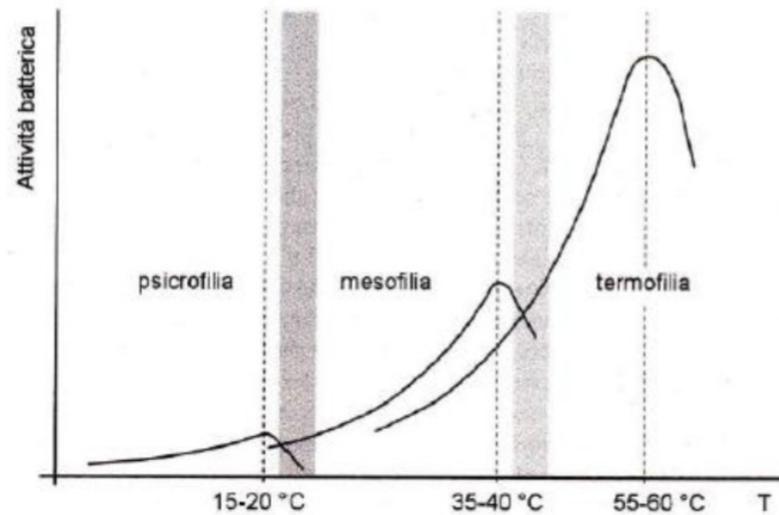


Figura 8: Influenza della temperatura sul processo di digestione anaerobica. In grigio vengono mostrati i range di temperatura sfavorevoli mentre le linee tratteggiate indicano i range di temperatura favorevoli (Bonomo, 2008).

3.4.2 Influenza del pH

La valutazione del pH, durante i processi di digestione anaerobica, fornisce importanti informazioni in merito alla stabilità e al corretto andamento del processo. Il metabolismo anaerobico viene favorito da valori ottimali di pH che variano in funzione dei diversi step che caratterizzano il processo, inoltre le diverse colonie batteriche coinvolte sono estremamente sensibili al valore di pH. In particolare, l'acidogenesi viene ottimizzata a pH leggermente acidi, mentre la fase metanigena avviene correttamente nel caso in cui il pH si trovi in condizioni prossime alla neutralità, tra 7 e 7.5. Se il pH tende ad assumere valori basici la digestione anaerobica può risultare inibita, con conseguente decremento della produzione di biogas e compromissione della stabilità del processo. In aggiunta ad un costante monitoraggio del pH, è fondamentale controllare la concentrazione di acidi grassi volatili (VFAs) e dell'alcalinità (espressa in termini di CaCO_3 equivalente), che determina un'azione tampone nel mezzo tale da contrastare un eventuale acidificazione del sistema.

Le oscillazioni del pH forniscono importanti indicazioni sull'equilibrio del processo che tuttavia si manifestano solo a seguito della totale utilizzazione di CaCO_3 , ovvero quando quest'ultimo non esercita più la sua azione tampone. Per valutare la stabilità del processo,

risulta dunque indispensabile non soltanto monitorare costantemente i valori di pH, ma è necessario un ulteriore controllo dei valori di alcalinità e della concentrazione dei VFAs.

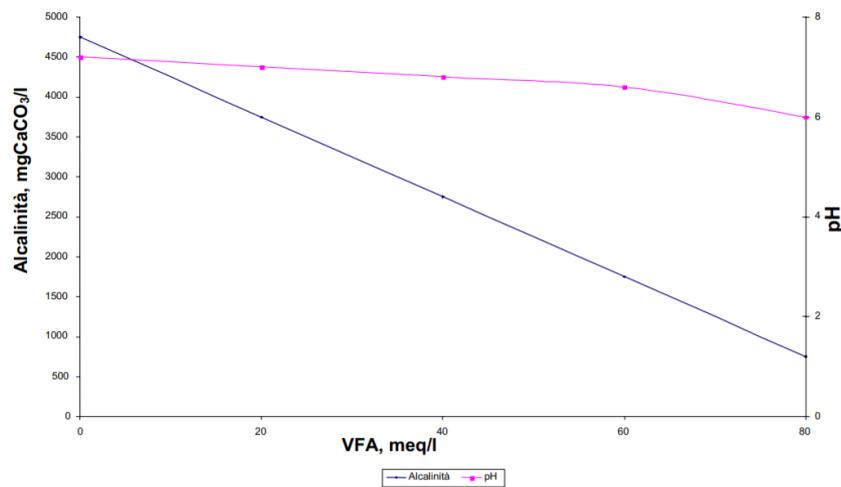


Figura 9: Andamento del pH e della concentrazione di bicarbonato in funzione dell'acidità del mezzo (IRSA-CNR, 1985)

3.4.3 Presenza di sostanze inibenti

La presenza di sostanze inibenti risulta essere una delle principali cause dell'instabilità o del completo fallimento del processo anaerobico. In particolare, elevate concentrazioni di sostanze come NH_3 , H_2S , metalli pesanti, solfuri, composti azotati ed in generale specifiche sostanze organiche, possono compromettere la normale attività metabolica con conseguenti ripercussioni sfavorevoli anche nei confronti delle produzioni specifiche di biogas.

Ad esempio nel caso di elevate concentrazioni di NH_3 , le molecole idrofobiche di ammoniaca sono in grado di diffondersi passivamente all'interno delle cellule, causando uno squilibrio protonico ed una carenza di potassio che comporta il rallentamento o l'arresto del processo anaerobico (Chen et al., 2008). Concentrazioni di NH_3 al di sopra 200 mg/L (Malina J.F., Pohland F.G., 1992) possono compromettere l'attività batterica metanigena, con conseguente inibizione del sistema.

Frequentemente, nelle acque reflue o nei fanghi biologici, è possibile individuare concentrazioni significative relative alla presenza di metalli pesanti. I metalli pesanti si contraddistinguono da altre sostanze inibenti, poiché non sono biodegradabili e tendono ad accumularsi facilmente in concentrazioni tali da risultare potenzialmente tossiche (1-2 mg/L); mentre nel caso dei metalli, questi assumono un comportamento inibente del caso siano presenti in concentrazioni comprese tra 5-8 mg/L (E.P.A., 1974).

Anche la presenza di H_2S al di sopra di 200 mg/L (Appels et al., 2008) può presentare un effetto inibente per il sistema anaerobico, il cui grado di tossicità è funzione delle variazioni di pH e alcalinità. Si rammenti inoltre che una vasta gamma di composti organici può generare fenomeni di instabilità al sistema anaerobico, in quanto essendo poco solubili in acqua tendono facilmente ad accumularsi in concentrazioni elevate.

3.4.4 Presenza di micro-nutrienti

Il normale svolgimento del processo anaerobico è determinato dalla presenza della sostanza organica, ma necessita anche di una fonte di micro-nutrienti (principalmente fosforo e azoto). Il rapporto ottimale tra C/N richiesto dai microrganismi per l'ottimizzazione del tasso di produzione di metano è compreso tra 20:1 e 30:1 (Noxolo T Sibiyi, 2015). Nel caso in cui si manifestino concentrazioni di azoto elevate, e di conseguenza un rapporto tra carbonio e azoto ridotto, si favorisce l'accumulo di azoto ammoniacale. Viceversa se la concentrazione di carbonio è eccessiva, si potrebbe andare incontro ad un accumulo di VFAs, con conseguenze inibenti sul sistema.

3.4.5 Influenza del potenziale redox

Il potenziale di ossido riduzione esprime l'attitudine delle specie chimiche a ridursi acquistando elettroni. Il processo di digestione anaerobica, per potersi attivare e procedere, richiede valori pari a circa -330 mV.

3.5 Parametri impiantistici

3.5.1 Caratterizzazione del substrato: parametri

Di seguito vengono definiti i principali parametri utili alla caratterizzazione del substrato soggetto al processo di digestione anaerobica.

- Solidi totali (ST): indicano il contenuto di tutte le sostanze disciolte o in sospensione.
- Solidi volatili (SV): indicano la percentuale di solidi totali che viene volatilizzata se sottoposti ad una temperatura di 550 °C; è un indice relativo alla presenza della sostanza organica nel substrato.
- Chemical Oxygen Demand (COD): domanda chimica di ossigeno, fornisce informazioni in merito alla presenza della sostanza organica globalmente presente nel substrato e di stimarne il relativo livello di ossidazione (Metcalf & Eddy, 2006).
- Biochemical Oxygen Demand (BOD₅): domanda biochimica di ossigeno, tale parametro esprime la concentrazione di ossigeno consumato durante le reazioni di ossidazione della materia organica biodegradabile nell'intervallo temporale di cinque giorni. (Metcalf & Eddy, 2006).

3.5.2 Progettazione e monitoraggio del processo di digestione anaerobica: parametri

Di seguito vengono indicati i principali parametri operativi necessari per la corretta progettazione ed adeguato controllo di un processo di digestione anaerobica.

- tempo di residenza idraulico (HRT);
- tempo di residenza dei fanghi (SRT);
- carico organico volumetrico (COV);
- carico di fango (CF).

1. Tempo di residenza idraulico

Il tempo di residenza idraulico (HRT) viene espresso come rapporto tra il volume del digestore e la portata con cui viene alimentato:

$$HRT = \frac{V}{Q} \text{ [giorni]} \quad (9.3)$$

Con:

- V, volume del reattore (m³);
- Q, portata volumetrica alimentata al digestore (m³/giorni).

2. Tempo di residenza dei fanghi

Il tempo di residenza dei fanghi (SRT) viene espresso come rapporto tra la biomassa attiva contenuta all'interno del reattore e quella rimossa nell'intervallo di tempo ΔT :

$$SRT = \frac{Vx_i}{qx_u} [\text{giorni}] \quad (10.3)$$

Con:

- V , volume del reattore (m^3);
- x_i , concentrazione di biomassa attiva all'interno del digestore ($\text{g SV}/\text{m}^3$);
- q , portata di fango in uscita al digestore (m^3/giorno);
- x_u , concentrazione di biomassa attiva nei fanghi in uscita al reattore ($\text{g SV}/\text{m}^3$).

3. Carico organico volumetrico

Per carico organico volumetrico si intende il rapporto tra la concentrazione substrato alimentato al digestore nell'intervallo di tempo ΔT , e il volume del digestore:

$$COV = \frac{qx_i}{V} \left[\frac{\text{kg sub}}{\text{m}^3 \text{giorno}} \right] \quad (11.3)$$

Con:

- q , portata dei fanghi alimentati (m^3/giorni);
- x_i , concentrazione di sostanza organica in ingresso al digestore (kg/m^3);
- V , volume del reattore (m^3).

4. Carico di fango

Il rapporto tra il substrato in ingresso al reattore nell'intervallo di tempo ΔT e la concentrazione di SV presenti all'interno del digestore definisce il carico di fango.

$$CF = \frac{qx_i}{Vx_r} \left[\frac{\text{gCOD}}{\text{gSV giorno}} \right] \quad (12.3)$$

Con:

- q , portata dei fanghi alimentati (m^3/giorni);
- x_i , concentrazione di sostanza organica in ingresso al digestore ($\text{g COD}/\text{m}^3$);
- V , volume del reattore (m^3);

- x_i , concentrazione di biomassa all'interno del digestore (g SV/m³).

5. Produzione specifica di biogas

Esprime una misura del biogas prodotto in funzione della sostanza organica alimentata al digestore, generalmente espressa in termini di solidi volatili.

$$SG = \frac{q_{biogas}}{q \cdot x} \left[\frac{Nm^3}{kg SV} \right] \quad (13.3)$$

Con:

- x , concentrazione di sostanza organica in ingresso al digestore (kg SV/ m³);
- q_{biogas} , portata volumetrica di biogas (m³/giorni);
- q , portata dei fanghi alimentati (m³/giorni).

3.6 Produzione di biogas

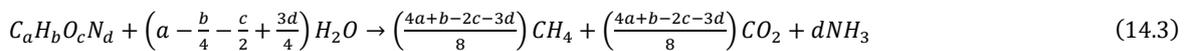
Il digestato insieme al biogas rappresentano i due principali output ottenuti dal processo di digestione anaerobica; in particolare, il biogas è una miscela gassosa composta principalmente da metano (CH₄, 55-75 %) e anidride carbonica (CO₂, 25-45 %), con la presenza anche di piccole concentrazioni di ulteriori gas, che contribuiscono all'aspetto gestionale del biogas ma non hanno alcuna valenza sotto un punto di vista energetico. Gli intervalli di concentrazione dei principali gas costituenti il biogas vengono riportati in Tab. 12.

Tabella 12: Principali costituenti del biogas prodotto dalla digestione anaerobica (Bonomo, 2008).

COSTITUENTE	% IN VOLUME
(CH ₄)	55-75
(CO ₂)	25-45
(H ₂ O)	2 (20°C)
(H ₂ S)	0.02 - 2
(N ₂)	< 2
(O ₂)	<2
(H ₂)	<1

Il biogas prodotto è caratterizzato da un PCI (potere calorifico inferiore) che varia in relazione alla frazione di metano di cui è costituita la miscela gassosa, generalmente i valori sono compresi tra i 18.800 kJ m_n⁻³ e 25.000 kJ m_n⁻³ (nel caso di temperatura pari a 0°C e pressione pari ad 1 atm); questo aspetto rende il processo di digestione anaerobica una valida alternativa rispetto alle risorse energetiche convenzionali.

Utilizzando l'espressione analitica proposta da *Buswell* e *Symons* è possibile procedere con il calcolo relativo alla produzione massima attesa di biogas (G_t). Il modello proposto da *Buswell* (14.3) parte dall'ipotesi semplificativa che la miscela gassosa di biogas sia costituita esclusivamente da anidride carbonica e metano, inoltre deve essere nota a priori la composizione elementare del substrato soggetto a digestione anaerobica (Bonomo L., 2008).



Nel modello proposto non viene tenuto conto dello sviluppo di nuova biomassa.

Conoscendo il peso atomico dei singoli componenti costituenti il substrato organico è possibile procedere con il calcolo della produzione attesa di biogas espressa in funzione della frazione di solidi volatili che vengono rimossi durante il processo (15.3).

$$G_t \left[\frac{Nm^3}{kg_{SSV}} \right] = \frac{\left[\left(\frac{4a+b-2c-3d}{8} \right) + \left(\frac{4a-b+2c+3d}{8} \right) \right] 22.415}{12a+b+16c+14d} = \frac{a \cdot 22.415}{12a+b+16c+14d} \quad (15.3)$$

Dove con 22.415 si indica il volume (L) occupato da una mole di gas alle condizioni di temperatura pari a 0°C e pressione pari ad 1 atm. Analogamente si può procedere con il calcolo del volume di metano prodotto (16.3).

$$G_{t,CH_4} \left[\frac{Nm^3}{kg_{SSV}} \right] = \frac{\frac{4a+b-2c-3d}{8} \cdot 22.415}{12a+b+16c+14d} \quad (16.3)$$

Il rapporto tra la produzione teorica di metano e di biogas ci fornisce direttamente la percentuale di metano presente nella miscela gassosa (17.3).

$$Frazione, CH_4 \left[\frac{m_{n,CH_4}^3}{m_{n,bio\ gas}^3} \right] = \frac{G_{t,CH_4}}{G_t} = \frac{4a+b-2c-3d}{8} \quad (17.3)$$

La produzione teorica di metano varia in funzione dei rapporti tra H:C, O:C e N:C; in particolare si riscontra un aumento della produzione teorica nel caso in cui il rapporto tra di idrogeno e carbonio aumenti (Bonomo, 2008). Attraverso un bilancio stechiometrico dell'ossigeno richiesto per la totale ossidazione della matrice organica considerata è possibile esprimere la produzione teorica di biogas in funzione del COD degradato.

L'applicazione del modello di *Buswell* e *Symons* richiede che sia nota la composizione elementare della matrice organica sottoposta al processo di digestione anaerobica.

Nel caso specifico dei fanghi, è necessario considerare che la composizione elementare dei composti organici in essi contenuti è variabile; in particolare i fanghi primari si prestano più favorevoli ad un trattamento di natura anaerobica in funzione della loro minore stabilità rispetto ad i fanghi secondari, originati dai trattamenti biologici, che sono costituiti principalmente da macro-molecole proteiche complesse difficilmente degradabili da parte dei microrganismi anaerobici.

La composizione elementare delle due differenti tipologie di fango è stata riportata in Tabella 13.

Tabella 13: Composizione elementare dei fanghi primari e secondari (Bonomo, 2008).

COMPOSIZIONE	FANGO PRIMARIO	FANGO DI SUPERO BIOLOGICO
Proteine (% su SS)	15-30	35 - 45
Carboidrati (% su SS)	18-30	25 - 30
Lipidi (% su SS)	6 -15	0 - 3
Fibre (% su SS)	15-25	0 - 2
COD/SSV	1.00-1.60	1.40 – 1.50
C/SSV	0.50-0.57	0.53 – 0.55
N/C	0.07-0.10	0.20 – 0.22
Formulazione Ponderale	$C_{3.5}H_7O_2N_{0.2}$	$C_5H_7O_2N$

Determinata la tipologia di fango, il tempo di residenza idraulico e la portata in ingresso ai reattori è possibile calcolare l'effettiva produzione di biogas. Nota la produzione specifica di biogas G_0 , espressa in funzione dei SV rimossi durante il processo anaerobico, ottenuta sperimentalmente in condizioni di digestione ideale, è possibile procedere con la determinazione della produzione specifica di biogas (G) espressa in funzione dei SV alimentati (Bonomo, 2008):

$$G = G_0 f_d \eta_{sv} \quad (18.3)$$

Di seguito vengono definiti i parametri relativi all'espressione proposta:

- $SV_{in,tot}$ = concentrazione dei solidi volatili totali in ingresso;
- $SV_{in,bio}$ = concentrazione di solidi volatili biodegradabili in ingresso;
- $SV_{out,bio}$ = concentrazione di solidi volatili biodegradabili in uscita;
- f_d = rapporto tra $\frac{SV_{in,bio}}{SV_{in,tot}}$;
- η_{sv} = esprime la percentuale di solidi volatili biodegradabili effettivamente degradati, pari a $(SV_{in,bio} - SV_{out,bio}) / SV_{in,bio}$;
- G = produzione specifica di biogas $\left(\frac{m^3}{kg_{SVin}}\right)$,
- G_0 = produzione specifica teorica di biogas ottenuta in condizioni ideali $\left(\frac{m^3}{kg_{SVin}}\right)$.

Nel caso in cui la digestione anaerobica venga condotta sui fanghi biologici in condizioni di temperatura comprese tra 37-38 °C, si può assumere che il tasso di rimozione della sostanza organica, espressa in funzione della percentuale di abbattimento dei solidi volatili sia pari al 30% e che il valore relativo alla produzione specifica teorica di biogas ottenuta in condizioni ideali copra un intervallo compreso tra 0.6 e 1.1 Nm³/kg SV (Bonomo, 2008). Dal calcolo della produzione specifica di biogas è possibile procedere con la determinazione della portata di gas (19.3):

$$q_{gas} = G q_{ff} SV_{in,tot} \quad (19.3)$$

Dove q_{ff} esprime la portata di fango in ingresso al reattore quotidianamente. La risoluzione analitica di queste espressioni (18.3-19.3) richiede la determinazione relativa al tasso di rimozione dei solidi volatili η_{sv} , ottenibile mediante l'implementazione di un bilancio di massa tra solidi volatili in ingresso e in uscita al digestore, che sarà funzione di una costante cinetica k . Tuttavia, il calcolo di k non è di semplice attuazione, in quanto richiede specifiche prove di laboratorio, per cui spesso si preferisce ricorrere a valori ricavati da letteratura (Tabella 14).

Tabella 14: Valori di riferimento per la determinazione di k (Bonomo, 2008).

TIPOLOGIA	k (giorno ⁻¹)
FANGHI PRIMARI	0.20 – 0.30
FANGHI SECONDARI	0.10 – 0.15
FANGHI MISTI	0.20 – 0.25

Nel caso in cui il calcolo delle produzioni specifiche risulti complesso, la determinazione del quantitativo di biogas prodotto può essere ricavato direttamente da valori riportati in letteratura (Tabella 15).

Tabella 15: Valori finalizzati al calcolo della produzione specifica di biogas, i dati fanno riferimento ad un processo di digestione condotto in condizioni mesofile (Bonomo, 2008).

VOCE	Unità di misura	Fanghi Primari	Fanghi secondari
Produzione specifica di biogas (G_0)	$m_n^3 kg SV_{rim}^{-1}$	0.85 – 1.10	0.75 – 1.00
Frazione di sostanza organica rimossa	SV_{rim}/SV_{in}	0.50 – 0.60	0.45 – 0.55
Produzione pro capite di sostanza organica	$g SV AB^{-1} giorno^{-1}$	35 - 38	58 - 60
Rimozione pro capite di sostanza organica	$g SV AB^{-1} giorno^{-1}$	18 - 22	24 - 28
Produzione pro capite di biogas	$L AB^{-1} giorno^{-1}$	18 - 24	22 - 28

Il controllo della composizione e del volume di biogas prodotto risulta fondamentale ai fini della valutazione del corretto andamento del processo; infatti, una composizione e una produzione di biogas costante sono indicatori di un processo di digestione anaerobica stabile. Una riduzione della produzione totale di biogas, accompagnata da un incremento della produzione di anidride carbonica, indica la comparsa di fenomeni inibitori con conseguenti rallentamenti alla fase metanigena del processo.

3.7 Conformazioni impiantistiche dei reattori anaerobici

Le modalità realizzative dei digestori anaerobici possono seguire diverse conformazioni impiantistiche in funzione delle condizioni operative a cui si intende condurre il processo, ma anche in relazione alla tipologia di substrato soggetto a degradazione anaerobica ed alla relativa concentrazione di solidi totali.

In generale il processo di digestione può essere condotto seguendo uno schema a basso o ad alto carico mono-stadio, oppure seguendo una digestione ad alto carico bi-stadio, che prevede l'accoppiamento di due digestori installati in serie.

In base alle modalità di alimentazione del reattore è possibile individuare un'ulteriore classificazione:

- alimentazione in continuo;
- alimentazione in discontinuo.

3.7.1 Reattore a basso carico monostadio

Questa tipologia di digestore anaerobico costituisce la conformazione impiantistica più semplice attualmente presente sul mercato, caratterizzata da un tempo di residenza elevato, compreso tra i 30 e i 60 giorni. Il fango contenuto all'interno del digestore non viene né miscelato né riscaldato, di conseguenza il processo viene condotto alle condizioni di temperatura ambiente. Generalmente vengono adoperate delle vasche cilindriche, dove all'interno si manifesta una stratificazione in quattro zone: sul fondo tende ad accumularsi il fango già digerito, caratterizzato da maggiore densità e con maggiori percentuali di solidi, risalendo, nelle zone centrali si trova il fango in digestione, superiormente è presente il surnatante e in infine è possibile individuare una stratificazione di materiale galleggiante (oli e grassi). L'alimentazione avviene in modalità discontinue, inoltre, il fango digerito accumulatosi sul fondo del digestore viene periodicamente estratto, mentre il surnatante viene allontanato e generalmente rimesso in circolo nell'impianto di depurazione delle acque (Appels et al., 2008). Una schematizzazione del digestore appena descritto è mostrata in Figura 10.

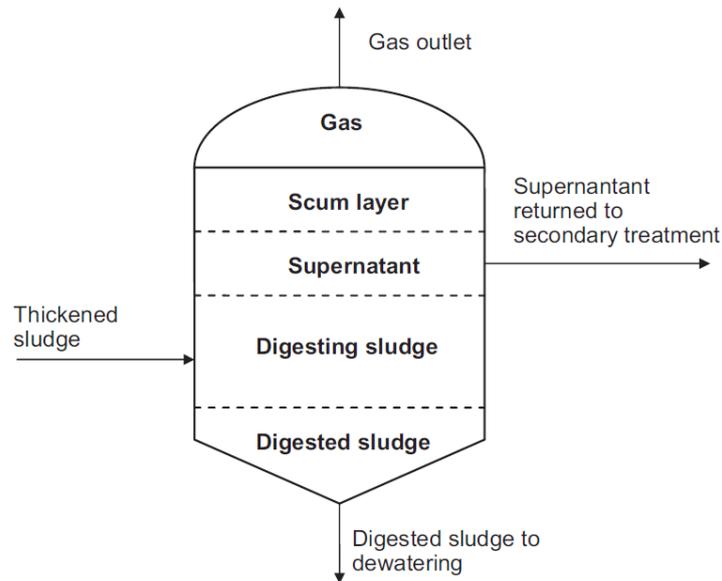


Figura 10: Schematizzazione del funzionamento di un digestore a basso carico (Appels et al., 2008)

Nonostante le semplici caratteristiche impiantistiche che contraddistinguono questa tipologia di digestore, il processo viene condotto in condizioni poco favorevoli, sia a causa delle basse temperature di processo impiegate, sia per l'assenza di una corretta miscelazione che non garantisce il massimo contatto tra la biomassa attiva e i solidi volatili alimentati al reattore, questi aspetti rendono questa soluzione impiantistica poco utilizzata.

Per il dimensionamento di questo tipo di digestori generalmente viene imposto un tempo di residenza idraulico pari a 30-60 giorni.

3.7.2 Reattore ad alto carico

Questa tipologia di digestore prevede il riscaldamento del fango (generalmente si lavora in campo mesofilo con temperature comprese tra i 30–38 °C) e la sua completa miscelazione al fine di garantire l'uniformità delle caratteristiche del fango in qualunque punto interno al digestore. L'adozione di questa conformazione impiantistica permette di adoperare volumi inferiori, con tempi di residenza di circa 20 giorni, promuovendo un processo più stabile (Appels et al., 2008). Il fango può essere miscelato grazie al ricircolo del gas oppure mediante operazioni di pompaggio.

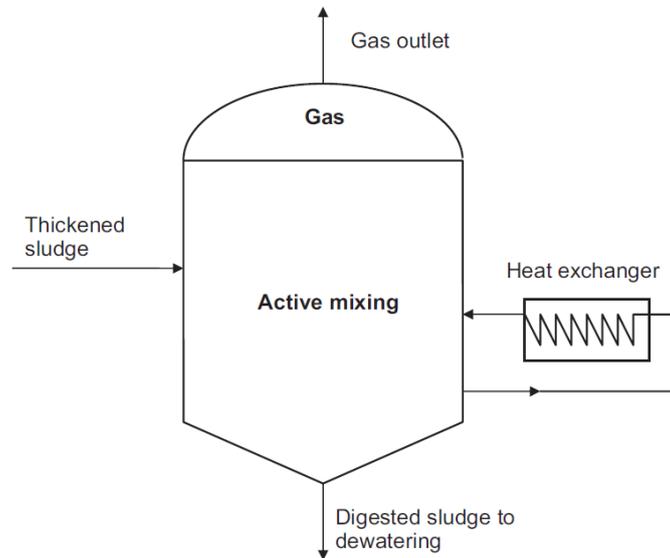


Figura 11: Schematizzazione di un digestore ad alto carico monostadio (Appels et al. 2008)

Per il calcolo del volume del digestore si impone un tempo di residenza idraulico pari a 10-20 giorni, generalmente in impianti di grandi dimensioni si fissa un tempo pari a 15 giorni, mentre per impianti di dimensioni ridotte viene fissato un tempo pari a 20 giorni.

3.7.3 Reattori ad alto carico bi-stadio

Questa conformazione prevede l'accoppiamento in serie di un digestore ad alto carico con un digestore secondario, utilizzato per la separazione del surnatante. In particolare, il digestore primario viene mantenuto in condizioni di alto carico, con temperature che ricadono nel regime mesofilo ed assicurando la completa miscelazione; il fango in uscita dal primo digestore permette di alimentare il digestore secondario, dove non sono previste né operazioni di riscaldamento né di miscelazione.

La produzione di biogas avviene principalmente nelle fasi iniziali della digestione e dunque riguarda principalmente l'unità primaria ma con ridotte produzioni anche nel digestore secondario.

Il fango viene alimentato esclusivamente dall'unità primaria, mentre il digestato viene prelevato dall'unità secondaria, il recupero del biogas coinvolge entrambe le unità.

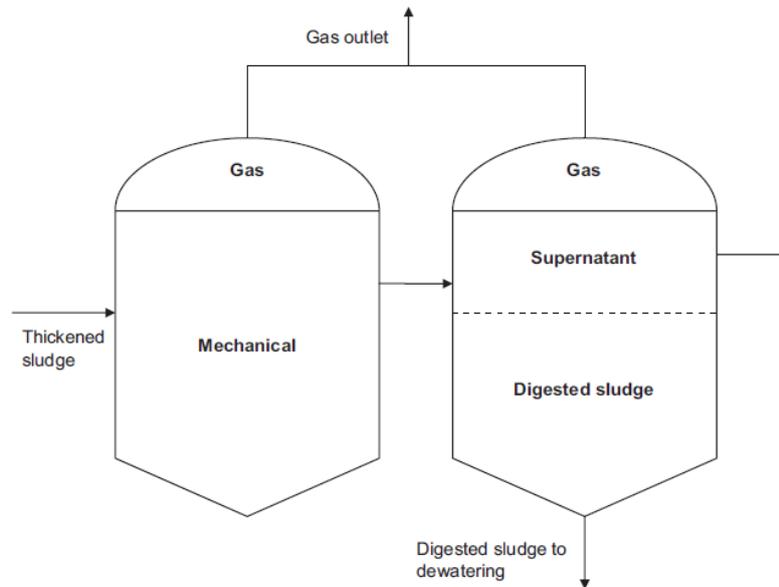


Figura 12: Schematizzazione di un digestore ad alto carico bi-stadio (Appels et al., 2008)

3.7.4 Processi in discontinuo (Batch)

Prevedono l'alimentazione del reattore in modalità discontinua, con conduzione del processo anaerobico fino a quando il substrato organico non viene completamente degradato ad opera della popolazione batterica coinvolta, in questo modo è possibile sfruttare l'intera curva di crescita batterica. A fronte della produzione di biogas discontinua, presentano caratteristiche impiantistiche molto semplici.

3.7.5 Processi in continuo

Nei processi condotti in modalità continua, il reattore viene alimentato in continuo o semi-continuo con tempo di stazionarietà del substrato all'interno del digestore espresso in termini di tempo di residenza idraulico (HRT). Il digestore viene alimentato costantemente, ne consegue una produzione di biogas continua. Questa tipologia impiantistica viene suddivisa in reattori a flusso a pistone (plug-flow) o completamente miscelati (CSTR).

- Plug-flow, sono reattori a geometria tubolare disposti orizzontalmente per il quale non sono previste azioni di miscelazione. La caratteristica principale di questa tipologia impiantistica è che il gradiente di composizione varia in direzione orizzontale mentre risulta costante in ogni sezione del reattore. Questa soluzione

viene impiegata nel caso in cui il contenuto dei solidi presenti valori compresi tra il 10-14% ed HRT variabile tra 20-30 giorni (Ann C. Wilkie, 2005).

- CSTR, sono sistemi completamente miscelati e rappresentano la tipologia più diffusa sul mercato Europeo. La concentrazione del substrato e della biomassa attiva è omogenea in qualunque punto interno al digestore, ed è uguale a quella dell'effluente in uscita al reattore. I sistemi CSTR si prestano adatti nel caso in cui il contenuto di solidi sia compreso tra il 3-10% con tempo di residenza idraulico variabile tra i 20-25 giorni (Ann C. Wilkie, 2005).

Un parametro di fondamentale importanza nella scelta relativa alla tipologia impiantistica necessaria per la conduzione ottimale del processo di digestione anaerobica, riguarda il tempo di residenza dei solidi (SRT). In particolare, nel caso di reattore CSTR, SRT inferiori a 5 giorni, risulterebbero insufficienti a garantire un processo di digestione stabile. La stabilità del processo viene garantita per $SRT > 10$ giorni (Appels et al., 2008); una rappresentazione schematica della dipendenza tra SRT e produzione specifica di biogas, viene mostrato in Figura 13.

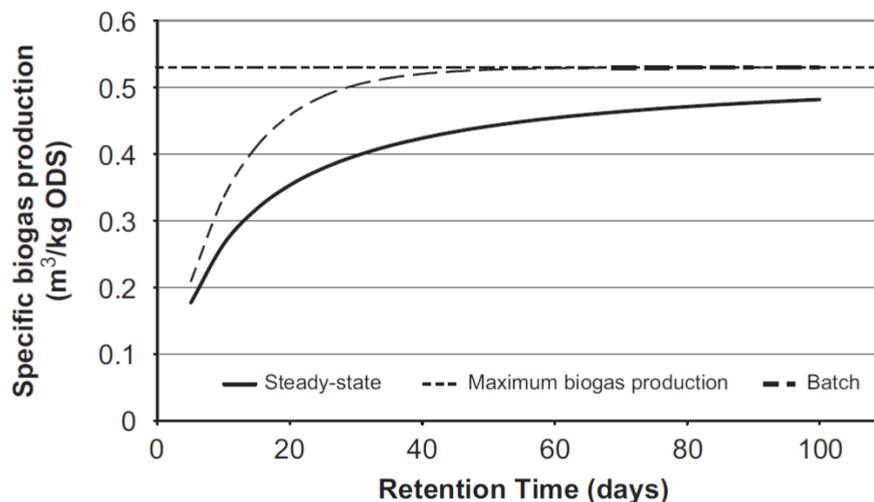


Figura 13: Produzione di biogas vs. SRT (Appels et al., 2008)

CAPITOLO 4 - Modalità di pretrattamenti alla digestione anaerobica: stato dell'arte

La digestione anaerobica rappresenta una delle tecnologie più utilizzate e oggetto di studio nell'ambito della stabilizzazione dei rifiuti di natura organica ed in particolare per i fanghi prodotti dalla depurazione delle acque reflue urbane ed industriali. In tal senso, il processo anaerobico si presta molto favorevole alla stabilizzazione dei fanghi grazie al basso impatto ambientale e all'elevato potenziale connesso al recupero energetico. Tuttavia, l'implementazione della digestione anaerobica sui fanghi biologici si caratterizza da basse produzioni specifiche di metano, connesse alla scarsa biodegradabilità dei fanghi di supero in ragione delle loro caratteristiche di natura biologica che sfavoriscono le cinetiche di reazione coinvolte durante il processo. Inoltre, la fase di idrolisi delle cellule avviene con velocità molto ridotte, limitando l'efficienza dell'intero processo di digestione, con tempi di residenza idraulici alti, circa 20-30 giorni (Serkan et al., 2013), che richiederebbero reattori con volumi notevoli al fine di garantire una digestione dei fanghi efficace.

La difficoltà nella digestione dei fanghi provenienti dai processi di sedimentazione secondaria è legata alla naturale conformazione delle cellule, caratterizzate dalla presenza di un involucro semi-rigido, costituito da una EPS (extracellular polymeric substances) che esercita un'azione protettiva nei confronti delle cellule durante la lisi-osmotica.

L'applicazione dei pretrattamenti sui fanghi di supero, nella fase antecedente alla digestione anaerobica, favorisce la rottura delle membrane cellulari con conseguente rilascio della sostanza organica contenuta all'interno delle cellule stesse, rendendo il substrato più biodegradabile e facilmente digeribile da parte dei batteri anaerobici.

Un incremento dell'efficienza della fase di lisi si traduce in un miglioramento nelle cinetiche coinvolte durante il processo anaerobico, favorendo l'efficienza di abbattimento della sostanza secca e andando ad incrementare la produzione specifica di metano potenzialmente conseguibile attraverso il processo di digestione anaerobica, con ripercussioni favorevoli sotto un punto di vista energetico e dunque economico. I pretrattamenti favoriscono inoltre l'eliminazione di numerosi agenti patogeni, ad esempio escherichia-coli, migliorando l'igienizzazione del fango; per contro, si potrebbe manifestare un peggioramento nella qualità del surnatante, che dovrà essere ricircolato in testa alla linea acque dell'impianto di depurazione, incrementandone i costi di gestione.

L'efficacia dei pretrattamenti può essere valutata attraverso il calcolo del grado di lisi, noto come *Disintegration Rate*, che può essere calcolato come segue (Ruffino et al., 2015):

$$DR (\%) = \frac{sCOD_1 - sCOD_0}{COD_{TOT} - sCOD_0} (100\%)$$

Con:

- COD_{TOT} , COD totale del campione;
- $sCOD_1$, COD solubile dopo il pretrattamento;
- $sCOD_0$, COD solubile prima del trattamento.

Il calcolo di questo parametro permette di stabilire una relazione tra il COD solubile rilasciato durante il trattamento di lisi con il COD relativo alla frazione particolata, corrispondente alla frazione che effettivamente può essere idrolizzata durante il trattamento. Di seguito viene fornita una sintesi delle principali modalità di pre-trattamento, proposte da diversi studi riportati in letteratura, principalmente si tratta di pretrattamenti di natura meccanica, termica, biologica o chimica.

Durante la sperimentazione condotta per la stesura della presente tesi si è effettuato un focus sui trattamenti che prevedono l'utilizzo di un agente alcalino accoppiato all'impiego di basse temperature di trattamento (<100 °C).

4.1 Pretrattamento meccanico

I pretrattamenti di natura meccanica permettono di disintegrare le particelle solide costituenti il substrato, con il rilascio della sostanza organica ed aumento della superficie specifica delle particelle stesse.

L'aumento della superficie specifica migliora il contatto tra biomassa attiva e substrato, favorendo il processo di digestione anaerobica. Tra i pretrattamenti di natura meccanica troviamo principalmente trattamenti ad ultrasuoni, collisione su piastra e omogeneizzazione ad alta pressione; di seguito se ne fornisce una breve descrizione.

4.1.1 Trattamenti ad ultrasuoni

I trattamenti ad ultrasuoni sfruttano le vibrazioni generate da una sonda meccanica in grado di generare delle azioni di compressione e dilatazione. Questo tipo di trattamento può essere conseguito a basse o alte frequenze; l'utilizzo di basse frequenze (20-40 kHz) favorisce la cavitazione delle particelle, mentre alte frequenze, promuovono reazioni chimiche con formazione di radicali come OH^* , OH_2^* , H^* .

Oltre che definire quale frequenza utilizzare per il trattamento, è necessario specificarne la durata, l'energia specifica necessaria e la concentrazione dei solidi totali ST. L'aumento della concentrazione dei solidi nel fango comporta un incremento della viscosità con conseguente riduzione della generazione di bolle ottenute per cavitazione (Ariunbaatar et al., 2014).

Tabella 16: Schematizzazione dei principali risultati a seguito di un pretrattamento meccanico ad ultrasuoni (Carrère et al., 2010)

Sostanza	Condizioni di pre-trattamento	Condizioni di digestione anaerobica	Risultati
Fango di supero (SRT=16 giorni)	41 kHz 150 min	Semi-continuo, HRT: 8 d, 37 °C	Aumento dei VS rimossi dal 21.5% al 33.7 %
Fango di supero	5000 kJ kg ⁻¹ TS	Semi-continuo, HRT: 20 d	Aumento di produzione di biogas + 36 %
Fango di supero (17.1 g TS/L)	20 kHz 108000 kJ kg ⁻¹ TS	Batch, 50 d, 37 °C	Aumento di produzione di biogas + 84 %
Fango di supero (2.14 g TS/L)	20 kHz 9690 kJ kg ⁻¹ TS	Batch, 35 d, 36 °C	Aumento di produzione di biogas + 44 %
Fango di supero	30 kWh m ⁻³ di fango	Continuo, HRT: 20 d	Aumento di produzione di biogas + 37 %. Aumento rimozione VS +25%
Fango di supero	sonicazione al 25% di fango di supero	WWTP 330000 PE	Aumento di produzione di biogas +30%

4.1.2 Trattamento meccanico mediante omogeneizzazione ad alta pressione

Il fango, sottoposto ad una forte pressione, pari circa a 900 bar, viene inviato ad una valvola di omogeneizzazione, soggetto ad una forte depressurizzazione. La rottura delle cellule viene determinata dalle accentuate differenze di pressione caratterizzanti il metodo (Ariunbaatar et al., 2014).

Tabella 17: Principali risultati ottenuti a seguito di un trattamento di omogeneizzazione ad alta pressione (Carrère et al., 2010)

Sostanza	Condizioni di pretrattamento	Condizioni di digestione anaerobica	Risultati
Fango di supero	ΔP 300 bar (750 kJ/kgTS)	CSTR, HRT=10-15 giorni, 35 °C	Aumento del CH ₄ prodotto, da 129 a 206 mL/gVSin (+60%)
Fango di supero	ΔP 300 bar (750 kJ/kgTS)	Reattore a biomassa fisso HRT=2-5 giorni 35 °C	Metano prodotto pari a 178 mL/gVSin
Fango di supero	ΔP 600 bar	CSTR, HRT=20 giorni 36°C	Aumento del CH ₄ prodotto, da 350 a 413 mL/gVSin (+60%)

4.1.3 Trattamento meccanico mediante collisione su piastra

Il fango viene sottoposto a pressioni pari a 30-50 bar e urtato su una piastra metallica, con velocità pari a 30-300 m/s, generando la rottura delle particelle stesse. Questa tecnologia viene applicata esclusivamente su scala di laboratorio, evidenziando un notevole decremento del tempo di residenza idraulico (Carrère et al., 2010).

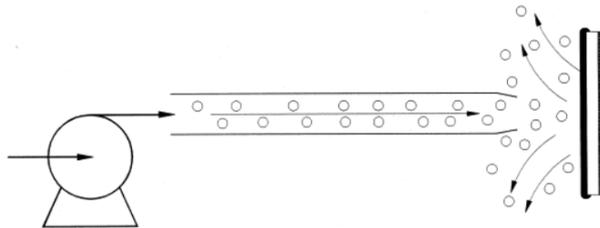


Figura 14: Schematizzazione del trattamento meccanico mediante collisione su piastra (Hwang et al., 2000)

Tabella 18: Principali risultati ottenuti a seguito di un trattamento mediante collisione su piastra (Carrère et al., 2010)

Sostanza	Condizioni di pretrattamento	Condizioni di digestione anaerobica	Risultati
Fango di supero	ΔP 30 bar	Batch 26 giorni, 35°C	Aumento dei VS rimossi, dal 35% al 50% (+43%)
Fango di supero (14-18 g TS/L)	ΔP 30 bar	CSTR, HRT= 13,8,6 giorni	VS rimossi pari al 30 %

4.1.4 Trattamento meccanico mediante macinazione con mulini a sfera

La rottura delle cellule costituenti il fango, viene promossa grazie all'azione di forze di taglio indotte dal movimento delle sfere macinanti installate all'interno di un cilindro rotante.

Tabella 19: Principali risultati ottenuti a seguito di un trattamento mediante mulini a sfera (Carrère et al., 2010)

Sostanza	Condizioni di pretrattamento	Condizioni di digestione anaerobica	Risultati
Fango di supero (STR=3giorni)	Diametro delle sfere=0.35 mm; velocità delle sfere 6 m/s; Es=2000 kJ/kgST	CSTR, HRT= 7giorni	Aumento dei VS rimossi, dal 42% al 47% (+12%)
Fango di supero (STR=3giorni)	Diametro delle sfere=0.35 mm; velocità delle sfere 6 m/s; Es=2000 kJ/kgST	Reattore a biomassa fissa, HRT=2 giorni	Aumento dei VS rimossi, passati dal 26% al 37% (+88%)

4.2 Pretrattamenti di natura biologica

Uno dei pretrattamenti biologici più diffusi è il TPAD, finalizzato all'intensificazione della fase di idrolisi (*Temperature Phased Anaerobic Digestion*). L'applicazione di questo metodo implica l'adozione di una particolare configurazione impiantistica bi-stadio: nel primo digestore il fango viene mantenuto in condizioni di termofilia (55°C) oppure di ipertermofilia (77°C), dove si sviluppano colonie microbiche in grado di accelerare la fase idrolitica; mentre nel secondo digestore avvengono le restanti reazioni relative alla digestione anaerobica, alle condizioni di normali temperature di processo. Il tempo di permanenza dei fanghi all'interno del primo digestore varia in base alla natura del fango stesso: per un fango primario sono sufficienti 1-2 giorni, mentre per un fango secondario o misto sono necessari circa 7 giorni (Carrère et al, 2010).

Tabella 20: Principali risultati ottenuti a seguito di un pretrattamento biologico TPAD (Carrère et al., 2010)

Sostanza	Condizioni di pretrattamento	Condizioni di digestione anaerobica	Risultati
Fango di supero	Microaerobiche, 65 °C, 1 giorno	CSTR, HRT 21 e 42 giorni, 35 °C	Aumento del COD rimosso (+30%); No aumento biogas
Fango di supero	70 °C, 2 giorni	CSTR, HRT 13 giorni, 55°C	Aumento della produzione di CH ₄ , passata da 40 a 55 mL/Lg (+28%)
Fango primario	70 °C, 2 giorni	CSTR, HRT 13 giorni, 55°C	Aumento della produzione di CH ₄ , passata da 146 a 162 mL/g (+11%)
Fango primario	70 °C, 2 giorni	CSTR, HRT 13 giorni, 55°C	Aumento della produzione di CH ₄ , passata da 13,6 a 20.1 mmol/g VSin (+48%)
Fango primario	50-65 °C, 2 giorni	CSTR, HRT 13-14 giorni, 35 °C	Aumento della produzione di CH ₄ del 25 %

4.3 Pretrattamenti termici

I pretrattamenti di natura termica costituiscono una delle tecniche più studiate e largamente applicate nell'ambito dei trattamenti sui fanghi biologici di supero finalizzati all'ottimizzazione del processo di digestione anaerobica. Le temperature utilizzate sono comprese generalmente tra i 50-250 °C, ma viene effettuata una netta distinzione tra i trattamenti termici condotti a basse temperature, caratterizzate da una temperatura inferiore ai 100 °C, ed i trattamenti termici condotti ad alte temperature, superiori ai 100 °C.

L'efficacia dei pretrattamenti termici varia in funzione della temperatura prescelta e della durata del trattamento, tuttavia la conduzione dei trattamenti termici a temperature superiori ai 180 °C, promuove la formazione di prodotti chimici che possono influenzare l'agglomerazione delle particelle costituenti il fango. Uno dei fenomeni più conosciuti è la "reazione di Mallaird" che si verifica tra carboidrati e amminoacidi, con formazione di substrati complessi difficilmente degradabili e con conseguente inibizione del sistema (Ariunbaatar et al., 2014).

La scelta della temperatura e del tempo di trattamento è funzione del tipo di fango da trattare, tuttavia, nonostante i numerosi vantaggi caratteristici del metodo, l'utilizzo di temperature superiori ai 100 °C comporta costi energetici notevoli che difficilmente riescono ad essere bilanciati dalla vendita di energia elettrica prodotta dal processo di digestione anaerobica.

In tal senso la ricerca si sta indirizzando nei confronti dei trattamenti termici a basse temperature che presentano costi energetici notevolmente inferiori e sono anche il fulcro di questa tesi.

4.3.1 Pretrattamenti termici condotti a temperature superiori ai 100 °C

Tra i diversi studi sperimentali proposti in letteratura, nell'ambito dei pretrattamenti di natura termica condotti ad elevate temperature, viene di seguito presentato lo studio dal titolo "*Thermal pretreatment and hydraulic retention time in continuous digesters fed with sewage sludge*" condotto dal gruppo di ricerca di Pérez-Elvira (2013).

L'obiettivo di questo studio consiste nella valutazione degli effetti indotti dai pretrattamenti termici sulla digestione anaerobica dei fanghi di depurazione, valutando inoltre la possibile riduzione dell'HRT dei digestori. Il fango primario e il fango biologico sono stati prelevati dall'impianto di trattamento delle acque reflue di Valladolid (Spagna), e miscelati con rapporto 50/50% (gVS/VS), con una concentrazione finale pari a circa 40 gSV/L. Il fango prelevato e miscelato ha permesso di alimentare tre digestori (in continuo) da 200 L, denominati A, B e C, che operano ad una temperatura di 35 °C. I digestori A e C sono caratterizzati da un HRT di 20 giorni, mentre il digestore B presenta un HRT pari a 10 giorni. Il fango di supero è stato preliminarmente pretrattato termicamente con una temperatura pari a 170 °C, una durata pari a 40 minuti, e una pressione pari a 7.6 bar. I digestori operano in tre fasi distinte: una prima fase di avviamento pari a 50 giorni, una seconda fase pari a circa 80 giorni e una terza fase finale pari a 30 giorni, per un totale pari approssimativamente a 160 giorni. I digestori A e B sono stati alimentati con fango primario non pretrattato e fango di supero pretrattato termicamente, mentre il digestore C è stato alimentato con fango primario e secondario, non soggetti ad alcun pretrattamento. I risultati ottenuti hanno mostrato un leggero incremento in termini di produzione di metano nel caso del digestore A, che presenta un aumento del 12% nella produzione di metano rispetto al digestore di controllo C. Mentre nel digestore B si è riscontrato un forte incremento pari 83.6% rispetto al digestore C. Questi risultati evidenziano il potenziale dell'idrolisi termica, non solo in termini di produzione di metano, ma anche in funzione dell'HRT, con possibilità di riduzione di tale parametro e conseguente riduzione delle dimensioni dei digestori in applicazioni su larga scala. I risultati ottenuti vengono schematizzati in Tabella 25.

Tabella 21: Performance media dei digestori A, B e C considerando le fasi II e III (Pérez-Elvira et al., 2013)

	Phase II			Phase III		
	A	B	C	A	B	C
CH ₄ production (L/d)	104 ± 17	162 ± 29	89 ± 20	120 ± 25	219 ± 57	117 ± 17
Effluent COD (gO ₂ /L)	28 ± 2	30 ± 2	33 ± 3	29 ± 2	32 ± 2	32 ± 3
Effluent NH ₄ ⁺ (gN/L)	1.4 ± 0.1	1.3 ± 0.1	1.0 ± 0.2	1.6 ± 0.2	1.6 ± 0.2	1.3 ± 0.1

Dai risultati ottenuti è interessante notare l'incremento della concentrazione di ammonio nei digestori A e B alimentati con fango di supero pretrattato termicamente. Come evidenziato già in altri studi (Photilangka et al., 2008) i trattamenti termici sono responsabili di un aumento della concentrazione di ammonio durante la digestione anaerobica, questo aumento tende a manifestarsi in maniera più accentuata nell'ultima fase della digestione anaerobica (fase III). In Figura 15 viene mostrato l'andamento della produzione cumulata di CH₄ in funzione del tempo, mettendo in evidenza l'incremento ottenuto utilizzando pretrattamenti di natura termica.

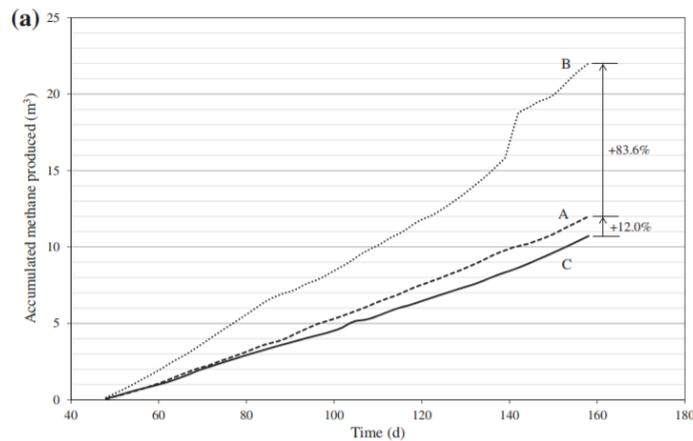


Figura 15: Andamento della produzione cumulata di metano in funzione del tempo per i digestori A, B e C (Pérez-Elvira et al., 2013)

Di seguito vengono riportati i principali risultati ottenuti in letteratura nell'ambito dei pretrattamenti di natura termica condotti ad elevate temperature.

Tabella 22: Principali risultati ottenuti a seguito di un pretrattamento di idrolisi termica (Carrère et al., 2010)

Sostanza	Condizioni di pretrattamento	Condizioni di digestione anaerobica	Risultati
Fango di supero	175 °C, 30 min.	CSTR, HRT: 15 giorni, 35 °C	Aumento della produzione di CH ₄ , passata da 115 a 186 mL/g COD _{in} (+62%)
Fango di supero	175 °C, 60 min.	Batch 25 giorni, 35 °C	Aumento del COD, convertito a CH ₄ passato dal 48 al 68%, (+42%)
Fango di supero	175 °C, 60 min.	CSTR, HRT: 5 giorni, 35 °C	Aumento della produzione di biogas passata da 108 a 216 mL/g COD _{in} (+100%)
Fango di supero	160 °C	WWTP 45000 AE, CSTR, HRT: 15 giorni	Aumento del biogas prodotto pari al 60%
Fango di supero	170 °C, 30 min. 7 bar	HRT: 12 giorni	Aumento della produzione di biogas (40-50%) Aumento produzione energia elettrica (40%)

4.3.2 Pretrattamenti termici condotti a temperature inferiori ai 100 °C

I pretrattamenti condotti ad elevate temperature richiedono notevoli costi di esercizio, connessi all'elevata energia richiesta dal trattamento. L'incremento di energia che può essere recuperata, grazie all'ottimizzazione del processo di digestione anaerobica, viene in gran parte bilanciata dalla richiesta energetica necessaria per sottoporre il fango alle temperature caratterizzanti le modalità di pretrattamento; questo aspetto riduce notevolmente la redditività complessiva del processo. L'applicazione di pretrattamenti termici condotti a basse temperature (<100 °C) potrebbe superare questo inconveniente. Nel caso di basse temperature, è la durata del trattamento che gioca un ruolo dominante nell'efficacia del processo (viceversa nel caso di temperature superiori ai 100 °C, è il valore di temperatura a rivestire un ruolo essenziale nell'efficacia complessiva del pretrattamento). I pretrattamenti termici, condotti a temperatura inferiori ai 100 °C, non permettono la degradazione di molecole complesse, ma inducono semplicemente una deflocculazione delle macromolecole. Mentre secondo ulteriori studi è stato dimostrato che i pretrattamenti termici (<100 °C) favoriscono la solubilizzazione delle proteine e dei carboidrati particolati.

Tra le poche ricerche effettuate, si evidenzia lo studio condotto dal gruppo di ricerca del Politecnico di Torino dal titolo *“Improvement of anaerobic digestion of sewage sludge in a wastewater treatment plant by means of mechanical and thermal pre-treatments: performance, energy and economical assessment”* condotto dal gruppo di ricerca di B. Ruffino (2015), in cui le prove sperimentali sono state focalizzate sull'analisi dell'influenza della temperatura e della durata del trattamento sull'efficacia dei pretrattamenti condotti a basse temperature. Si è proceduto con la valutazione dell'incremento della produzione di biogas relativo al processo di digestione anaerobica dei fanghi di supero a seguito del pretrattamento termico, valutandone la fattibilità tecnico-economica a piena scala. Lo studio è stato condotto in collaborazione con il gruppo SMAT, responsabile della gestione dell'impianto di depurazione delle acque reflue di Castiglione Torinese. Il problema principale dell'impianto studiato, è che al fine di mantenere costanti i parametri di processo relativi alla digestione anaerobica del solo fango di supero è necessario l'ausilio di una fonte energetica esterna, dunque, il bilancio energetico risulta negativo. Per ottimizzare il processo di digestione anaerobica e ottenere un bilancio energetico positivo sono state proposte le seguenti alternative:

- impiego di pretrattamenti sui fanghi di supero al fine di incrementare la produzione specifica di metano;
- utilizzo di ispessitori dinamici finalizzati all'incremento della percentuale di secco nei fanghi, che permettono di ottenere una concentrazione di secco compresa tra il 3,5 e 8 %. L'aumento del tenore di secco consente di ridurre il volume di fango da trattare e di conseguenza una riduzione dell'energia richiesta per il processo di digestione;
- accoppiamento delle due soluzioni sopra riportate.

Le prove sperimentali dello studio in questione riguardano principalmente l'effetto dei pretrattamenti termici sull'incremento della produzione specifica di metano ottenuta dal processo di digestione anaerobica dei fanghi di supero. I pretrattamenti sono stati condotti mediante l'utilizzo di bottiglie di vetro da laboratorio, riempite con 300 mL di fango di supero, con una concentrazione di solidi totali pari al 4%, le bottiglie sono state immerse in un bagno termostato preriscaldato al valore di temperatura stabilita per il test. Le temperature utilizzate per il pretrattamento sono state pari a 70 °C, 80 °C e 90 °C per un tempo di 1, 2, 3, 6, 9 e 15 ore. Tempi di trattamento maggiori non sono stati considerati, poiché in tal caso si avrebbe un significativo incremento dell'energia richiesta. A seguito

del trattamento i campioni di fango sono stati fatti raffreddare e attraverso un'operazione di centrifugazione (4000 rpm, 15 minuti) la componente solubile è stata separata dalla componente corpuscolare, con ulteriore filtrazione a 0,45 μm . Sulla componente filtrata sono state condotte ulteriori analisi su pH, conducibilità elettrica (EC), COD solubile e ammonio. Si riportano i risultati ottenuti (Tabella 23) a seguito della caratterizzazione dei fanghi (prima e dopo il pretrattamento termico).

Tabella 23: Risultati ottenuti a seguito delle analisi condotte sulla caratterizzazione dei fanghi trattati e non trattati (Ruffino et al., 2015)

	TS (%)	VS/TS (%)	TCOD (mg/L)	SCOD (mg/L)	DR (%)	pH	EC ($\mu\text{S/cm}$)	NH_4^+ (mg/L)
UNT 1	4.74	72.8	48,500	146	-	7.03	1300	37.7
80 °C, 3 h	4.74	72.8	48,500	10,550	21.5	6.37	2060	193
90 °C, 3 h	4.74	72.8	48,500	11,590	23.7	6.41	2400	197
UNT 2	3.82	70.1	40,000	354	-	6.94	1590	53.3
70°C, 3 h	3.82	70.1	40,000	8,370	20.2	6.49	2260	178
70°C, 15 h	3.82	70.1	40,000	11,340	27.7	6.68	4860	712

L'efficacia del pretrattamento termico sui fanghi di supero è stata valutata in termini di *Disintegration rate (DR)*. Dai risultati ottenuti si osserva come il COD solubile sia influenzato non solo dalla temperatura ma soprattutto dalla durata del trattamento. In particolare si può evidenziare, un incremento del DR compreso tra il 15% e il 25% per un valore di temperatura pari a 70 °C, tra il 15% e il 28% per un valore di temperatura pari a 80 °C e del 19-30 % per una temperatura pari a 90 °C, per una durata del trattamento minore di 3 ore. Per i pretrattamenti durati 6, 9 e 15 ore, l'efficienza del trattamento condotto a 80 °C si colloca quasi al punto medio tra i risultati ottenuti tra i 70 e 90 °C. Dall'andamento della curva relativa al Disintegration Rate, si riscontra una variazione della pendenza per trattamenti superiori alla durata di 3 ore, comportando una riduzione del COD solubile e di conseguenza una minore efficacia del pretrattamento (Figura 16).

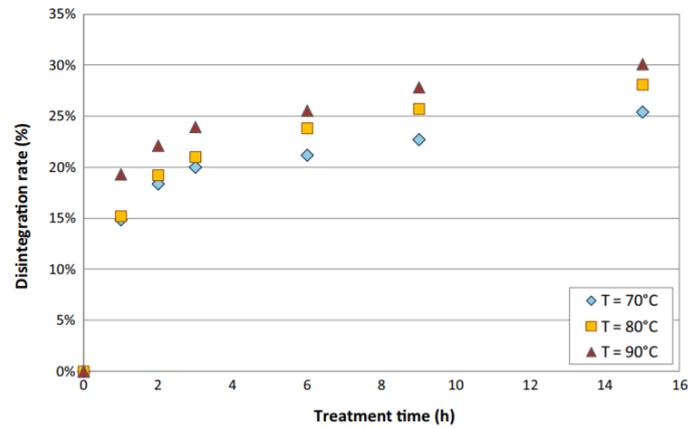


Figura 16: Andamento del DR in funzione della temperatura e del tempo di trattamento (Ruffino et al., 2015)

Per valutare l'influenza del trattamento sul processo di digestione anaerobica in termini di produzione specifica di metano, sono state condotte delle prove in modalità batch utilizzando i seguenti campioni di fango pretrattati: 70 °C, 80 °C e 90 °C, per 3 h e 70 °C per 15 h. La durata della prova è stata di 20 giorni e ha portato ai seguenti risultati: per i campioni trattati con temperature pari a 80 °C e 90 °C, per 3 h, si osserva un incremento della produzione di metano rispettivamente del 29.2 % e 31.2% rispetto ad un fango non trattato; per i campioni trattati con temperatura pari a 70 °C, per 3h e 15h, si riscontra un incremento pari al 21.0% e 18.9% rispetto ad un fango non trattato. Per quanto concerne le produzioni specifiche, i risultati ottenuti sono stati pari a 0.216 e 0.219 Nm³ /kgVS per fanghi pretrattati a 80 °C e 90 °C per 3 h, rispetto ad un fango non pretrattato con produzione specifica pari a 0.167 Nm³/kgVS.

Tabella 24: Risultati ottenuti a seguito del processo di digestione anaerobica condotta in Batch (Ruffino et al., 2015)

	Biogas production (Nm ³ /kgVS)	Biogas production increment (%)	CH ₄ production (Nm ³ /kgVS)	CH ₄ production increment (%)	CH ₄ average content (% v/v)	CH ₄ average content increment (%)
UNT 1	0.234	-	0.138	-	59.2	-
80 °C, 3 h	0.287 ± 0.007	22.7	0.179 ± 0.00	29.2	62.3	5.2
90 °C, 3 h	0.295 ± 0.00	26.1	0.182 ± 0.002	31.4	61.6	4.05
UNT 2	0.262	-	0.167	-	63.8	-
70°C, 3 h	0.312 ± 0.007	18.9	0.202 ± 0.011	21	64.8	1.57
70°C, 15 h	0.302 ± 0.009	15.1	0.199 ± 0.006	18.9	65.7	2.98

Viene citato un ulteriore studio proposto da Xiaocong Liao, dal titolo *“Accelerated high-solids anaerobic digestion of sewage sludge using low-temperature thermal pretreatment”* (2016). In questo caso, la digestione anaerobica viene condotta su fanghi di depurazione pretrattati termicamente caratterizzati da un elevato contenuto di solidi, che permettono di utilizzare digestori più piccoli e di ridurre il fabbisogno energetico.

I fanghi trattati presentano un contenuto di solidi superiore al 10% e sono stati sottoposti a trattamenti termici con temperature pari a 60, 70 e 80 °C. I risultati hanno evidenziato un incremento nella quantità dei substrati accessibili e la conseguente riduzione della viscosità del fango. Per quanto attiene la produzione di biogas condotta in modalità batch, questa ha subito un incremento rispettivamente pari al 7.3-15.6-24.4% (se comparato con un fango non trattato). Si sono inoltre riscontrate elevate concentrazioni di acidi grassi volatili e bassi valori di pH, entrambi i fenomeni derivano dal pretrattamento termico, anche se nessuno di questi aspetti ha esercitato un effetto negativo sul processo. Lo studio ha evidenziato che le migliori condizioni di pretrattamento si sono riscontrate ad una temperatura di 70 °C per una durata di trattamento pari a 30 minuti.

I pretrattamenti sono stati poi applicati ad un digestore semi-continuo alla scala pilota, evidenziando un incremento nella resa di biogas pari all'11% (rispetto ad un fango non trattato), con riduzione dei tempi di digestione da 22 a 15 giorni. Anche in questo caso si conferma l'efficacia dei pretrattamenti condotti a basse temperature per accelerare e ottimizzare il processo di digestione anaerobica.

Si evidenzia però un aumento della concentrazione di azoto ammoniacale nel surnatante a seguito del processo di digestione anaerobica che ha causato una leggera inibizione del processo.

4.4 Pretrattamenti di natura chimica

I pretrattamenti chimici impiegano forti reagenti che permettono di deformare le membrane e le pareti cellulari, favorendo il rilascio di materiale organico disponibile per l'attività enzimatica. I principali reagenti impiegati in letteratura comprendono, acidi, alcali e ossidanti.

4.4.1 Ozonizzazione

Il trattamento di ozonizzazione sui fanghi è il metodo chimico più impiegato nell'ambito dei pretrattamenti finalizzati all'ottimizzazione del processo di digestione anaerobica. Il trattamento con ozono favorisce la solubilizzazione parziale dei fanghi, accelerando il processo di idrolisi; l'efficacia del trattamento è dose dipendente e linearmente correlato con la quantità di ozono applicato. Tuttavia, una dose di ozono troppo elevata potrebbe causare la mineralizzazione parziale o completa della materia organica rilasciata, che incide sulla produzione di metano, rendendo inutile l'implementazione del pretrattamento. La dose ottimale di ozono per la solubilizzazione dei fanghi varia tra 0.05 e 0.5 g O₃/ST, in funzione delle caratteristiche del fango. Il trattamento con ozono richiede costi energetici elevati, correlati all'elevata intensità energetica richiesta per la produzione di ozono, circa 12.5 kWh/kg O₃, e per il trasferimento dell'ozono sul fango, 2.5 kWh/kg O₃ (Guangyin Zhen et al., 2017).

Di seguito vengono riportati i principali risultati ottenuti in letteratura nell'ambito dei pretrattamenti di natura chimica mediante ozonizzazione.

Tabella 25: Principali risultati ottenuti a seguito di un pretrattamento chimico con ozono (Carrère et al., 2010)

Sostanza	Condizioni di pretrattamento	Condizioni di digestione anaerobica	Risultati
Fango attivo (sintetico)	0,05 g O ₃ /g COD	CSTR, HRT: 28 giorni, 35° C	Aumento dei TS rimossi, passati dal 31% al 59% (+90%)
Fango attivo (sintetico)	0,045 g O ₃ /g TS sistema di ricircolo all'uscita del digestore	CSTR HRT: 28 giorni, 35° C	TS rimossi pari all'85%
Fango di supero	0,16 g O ₃ /g TSS sistema di ricircolo all'uscita del digestore (25%)	CSTR, 35 °C	Aumento del COD rimosso, passato dal 38% al 58% (+53%)
Fango di supero	0,15 g O ₃ /g TS	Batch, 18 giorni, 35° C	Aumento nella produzione di biogas, passata da 150 a 367 mL/g CODin (+145%)

4.4.2 Trattamento chimico Fenton

Un ulteriore tecnologia di ossidazione ben consolidata, nell'ambito dei pretrattamenti chimici dei fanghi, è il processo Fenton, che prevede una reazione tra perossido di idrogeno (H_2O_2) e ioni ferro (Fe^{2+}) che fungono da catalizzatori, con conseguente formazione di radicali ossidrili altamente attivi ($\cdot\text{OH}$). I radicali ossidrili presentano potenziale di ossidazione elevato, pari a +2.80 V (in ambiente acido), rispetto al perossido di idrogeno (+1.36 V) e all'ozono (+2.07 V), risultando particolarmente favorevoli alla disintegrazione dei fanghi e alla lisi cellulare dei microrganismi, con conseguente rilascio del materiale intracellulare e dell'acqua legata. L'applicazione del trattamento chimico con Fenton favorisce la disidratazione dei fanghi, ottimizzando la produzione di biogas e minimizzando il volume di fango destinato a smaltimento. L'efficacia del trattamento dipende da diversi parametri: concentrazione dei reagenti (H_2O_2 e Fe^{2+}), rapporto tra $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$, durata del trattamento, pH e temperatura iniziale. Nel caso in cui il trattamento venga effettuato sui fanghi secondari attraverso l'impiego di 60 g $\text{H}_2\text{O}_2/\text{kg ST}$ e 0.07 g $\text{Fe}^{2+}/\text{kg H}_2\text{O}_2$ si può osservare un aumento del tasso di produzione del metano pari al 15% (Guangyin Zhen et al., 2017). Uno dei principali inconvenienti relativi al trattamento Fenton è la necessità di avere bassi valori di pH ($\text{pH}<4$), per evitare l'idrolisi e la precipitazione di Fe^{3+} .

4.4.3 Pretrattamento acido e alcalino

I pretrattamenti di natura chimica, mediante l'aggiunta di basi o acidi forti, hanno mostrato ottimi risultati in termini di solubilizzazione della biomassa, semplicità d'impiego, alta conversione del metano e soprattutto bassi costi di applicazione. L'idrolisi acida viene eseguita usando principalmente: acido cloridrico (HCl), acido solforico (H_2SO_4), acido fosforico (H_3PO_4) e acido nitrico HNO_3 , mentre i pretrattamenti alcalini vengono eseguiti mediante l'aggiunta delle seguenti basi: idrossido di sodio (NaOH), idrossido di potassio (KOH), idrossido di calcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) e idrossido di magnesio ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) (Guangyin Zhen et al., 2017). L'efficacia del trattamento acido o basico, varia in funzione della tipologia di substrato trattato, a causa della distinta affinità tra acidi o basi e componenti organici. L'utilizzo di acidi è limitato in quanto possono risultare tossici e fortemente corrosivi a causa del pH estremamente basso richiesto; ad esempio per incrementare del 14,3% la resa del metano, prodotto dai fanghi di supero, sarebbe necessario un pH pari a 2. Per far fronte

a tale inconveniente spesso i pretrattamenti di questo tipo vengono accoppiati a pretrattamenti termici o ispessimento preliminare dei fanghi.

L'utilizzo di agenti alcalini ha avuto un maggior successo, nel caso di pretrattamenti sui fanghi destinati a digestione anaerobica, grazie al miglioramento della capacità tampone del sistema, incremento dell'attività metanigena specifica e maggiore stabilità del processo.

Tra i reagenti alcalini, NaOH è il più efficace per la solubilizzazione dei fanghi, presentando ottimi risultati in termini di incremento della produzione specifica di biogas; favorisce ottimi risultati anche KOH, mentre Mg (OH)₂ e Ca(OH)₂ vengono utilizzati raramente.

Tabella 26: Sintesi dei risultati ottenuti riportati in letteratura relativi ai trattamenti chimici e termo-chimici (Carrèrea et al., 2010)

Sostanza	Condizioni di pretrattamento	Condizioni di digestione anaerobica	Risultati
Fango di supero	7 g NaOH/L, 121°C, 30 min	In due tempi: 1. Acidogenesi HRT: 6 giorni, 37 °C, 2. Metanogenesi, HRT 12 giorni, 41 °C	Aumento della produzione di biogas, passata da 290 a 520 L/kg V _{Sin} (+79%)
Fango di supero (17 g/L)	1,65 g KOH/L, pH: 10, 130°C, 30 min	CSTR, HRT: 20 giorni, 35 °C	Aumento della produzione di CH ₄ , passata da 88 a 154 L/kg V _{Sin} (+75%)
Fango di supero	Microonde 160 °C, pH: 12 mediante NaOH 16 min	Semicontinuo, HRT 15 giorni, 37 °C	Aumento della produzione di CH ₄ , passata da 144 a 220 L/kg V _{Sin} (+75%)

Generalmente i pretrattamenti alcalini vengono accoppiati ad altri metodi di disintegrazione dei fanghi, quali: trattamenti ad ultrasuoni, microonde o trattamenti termici, al fine di ridurre il consumo di alcali e massimizzare il recupero di metano. In particolare, di seguito viene proposto uno studio che prevede l'accoppiamento tra un agente basico congiunto all'impiego di temperature oscillanti tra 39 °C e 200 °C. Lo studio proposto è il seguente: *“A case study for a cost-benefit-based, stepwise optimization of thermo-chemical WAS pre-treatment for anaerobic digestion”*(2018), dove viene valutato sotto quali condizioni si ottiene la combinazione più appropriata ed efficiente tra pretrattamento termico e alcalino, di un fango di supero, valutando l'effetto non soltanto in termini di incremento della

produzione di biogas, ma considerando anche i costi associati al pretrattamento e analizzando i benefici conseguiti.

Lo studio viene condotto in fasi consecutive, fissando una variabile alla volta, conducendo esperimenti specifici e combinando i risultati con conoscenze ricavate da letteratura, concentrandosi su alternative a basso dispendio energetico. In particolare le temperature utilizzate hanno un range di variabilità compreso tra 39 °C e 200 °C, mentre gli agenti alcalini accoppiati alle diverse temperature sono stati rispettivamente: alluminati, cenere di biomasse e idrossido di sodio (NaOH), utilizzati in diverse concentrazioni. I fanghi impiegati provengono dall'impianto di depurazione delle acque reflue installato a Zirl, Austria. I campioni di fango prelevati presentano un contenuto di solidi totali (ST) compreso tra il 4-6 % (w/w), solidi volatili (VS) del 70% e pH pari a 7. Gli esperimenti sono stati condotti in triplicati alle temperature di 39, 70, 85, 100, 120, 150, 180 e 200 °C utilizzando un tempo di trattamento pari a 1h, durata considerata ottimale secondo diversi studi. Per determinare la temperatura di trattamento più favorevole, sono stati misurati diversi parametri relativi alla successiva produzione di biogas al fine di aumentare l'affidabilità dei risultati. In particolare sono state condotti analisi sui seguenti parametri di disintegrazione:

- ✓ COD solubile (COD_s); legato alla distruzione e disintegrazione delle pareti cellulari, è inoltre un parametro rappresentativo nei confronti della biodegradabilità del substrato e conseguente potenziale di produzione del biogas.
- ✓ Potassio solubile (K); parametro rappresentativo dell'efficienza della disintegrazione cellulare, si origina a partire dalla rottura delle cellule microbiche.
- ✓ Carbonio organico solubile (DOC); viene prodotto durante il primo step della digestione anaerobica, l'idrolisi, ma viene anche rilasciato dalla rottura delle pareti cellulari a seguito dei trattamenti termici. Quest'ultimo agisce come fonte di nutrienti per i microrganismi ed è correlato al potenziale di produzione di biogas di un substrato.

Allo scopo di ottenere un parametro di riferimento, è stato effettuato un pretrattamento con dosaggio di 1 M NaOH e riscaldamento a 90 °C per 10 minuti sul fango di supero, a tale campione (pretrattato) è stato attribuito un livello di disintegrazione pari al 100% mentre al fango tal quale viene associato un livello di disintegrazione pari allo 0%. I due livelli di

disintegrazione sono stati denominati rispettivamente COD_{max} e COD_{S0} . Usando questi parametri è possibile introdurre un ulteriore parametro utile per la valutazione del tasso di disintegrazione (DD).

$$DD_{COD}(\%) = \frac{(COD_s - COD_{S0})}{(COD_{max} - COD_{S0})} 100$$

Per quanto concerne i pretrattamenti mediante aggiunta di reagenti alcalini, sono stati aggiunti al fango biologico concentrazioni variabili di NaOH, pari rispettivamente a 0.08, 0.04 e 0.02 mol/L. Mentre per i reagenti alcalini quali cenere e alluminati è stata selezionata una molarità pari a 0.04 M.

Dall'analisi dei risultati ottenuti in merito ai parametri DOC, COD e K, tutti suggeriscono un trend simile, relativo al tasso di disintegrazione, mostrando due massimi; un primo picco nel caso di 70 °C (COD e DOC) e 85 °C (K), seguito da valori inferiori nel caso di 120 °C, e valori massimi nel caso di 200 °C (Figura 17). Sebbene i risultati mostrino due temperature ottimali per la disintegrazione delle cellule nell'intervallo di temperatura compreso tra 15°C e 200 °C, diverse ragioni suggeriscono l'applicazione di basse temperature di alimentazione pari a circa 70 °C, tali da consentire elevati risparmi energetici. Questa temperatura inoltre viene supportata anche da ulteriori studi, dimostrando di ottenere i migliori risultati in termini, sia di solubilizzazione del fango e rimozione dei solidi volatili ad un pH pari ad 8, sia in termini di minimizzazione della richiesta energetica.

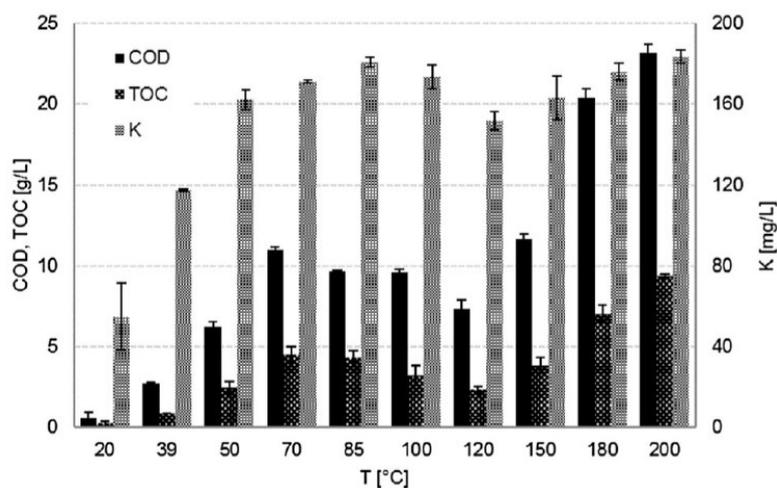


Figura 17: Disintegrazione delle cellule costituenti il fango alle varie temperature utilizzate nello studio (Nagler et al., 2018)

Nella scelta del reagente alcalino più appropriato per il pretrattamento, si tenga presente che NaOH è noto per il suo ottimo funzionamento, mentre cenere e alluminati non sono

conosciuti come reagenti alcalini adatti all'applicazione in pretrattamenti sui fanghi di supero, tuttavia presentano il vantaggio di essere rifiuti industriali a basso costo. Tra le alternative proposte si è scelto di utilizzare un trattamento con NaOH, in quanto presenta un costo stabile e non è soggetto alla variabilità del mercato dei rifiuti.

Si è scelta una concentrazione molare pari a 0.04 M NaOH che risultata la più favorevole in termini di costi e capacità degradativa. Applicando le condizioni ottimali di pretrattamento che prevedono l'accoppiamento di una temperatura di 70 °C e una concentrazione di NaOH pari a 0.04 M, si ha un incremento della disidratazione dei fanghi, con valori che raggiungono il 32% e con conseguente riduzione dei costi di smaltimento. L'implementazione di tale pretrattamento sui fanghi attivi di supero permette di ottenere una produzione potenziale di biogas pari a 213 L_N/kg_{VS}, a fronte di un valore pari a 174 L_N/kg_{VS} nel caso di un fango non trattato, corrispondente ad un aumento del 22.3%. Inoltre, è possibile affermare che l'incremento di pH dovuto al dosaggio di idrossido di sodio non comporta effetti inibitori nei confronti delle colonie microbiche coinvolte nel processo anaerobico. In riferimento ai parametri chimico-fisici, quali solidi totali (ST), COD totale e proteine totali, hanno mostrato tutti una maggiore degradazione rispetto ad un fango non trattato, mentre nel caso dei solidi volatili (VS) la riduzione è stata simile sia per un fango trattato che per un fango tal quale.

Tabella 27: Effetto dei pretrattamenti nei confronti dei TS, COD totale, VS (Nagler et al., 2018)

Campione	Riduzione TS (%)	Riduzione COD tot (%)	Riduzione VS (%)
Fango attivo di supero pretrattato	15	10	3.8
Fango di supero non pretrattato	18	14	4.2

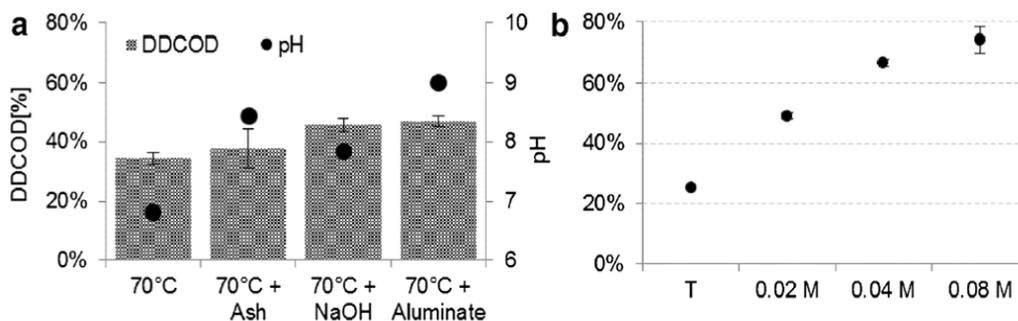


Figura 18: In figura viene mostrato l'andamento del tasso di disintegrazione delle cellule al variare del tipo di reagente e della molarità scelta. Nel grafico a sinistra (a), viene diagrammato il tasso di disintegrazione (DD) calcolato in funzione

del COD e considerando un pretrattamento termico a 70 °C implementato sul fango attivo di supero, aggiungendo un reagente alcalino (cenere, NaOH e alluminato) e fissando un'alcalinità pari a 0.04 M. Il secondo asse mostra come varia il pH a seguito del trattamento sui fanghi. Nel grafico a sinistra (b) viene mostrato l'andamento del tasso di disintegrazione (DD) considerando diverse concentrazioni molari di NaOH (Nagler et al., 2018)

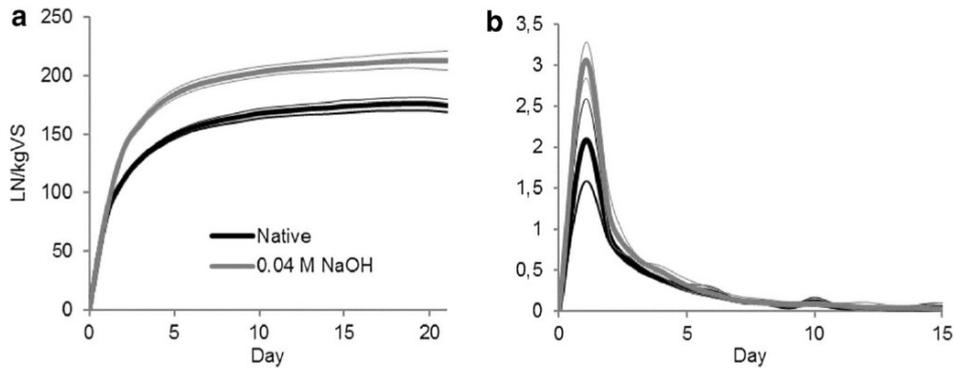


Figura 19: In figura viene mostrato l'andamento della produzione di metano di un fango trattato termo-chimicamente e di un fango non trattato. Il grafico a sinistra (a) mostra la produzione di metano cumulata, mentre nel grafico a destra (b) viene rappresentata la produzione giornaliera di metano. Le linee più spesse indicano il valore medio, mentre le linee più sottili indicano la corrispondente deviazione standard (Nagler et al., 2018)

L'analisi costi-benefici mostra che l'impianto di trattamento della acque reflue preso in esame per lo studio, presenta annualmente un costo complessivo relativo al trattamento e smaltimento dei fanghi di supero prodotti pari 72,342 €/anno; l'implementazione del pretrattamento precedentemente descritto porterebbe ad una riduzione dei costi pari al 21%. Il bilancio energetico risulta positivo, grazie alla minore richiesta di energia elettrica (-22 %) legata all'aumento della produzione di biogas; si ha inoltre una riduzione dei costi di smaltimento (-27%). In Tabella 43 vengono riassunti i principali costi relativi al pretrattamento studiato.

Tabella 28: Calcolo dei costi-benefici relativi all'applicazione di un pretrattamento termo-alcantino implementato sui fanghi di supero (Nagler et al., 2018)

	Native	Treated	Unit	% change
Energy				
Methane potential	174	213	$m_N^3 t_{VS}^{-1}$	22
Electricity ($\eta = 35\%$)	213	260	$MWh a^{-1}$	22
Heat ($\eta = 40\%$)	243	297	$MWh a^{-1}$	22
Degradation efficiency				
Regular degradation (%)	50	50	(w/w)	
Additional degradation (%)	0	11	(w/w)	
TR _A (%)	27	33	(w/w)	21
Affected parameters				
Electricity generation	213	260	$MWh a^{-1}$	22
Disposal	1204	878	$t a^{-1}$	-27
NaOH	0	16	$t a^{-1}$	
Polymer	4128	4580	$kg a^{-1}$	11
Calculated effective costs				
Costs/return electricity	-21,300	-26,014	$€ a^{-1}$	22
Disposal	84,259	61,468	$€ a^{-1}$	-27
NaOH	0	5600	$€ a^{-1}$	
Polymer	12,383	13,741	$€ a^{-1}$	11
Personnel	0	4400	$€ a^{-1}$	
Overall costs	75,342	59,195	$€ a^{-1}$	-21

Secondo ulteriori studi riportati in letteratura (Jaai Kim, 2013), trattamenti termo-chimici implementati sui fanghi di supero, con concentrazioni di NaOH 0-0.2 M, accoppiate a temperature di trattamento comprese tra 60 e 90 °C, favoriscono una rimozione dei solidi superiore al 75.6% ed un incremento nella produzione di metano superiore al 70.6%.

Si propone infine lo studio condotto da Shuting Zhang (2015), dal titolo “*Influence of NaOH and thermal pretreatment on dewatered activated sludge solubilisation and subsequent anaerobic digestion: Focused on high-solid state*”, viene studiata l’influenza dei pretrattamenti chimici (condotti con aggiunta di idrossido di sodio NaOH) e termici sui fanghi di supero prelevati dall’impianto di trattamento delle acque reflue di Tianjin, Cina. Per il trattamento chimico con aggiunta di NaOH è stato utilizzato un volume di lavoro pari a 1 L, il reagente chimico è stato aggiunto al fango di supero con dosaggio pari a 20, 40, 60 e 80 mg/g TS.

I pretrattamenti termici sono stati condotti a temperature pari a 80 °C, 100 °C e 120 °C per un tempo pari ad un’ora. I risultati ottenuti hanno evidenziato un aumento del COD solubile (sCOD) con l’aumentare del dosaggio di NaOH. A seguito del pretrattamento con aggiunta di 20 mg di NaOH, il COD solubile ha subito un incremento di 2.83 volte rispetto ad un fango non trattato; mentre per un dosaggio pari a 80 mg di NaOH, l’incremento del COD

solubile è aumentato di 11.36 volte rispetto al campione non pretrattato, con liberazione del 10% di COD in più.

Tabella 29: Risultati ottenuti a seguito dei pretrattamenti chimici e termici sul fango di supero (Zhang et al., 2015)

Parametri	Bianco	mg NaOH/g TS			
		20 mg	40 mg	60 mg	80 mg
COD (mg/kg)	158,312.29	156,012.9	16,0276.3	164,119.9	155,899.2
SCOD (mg/kg)	1,518.02	4,350.15	11,600.41	15,104.7	17,642.29
Solubilizzazione (%)	0	1.83	6.28	8.24	10.36

Parametri	Bianco	Pretrattamento termico (60 min)		
		80 °C	100 °C	120°C
COD (mg/kg)	158,312.29	156,609.34	158,707.41	165,608.19
SCOD (mg/kg)	1,518.02	5,233.78	9,103.11	13,937.96
Solubilizzazione (%)	0	2.38	4.78	7.46

L'incremento del COD solubile è legato all'aumento del valore di pH, che influisce sulla pressione osmotica delle cellule costituenti il fango a cui consegue una solubilizzazione delle sostanze polimeriche extracellulari e lisi delle cellule. Nel caso di pretrattamenti con dosaggi di NaOH pari a 40 mg/g TS, la concentrazione del COD solubile aumenta molto velocemente con incremento pari a 7.28 volte rispetto al bianco, per poi diminuire per dosaggi più elevati. Questo particolare andamento è legato al rapido aumento di pH che si ha per dosaggi di NaOH fino a 40 mg (9.92 per 40 mg), mentre con dosaggi più elevati l'incremento di pH non è così accentuato (10.35 per 60 mg e 10.63 per 80 mg).

Durante lo studio è stata riposta particolare attenzione nei confronti dell'andamento della concentrazione dell'azoto ammoniacale, in quanto può risultare un fattore inibitorio nei confronti del processo di digestione anaerobica. La concentrazione di azoto ammoniacale subisce un forte incremento nel caso in cui il pretrattamento avvenga con dosaggio di 60 mg di NaOH, con aumento di oltre il 50% rispetto al campione non trattato. Nel caso di dosaggi superiori a 60 mg, si manifesta una piccola diminuzione dell'TAN (azoto ammoniacale totale). Questo comportamento è legato all'aumento di pH, in particolare quando il pH raggiunge un valore pari a 10.63 con dosaggio di NaOH pari a 80 mg, si manifesta una volatilizzazione dell'TAN. Nel caso di trattamento termico, l'aumento di temperatura provoca un graduale decremento della concentrazione dell'TAN; il motivo di questa graduale diminuzione della concentrazione di azoto ammoniacale è legato alla volatilizzazione dell'ammoniaca con alte temperature.

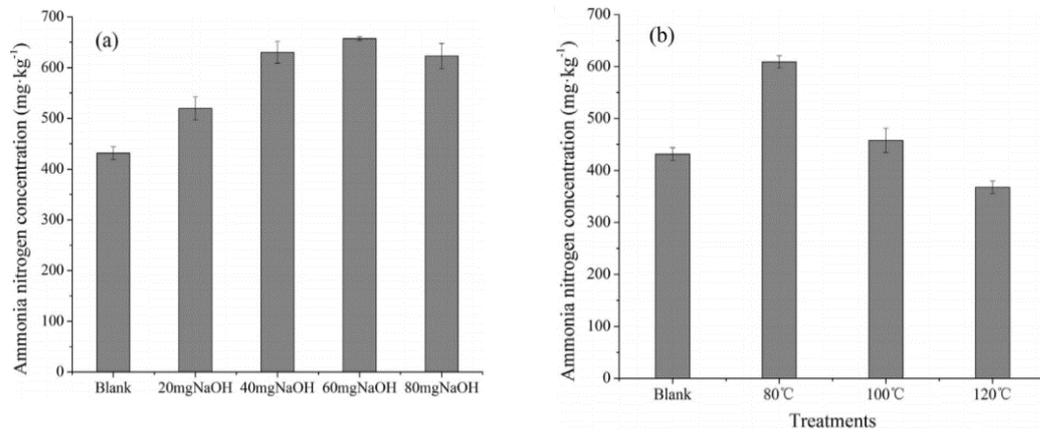


Figura 20: Influenza dei pretrattamenti sulla concentrazione di azoto ammoniacale (Zhang et al, 2015)

CAPITOLO 5 - Analisi sperimentali

La sperimentazione condotta presso il laboratorio di ingegneria ambientale del Politecnico di Torino, ha permesso di valutare l'effetto dei pretrattamenti termo-chimici applicati ai fanghi di supero prelevati dall'impianto di depurazione delle acque reflue di Castiglione Torinese, condotto dal gruppo SMAT. I pretrattamenti termo-alcasini sono stati realizzati accoppiando al pretrattamento chimico una temperatura di 90 °C, dunque mediante l'impiego di basse temperature (<100 °C). Nel caso specifico, l'agente chimico utilizzato durante la sperimentazione è l'idrossido di sodio NaOH; la scelta di questa base forte è motivata da precedenti studi sperimentali condotti nello stesso laboratorio, che hanno portato a stabilire che il presente agente alcalino mostra il miglior compromesso in termini di costi e benefici rispetto ad altre basi forti, quali idrossido di calcio (Ca(OH)₂) o idrossido di potassio (KOH). La concentrazione di NaOH utilizzata nello studio è pari al 4% rispetto al contenuto di solidi totali del fango di supero tal quale; anche in questo caso la scelta della concentrazione di idrossido impiegata nella sperimentazione è imputabile ai precedenti studi condotti dal gruppo di ricerca del Politecnico di Torino, che hanno permesso di ricavare la concentrazione ottimale da applicare al pretrattamento in questione. Si è scelto di accoppiare al pretrattamento alcalino una temperatura di 90 °C, che risulta essere un ottimo compromesso in termini energetici, infatti, come già discusso, da letteratura è noto che l'utilizzo di temperature inferiore ai 100 °C permette di abbassare i costi di esercizio, prevalentemente di natura energetica, rispetto ai trattamenti condotti con temperature superiori ai 100 °C, che viceversa richiedono sforzi energetici notevoli.

Di seguito verranno riportate tutte le metodologie di analisi impiegate per la caratterizzazione chimico-fisica del fango e le modalità con cui è stato eseguito il pretrattamento termo-chimico proposto.

5.1 Pretrattamenti termo-alcasini dei fanghi di supero

La sperimentazione condotta in questa tesi, finalizzata all'ottimizzazione della produzione di biogas mediante implementazione di pretrattamenti di natura termo-alcasina, ha avuto inizio il 16/11/2017 ed è stata condotta fino al 31/03/2018.

Il fango di supero oggetto di studio proviene dalle vasche di decantazione relative alle operazioni di pre-ispessimento, poste a valle del trattamento biologico dell'impianto di

depurazione delle acque reflue di Castiglione Torinese, gruppo SMAT. Il fango, raccolto in adeguati fusti in plastica con volume pari a 10 L, viene conservato ad una temperatura di 4°C al fine di non alterare la rappresentatività del campione ed evitare l'innescarsi di fenomeni degradativi che potrebbero compromettere l'esito delle prove successive.

Durante la prima fase della sperimentazione, i pretrattamenti termo-alcalini, sono stati realizzati direttamente presso l'impianto di depurazione delle acque reflue di Castiglione Torinese, mentre durante la seconda fase della sperimentazione (successiva alla pausa didattica) presso il laboratorio di Chimica Ambientale del Politecnico di Torino; in entrambi i casi è stato utilizzato il medesimo reattore con caratteristiche tali da minimizzare scambi di calore con l'esterno. In particolare, il reattore impiegato presenta un volume totale pari a 40 L, un volume utile di 35 L, mentre il volume effettivamente utilizzato è pari a 20 L. Il riscaldamento del reattore avviene grazie all'utilizzo di due fasce da 2500 Watt ciascuna, mentre la misurazione della temperatura avviene grazie ad un particolare sensore in grado di legare la resistenza elettrica alla temperatura misurata. Sul fondo del reattore è presente un agitatore che permette di mantenere il fango in continua miscelazione per tutta la durata del pretrattamento; la miscelazione del reattore risulta indispensabile, al fine di garantire delle condizioni omogenee su tutto il fango sottoposto a trattamento. Al fango, inserito nel reattore, viene dosato dell'idrossido di sodio (NaOH), con una percentuale pari al 4% rispetto ai soliti totali presenti nel fango di supero. Il pretrattamento prevede inoltre il riscaldamento del fango ad una temperatura di 90 °C per una durata totale di 90 minuti; la durata temporale del trattamento viene conteggiata dal momento in cui il fango raggiunge una temperatura pari a 20 °C. Una volta terminato il pretrattamento, il fango è stato nuovamente conservato ad una temperatura di 4 °C fino alle successive analisi svoltesi presso il laboratorio del Politecnico di Torino.



Figura 21: Reattore utilizzato per i pretrattamenti termo-alcalini sui fanghi di supero



Figura 22: Provenienza dei fanghi di supero pre-ispessiti impiegati per lo studio. Le vasche di decantazione, poste a valle del trattamento biologico, vengono messe in evidenza dal cerchio rosso presente in figura (SMAT G.S., 2015).

5.2 Prima fase sperimentale: caratterizzazione del fango di supero

Prima e dopo aver eseguito i pretrattamenti previsti dalla sperimentazione, sono state condotte analisi di laboratorio sui campioni di fango, finalizzate alla caratterizzazione chimico-fisica in termini di solidi totali (ST), solidi volatili (SV), COD totale, COD solubile, pH e misura della concentrazione dello ione ammonio (NH_4^+).

5.2.1 Determinazione dei solidi totali (ST) e dei solidi volatili (SV)

La misura dei solidi totali indica la somma di tutte le sostanze solide disciolte ed in sospensione presenti nel fango. La determinazione del suddetto parametro avviene in accordo con quanto predisposto dagli standard APHA (*American Public Health Association*). I campioni di fango (inseriti negli appositi crogioli) sono stati sottoposti in una stufa termostata a 105 °C per un tempo necessario all'evaporazione del contenuto d'acqua, approssimativamente pari a circa 12 ore, fino al raggiungimento di un peso costante del campione stesso. A seguito dell'essiccamento, i campioni vengono fatti raffreddare negli appositi essiccatori in vetro borosilicato, in modo tale da non esporre il campione ad umidità, fino al raggiungimento della temperatura ambiente (per una durata pari a circa due ore); successivamente i campioni sono stati pesati mediante la bilancia analitica KERN (caratterizzata da una portata pari a 120 g e sensibilità pari a 10^{-5} g), in grado di fornire direttamente il peso dei solidi totali presenti nel fango. In seguito, il campione essiccato e pesato, è stato riposto nel forno a muffola dove viene portato ad una temperatura pari a 600°C per una durata temporale pari 3 ore. A seguito della combustione a 600 °C, i campioni vengono nuovamente pesati attraverso la bilancia analitica, che fornisce direttamente il valore dei solidi non volatili. Si tenga presente che i solidi volatili rappresentano la frazione solida organica che ad una temperatura di 600 °C volatilizza e pertanto non permangono sotto forma di cenere, la determinazione dei solidi volatili avviene dunque per differenza tra solidi totali e solidi non volatili. La percentuale di solidi volatili presenti nel campione viene determinata mediante l'applicazione della seguente espressione analitica (APHA):

$$SV (\%) = \frac{P_{105^{\circ}C} - P_{600^{\circ}C}}{P_{105^{\circ}C} - P_{Crog.}} 100 (\%) \quad (20.5)$$

Dove:

- $P_{105^{\circ}C}$, peso del campione di fango a seguito dell'essiccamento a 105 °C [g];
- $P_{600^{\circ}C}$, peso del campione di fango a seguito dell'incenerimento a 600 °C [g];
- $P_{Crog.}$, peso del crogiolo vuoto [g].

I singoli passaggi operativi vengono riportati in appendice 1.

La determinazione dei solidi totali (ST) ha permesso di determinare la quantità necessaria di idrossido di sodio (NaOH) da applicare durante il pretrattamento termo-alcantino. Il trattamento viene effettuato su una quantità di fango pari a 20 L; la dose effettiva è stata calcolata mediante la seguente espressione analitica:

$$gNaOH = ST(\%) * 0.04 * 20000 \quad (21.5)$$

Dove:

- $ST(\%)$, percentuale di solidi totali caratterizzanti il fango di supero tal quale oggetto della sperimentazione,
- 0.04, indica la percentuale di NaOH da dosare in relazione ai solidi totali del campione di fango di supero tal quale oggetto della sperimentazione,
- 20000, indica la massa di fango soggetta al pretrattamento (g); la conversione da litri a grammi è stata eseguita assumendo una densità del fango pari a 1000 kg/m^3 .

5.2.3 Analisi dell'acidità e alcalinità del campione: determinazione del FOS/TAC

Prima e dopo il pretrattamento, in aggiunta alla valutazione dei solidi totali (ST) e dei solidi volatili (SV), è stata effettuata la misura del pH e del FOS/TAC, entrambi i parametri sono stati determinati con il medesimo strumento di misura. Con il termine FOS/TAC, si indica il rapporto tra acidi organici volatili e capacità tampone alcalina, la misura del presente parametro permette di individuare tempestivamente un'eventuale acidificazione e sbilanciamento del sistema; la sua determinazione avviene empiricamente secondo quanto predisposto dal metodo di titolazione di *Nordmann* (Nordmann W., 1977).

In particolare, è necessario procedere con la preparazione di 20 mL di frazione solubile di fango campionato e centrifugato, poi ulteriormente diluiti con 20 mL di acqua ultra-pura. La soluzione preparata viene sottoposta a titolazione mediante l'ausilio di una soluzione di acido solforico (H_2SO_4) 0.1 N, fino al raggiungimento di un pH pari a 5.0, al fine di ottenere il valore di TAC (mg/L), espresso in termini di carbonato di calcio (CaCO_3). Il valore relativo al FOS viene determinato eseguendo nuovamente una titolazione fino al raggiungimento del valore di pH pari a 4.4; il FOS (mg/L) così determinato viene espresso in termini di acido acetico (CH_3COOH). Per il calcolo del FOS/TAC è stato necessario centrifugare il campione a 4000 giri/min per una durata temporale di dieci minuti, al fine di

ottenere la separazione del campione in una componente solubile e una componente particolata che a seguito della centrifugazione tende a depositarsi sul fondo del porta campione. Per le analisi relative alla determinazione del FOS/TAC, è stata impiegata la frazione solubile ottenuta dalla centrifugazione del campione di fango. Lo strumento impiegato per la valutazione del FOS/TAC ci restituisce direttamente anche un valore relativo alla misura del pH, ottenuto prima di eseguire la prima titolazione.



Figura 23: A sinistra: strumentazione utilizzata per la centrifugazione del campione; a destra: campione a seguito della centrifugazione, caratterizzato da una frazione solubile ed una frazione corpuscolare

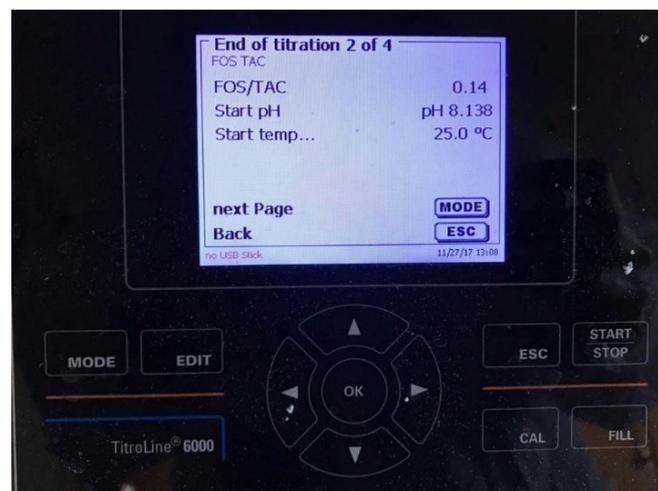
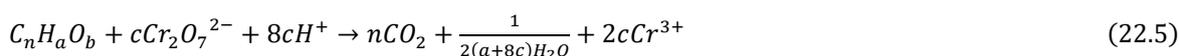


Figura 24: Risultati finali ottenuti mediante la strumentazione impiegata per la valutazione del FOS/TAC

5.2.4 Determinazione della domanda chimica di ossigeno (COD)

La determinazione analitica del COD, Chemical Oxygen Demand, permette di determinare la richiesta chimica di ossigeno necessaria ad ossidare chimicamente tutte le sostanze di natura organica presenti in acqua, per la sua valutazione si sono seguite le linee guida proposte dall'IRSA (Istituto di Ricerca Sulle Acque). Il metodo analitico proposto, prevede l'utilizzo di una soluzione di bicromato di potassio che favorisce l'ossidazione delle sostanze organiche ed inorganiche presenti in soluzione, in un ambiente fortemente acido legato alla presenza di H₂SO₄ (acido solforico); viene inoltre impiegato un catalizzatore Ag₂SO₄ (solfato di argento), al fine di accelerare le reazioni chimiche coinvolte nel processo di ossidazione.

Di seguito (22) si riporta la reazione di ossidazione indotta dal bicromato di potassio nei confronti di un generico composto di natura organica, formato da carbonio, idrogeno e ossigeno (Consonni V., 2011).



Con:

$$c = \frac{2n}{3} + \frac{a}{6} - \frac{b}{3}$$

Il dosaggio di bicromato di potassio avviene in eccesso rispetto alle quantità stechiometriche effettivamente necessarie per ossidare il campione in esame; si procede, con la determinazione del bicromato di potassio residuo che sarà proporzionale alla quantità di bicromato consumato durante le reazioni di ossidazione; viene dunque sfruttato un semplice processo di *retrotitolazione*. La concentrazione di bicromato di potassio, così determinata, può essere convertita nella corrispondente richiesta di ossigeno necessaria per le reazioni di ossidazione, in questo modo è possibile ottenere un risultato in termini di mg O₂/L. Si tenga presente che potrebbe manifestarsi l'ossidazione di alcune specie di ioni inorganici, comportando l'alterazione parziale dei risultati. In particolare, le specie ioniche più problematiche risultano: i cloruri, per il quale si verifica l'ossidazione a cloro; questa problematica può essere by-passata mediante l'aggiunta di solfato di mercurio (II) che favorisce la formazione di alogeni complessi stabili insolubili.

La strumentazione impiegata, la preparazione dei reagenti, le modalità di digestione del campione e del bianco, e il calcolo finale relativo alla richiesta chimica di ossigeno vengono riportate in appendice 2.

5.2.5 Determinazione del Disintegration Rate

Uno dei parametri indispensabili per valutare l'effettiva efficacia del trattamento termochimico, applicato sui fanghi di supero, è il grado di disintegrazione delle cellule, denominato comunemente *disintegration rate*, *DR*. Il *disintegration rate* esprime l'efficacia della lisi cellulare, quantificando l'incremento del COD solubile (*sCOD*), relativo alla frazione di COD presente nel fango filtrato a 0.45 μm . La rottura delle pareti cellulari comporta il rilascio della sostanza organica, tale da poter essere più facilmente utilizzabile da parte dei batteri coinvolti durante il processo anaerobico. La disgregazione cellulare viene favorita dai trattamenti termo-alcasini, che rendono dunque il fango più digeribile e permettono di ottimizzare il processo di digestione anaerobica con conseguente incremento della produzione specifica di metano.

Per il calcolo del *Disintegration Rate* si è fatto riferimento alla seguente espressione analitica (Ruffino et al., 2015):

$$DR (\%) = \frac{sCOD_1 - sCOD_0}{COD_{tot} - sCOD_0} \quad (23.5)$$

Con:

- $sCOD_1$: COD relativo al COD solubile del campione di fango dopo il pretrattamento;
- $sCOD_0$: COD relativo al COD solubile del campione di fango prima della disintegrazione;
- COD_{tot} : COD totale del campione di fango.

Per il calcolo del COD totale si fa riferimento ad un semplice bilancio stechiometrico. Partendo da un generico composto organico ($C_nH_aO_b$), si indicano di seguito le moli di ossigeno necessarie per ossidare un generico composto organico



Sono necessari $\frac{1}{4}(4n + 1 - 2b)$ moli di O_2 oppure $8(4n + a - 2b)$ moli di O_2 per ossidare completamente per via chimica una mole di $C_nH_aO_b$.

Dunque il calcolo del COD totale può essere effettuato come segue:

$$COD_t = \frac{8(4n+a-2b-3d-2e)}{(12n+a+16b+14d+32e)} \quad \text{espresso come } \left(\frac{gCOD}{gC_nH_aO_bN_d}\right) \quad (25.5)$$

Di seguito vengono riportati i valori ottenuti dal calcolo del COD totale, per i fanghi proveniente dall'impianto di Castiglione Torinese, adoperati in questo studio (Tab. 30).

Tabella 30: risultati ottenuti dal calcolo del COD totale relativo ai fanghi di supero SMAT

Fanghi biologici SMAT	C	O	H	N	S	COD analisi elementare	
	a	c	b	d	e	g O ₂ /gC _a H _b O _c N _d	mg O ₂ /gC _a H _b O _c N _d
	7.9	4.6	13.6	1.0	0.100	1.317	1317.269

5.2.6 Analisi condotte sull'azoto ammoniacale: analisi spettrofotometrica all'indofenolo

Il metodo proposto per la determinazione dell'azoto ammoniacale si basa sulla reazione dell'ammoniaca con salicilato sodico e cloro, tale reazione comporta la formazione di un derivato dell'indofenolo, che in presenza di un catalizzatore, ed in condizioni fortemente basiche, tende ad acquisire un aspetto tendente al verde. La colorazione può essere misurata attraverso lo spettrofotometro, utilizzando una λ (lunghezza d'onda) equivalente a 690 nanometri (IRSA-CNR, Water Research Institute).

Il campo di applicazione del metodo proposto presenta una linearità relativa ai valori di concentrazione compresa tra 0.05 e 2.00 mg/L di NH_4^+ , con cammino ottico pari a un centimetro. Prima dell'effettiva analisi dell'azoto ammoniacale è stato necessario, analogamente a quanto fatto per la determinazione del COD, centrifugare il campione di fango prelevato a 4000 giri/min per una durata pari a dieci minuti e successiva filtrazione della componente solubile prima a 1.2 μm , poi a 0.8 μm e infine a 0.45 μm (anche in questo

caso i filtri utilizzati sono realizzati in acetato di cellulosa). Per la determinazione delle concentrazioni di azoto ammoniacale ci si è avvalso del Kit Nanocolor Ammonio Test 1-05, mentre l'apparecchiatura utilizzata è lo spettrofotometro caratterizzato da celle con cammino ottico pari a 1 cm.

Le informazioni relative alla costruzione della retta di taratura vengono riportate in appendice 3.



Figura 25: Strumentazione impiegata per la determinazione dell'azoto ammoniacale NH_4^+



Figura 26: Preparazione dei campioni sottoposto al Test relativo alla determinazione dell'azoto ammoniacale NH_4^+

CAPITOLO 6 - Caratterizzazione del fango di supero

Di seguito vengono riportati i risultati ottenuti relativi alla caratterizzazione del fango ed i risultati relativi alla lisi cellulare promossa grazie al dosaggio di NaOH accoppiato ad una operazione di riscaldamento del fango a 90 °C. In particolare vengono evidenziati i risultati relativi ai solidi totali (ST), solidi volatili (SV), COD solubile (sCOD), pH e concentrazione dello ione ammonio, determinati sia prima che dopo il trattamento.

6.1 Dosaggio impiegato per il pretrattamento termo-alcantino

Il pretrattamento sul fango di supero è stato eseguito attraverso il dosaggio di idrossido di sodio NaOH con una percentuale pari al 4% rispetto alla misura dei solidi totali relativi al fango di supero tal quale. Di seguito, Tabella 31, sono riportati i valori relativi alle percentuali dei solidi totali (ST) caratteristici dei fanghi di supero, prelevati dall'impianto SMAT, e le rispettive dosi utilizzate per l'applicazione del pretrattamento previsto. Si ricordi inoltre che il pretrattamento viene effettuato periodicamente su un volume di fango pari a 20 L.

Tabella 31: Percentuale di ST relativi al fango di supero utilizzato per la sperimentazione e la corrispondente dose di NaOH utilizzata per l'applicazione del pretrattamento

DATA	% ST FANGO DI SUPERO	g di NaOH PER 20L DI FANGO DI SUPERO
13/11/2017	3.16%	25.31
20/11/2017	2.63%	21.07
27/11/2017	2.71%	21.69
01/12/2017	2.99%	23.96
12/12/2017	3.01%	24.12
08/01/2018	2.63%	21.08
16/02/2018	3.24%	25.90
20/03/2018	3.13%	25.06

Si osservi che la percentuale di solidi totali ST relativa al fango di supero tal quale presenta un range di variabilità compreso tra il 2.6% e 3.2%, conseguentemente la massa di idrossido di sodio applicata durante la sperimentazione varia tra i 21.07 g e i 25.9 g. Si rammenti inoltre che l'aggiunta di idrossido di sodio NaOH viene accompagnata dal riscaldamento del fango ad una temperatura di 90 °C per un tempo di trattamento pari a 90 minuti.

6.2 Risultati ottenuti relativi all'analisi dei Solidi Totali ST e dei Solidi Volatili SV

Vengono riportati i risultati ottenuti in merito alle analisi sperimentali condotte al fine di determinare i solidi totali (ST) e i solidi volatili (SV) relativi ai fanghi biologici, utilizzati nel presente studio, prima dell'applicazione del pretrattamento (Tabella 32).

Tabella 32: Risultati ottenuti dalle analisi condotte relative alla determinazione dei ST e SV del fango di supero preliminarmente al trattamento

DATA	%ST prima del trattamento	%SV prima del trattamento	%SV/ST prima del trattamento
13/11/2017	3.16%	2.15%	68.1%
20/11/2017	2.63%	1.85%	70.2%
27/11/2017	2.71%	1.91%	70.3%
01/12/2017	2.99%	2.11%	70.6%
12/12/2017	3.01%	2.15%	71.2%
08/01/2018	2.63%	1.93%	73.1%
16/02/2018	3.24%	2.32%	71.8%
20/03/2018	3.13%	2.25%	71.7%

A seguito del pretrattamento termo-alcalino, il fango pretrattato è stato nuovamente campionato al fine di determinare le variazioni in termini di solidi totali (ST) e solidi volatili (SV), con modalità di analisi analoghe a quanto descritto in precedenza. Non si riscontrano particolari differenze rispetto a quanto ottenuto dalle analisi condotte sul fango di supero non pre-trattato; è trascurabile la trascrizione dei risultati.

6.3 Risultati ottenuti dall'analisi su acidità e alcalinità del campione

La caratterizzazione del fango di supero prevede la determinazione dei valori di acidità e alcalinità nonché la valutazione del FOS/TAC. Vengono riportati i risultati ottenuti in merito alle analisi precedentemente descritte finalizzate alla determinazione dei presenti parametri. In Figura 27-28, è possibile osservare l'andamento relativo ai valori di acidità e alcalinità del fango di supero non ancora pretrattato ed i corrispondenti valori ottenuti in seguito al pretrattamento.

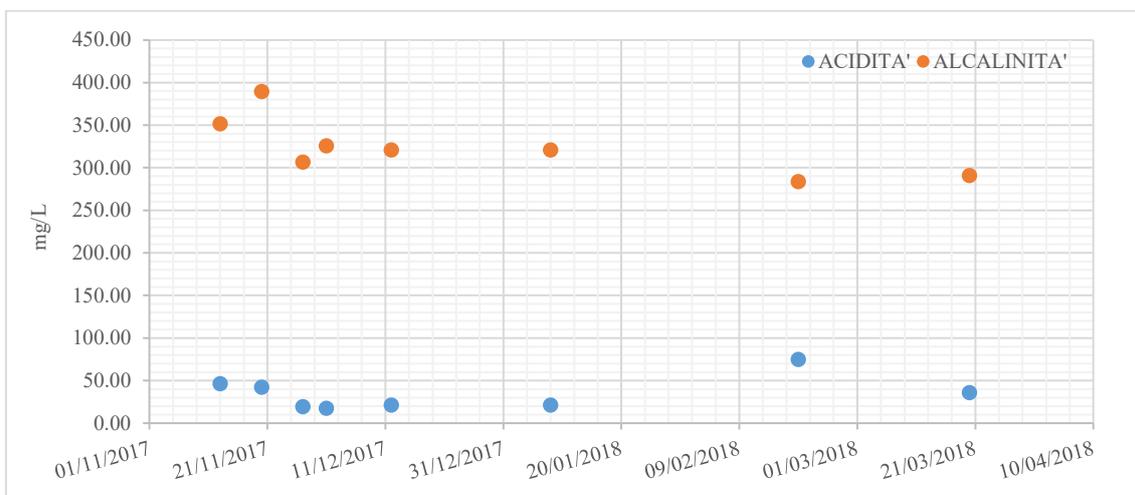


Figura 27: Acidità/alcalinità del fango di supero preliminarmente al trattamento

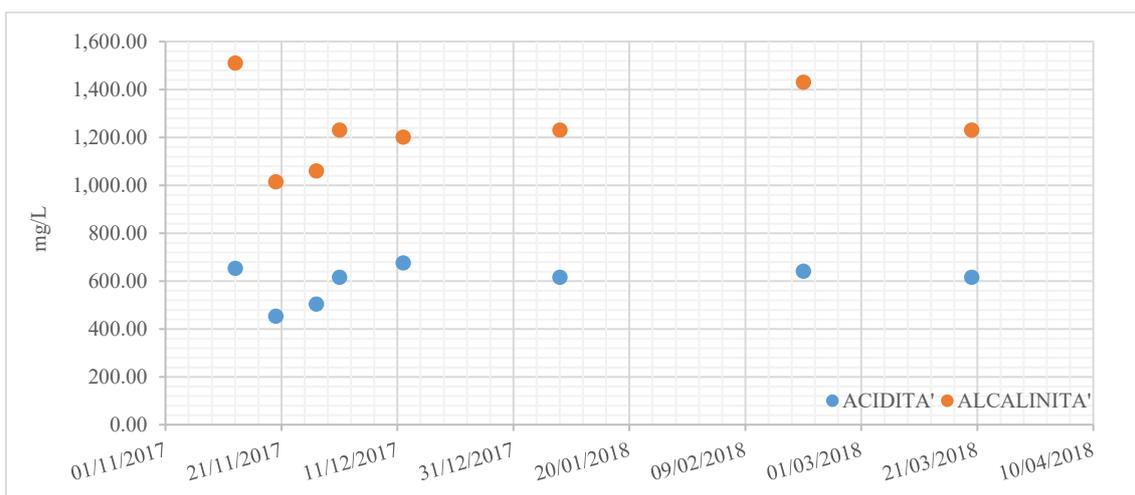


Figura 28: Acidità/alcalinità del fango di supero successivamente al trattamento

Mentre nei grafici seguenti (Figura 29-30) viene diagrammato l'andamento del FOS/TAC, sia prima che dopo aver effettuato il trattamento.

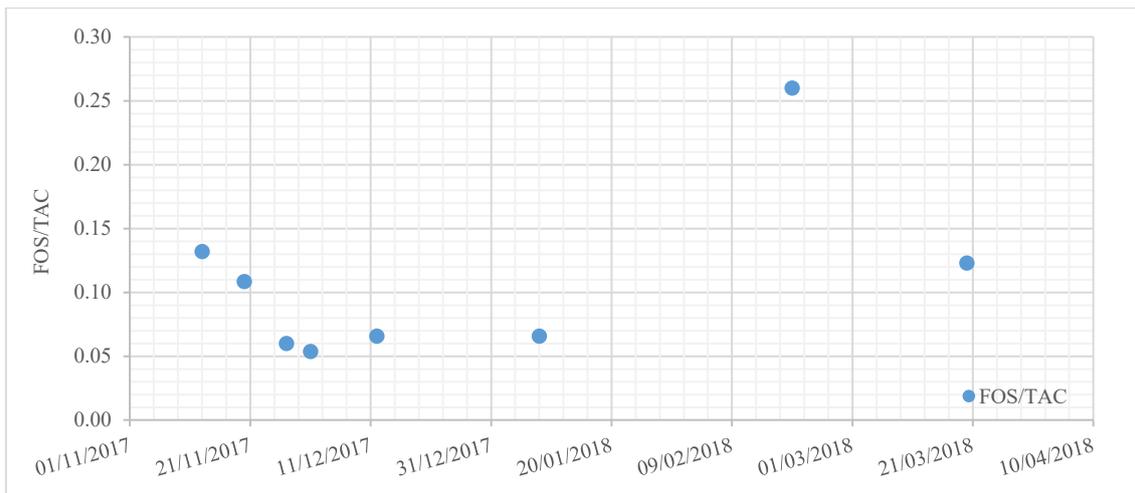


Figura 29: FOS/TAC del fango di supero preliminarmente al trattamento

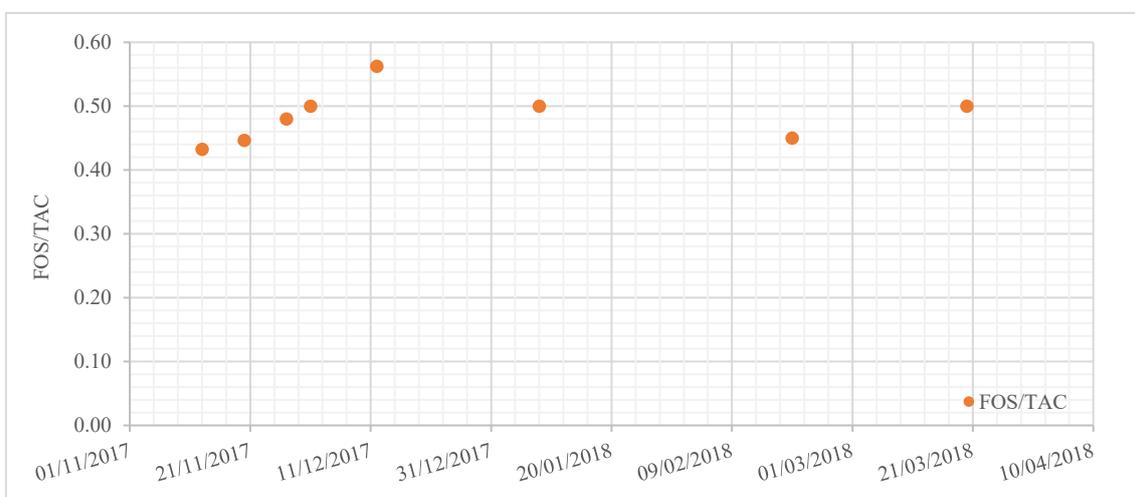


Figura 30: FOS/TAC del fango di supero successivamente al trattamento

In Tabella 33 si riportano i valori medi ottenuti dalle analisi condotte su alcalinità, acidità e FOS/TAC, prima e dopo il pretrattamento previsto. In particolare si può osservare che il parametro FOS, relativo alla concentrazione di acidi grassi volatili, subisce un notevole incremento a seguito del pretrattamento termo-alcalino; tale aumento è conseguente ad un naturale aumento della sostanza organica solubile presente nel fango dovuto alla disgregazione delle pareti cellulari che viene favorita dal processo di lisi, promosso dai pretrattamenti applicati sui fanghi di supero. Si noti infatti come il valore relativo al FOS passa da un valore medio pari a circa 35 mg/L fino a valori pari circa 584 mg/L, mentre il FOS/TAC passa da un valore medio pari a 0.11 fino ad un valore pari a 0.48. L'aumento della concentrazione di acidi grassi volatili è accompagnato da un aumento del TAC (espresso in termini di CaCO₃), con valori iniziali pari a circa 323 mg/L e valori finali pari a circa 1,217.37 mg/L.

Tabella 33: Valori medi relativi al FOS/TAC del fango di supero non trattato

CAMPIONE	FOS (mg/L)	TAC (mg/L)	FOS/TAC (-)
Fango di sup. non Trattato	34.75 ± 18.44	323.61 ± 31.77	0.11 ± 0.06

Tabella 34: Valori medi relativi al FOS/TAC del fango di supero non trattato

CAMPIONE	FOS (mg/L)	TAC (mg/L)	FOS/TAC (-)
Fango di sup. Trattato	583.58 ± 76.90	1,217.37 ± 166.50	0.48 ± 0.04

6.4 Risultati ottenuti dalle analisi sul pH effettuate sul campione

La stessa strumentazione impiegata per la determinazione del FOS/TAC ha permesso di effettuare le misurazioni relative alla determinazione del pH. In Tabella 35 si osserva come i valori di pH relativi ad un fango di supero non ancora trattato risultano essere leggermente acidi anche se quasi prossimi alla neutralità. Mentre in seguito al pretrattamento è possibile riscontrare un leggero aumento di pH, che tende verso valori basici. Si osserva dunque un aumento di pH, da valori pari a circa 6.6, per un fango di supero non trattato, fino a valori pari a 8.6 nel caso di fango di supero soggetto a pretrattamento; l'aumento di pH è una normale conseguenza al pretrattamento impiegato che prevede l'utilizzo di una base forte.

Tabella 35: valori di pH ottenuti relativi al fango di supero non pretrattato e pretrattato (NaOH 4%-90 °C)

DATA	pH- Fango di supero non Pretratt.	pH- Fango di supero Pretratt. NaOH 4%-90 °C
13/11/2017	6.88	8.66
20/11/2017	6.92	8.53
27/11/2017	6.91	8.43
01/12/2017	6.85	8.52
12/12/2017	6.85	8.60
08/01/2018	6.85	8.60
19/02/2018	6.70	8.49
20/03/2018	6.68	8.63

I pretrattamenti chimici, finalizzati all'ottimizzazione della produzione di biogas a partire dai fanghi di supero, comportano un aumento di pH che favorisce la lisi del fango, in quanto determina un aumento della pressione osmotica delle cellule costituenti il fango di supero, tale da contribuire alla solubilizzazione delle sostanze polimeriche extracellulari (EPS). In molti studi condotti in letteratura (Shuting Z. et al, 2015), l'aggiunta di una base forte comporta innalzamenti di pH maggiori rispetto a quanto riscontrato nel presente caso studio, in particolare il dosaggio di un'agente alcalino, favorisce innalzamenti di pH anche superiori a 10, tali da rendere il fango estremamente basico. Tuttavia, è noto che il processo di digestione anaerobica viene favorito da un ambiente neutro, che abbia un pH compreso tra 6 e 8.5. I pretrattamenti di tipo chimico implicano dunque la necessità di abbassare i valori di pH e di ripristinarli alle condizioni ottimali mediante l'aggiunta di un acido, generalmente acido cloridrico (HCl).

Le condizioni con cui è stato applicato il pretrattamento proposto in questa sperimentazione non hanno reso necessario l'aggiunta di acido cloridrico HCl, in quanto i valori di pH misurati in seguito all'aggiunta di idrossido di sodio non hanno comportato notevoli incrementi rispetto al valore di pH iniziale, relativo al fango di supero non pretrattato. Questo aspetto viene giustificato da precedenti studi effettuati (Cerutti A., 2015), in cui sono state sperimentate condizioni di pretrattamento variabili, con diversi criteri di dosaggio, dimostrando che l'impiego di NaOH al 4% rispetto alla concentrazione dei solidi totali, permette di raggiungere il miglior compromesso tra costi e benefici, che non necessitano l'aggiunta di un acido.

Questo aspetto mette in evidenza il vantaggio, sia da un punto di vista economico che di utilizzo, dell'impiego di idrossido di sodio NaOH, con le specifiche dosi di utilizzo indicate, rispetto ad altre basi forti o con diversi criteri di dosaggio proposti in diversi studi in letteratura.

6.5 Risultati ottenuti dalla misurazione del COD e calcolo del DR

L'analisi relativa alla determinazione della richiesta chimica di ossigeno, permette di ottenere informazioni in merito alla quantità di ossigeno equivalente necessario per ossidare completamente la sostanza organica. Dunque, il COD indirettamente, fornisce informazioni in merito alla quantità di sostanza organica presente nel fango di supero utilizzato.

In un primo momento è stato calcolato analiticamente il COD totale, sulla base della composizione elementare del fango di supero proveniente dall'impianto SMAT, secondo il

bilancio stechiometrico già riportato (*paragrafo 5.2.5, equazione 24.5*). Il valore di COD ottenuto dall'analisi elementare del fango (Tabella 36), viene in seguito moltiplicato per la concentrazione relativa ai solidi volatili espressa come rapporto tra g SV e litri di fango di supero. I risultati ottenuti sono stati schematizzati in Tabella 37.

Tabella 36: Valori di COD ottenuti dall'analisi elementare del fango di supero

COD analisi elementare	
$\text{gO}_2/\text{gC}_a\text{H}_b\text{O}_c\text{N}_d$	$\text{mgO}_2/\text{gC}_a\text{H}_b\text{O}_c\text{N}_d$
1.317	1,317.269

Tabella 37: Valori ottenuti relativi dal calcolo del COD totale

CAMPIONE	Data	tCOD [mg/L]
Fango di Supero T.Q.	13/11/2017	28,379.11
Fango di Supero T.Q.	20/11/2017	24,346.78
Fango di Supero T.Q.	27/11/2017	25,128.07
Fango di Supero T.Q.	04/12/2017	27,860.09
Fango di Supero T.Q.	12/12/2017	28,289.06
Fango di Supero T.Q.	09/01/2018	25,368.72
Fango di Supero T.Q.	20/02/2018	30,620.82
Fango di Supero T.Q.	21/03/2018	29,218.69

I valori relativi al calcolo del COD totale variano in funzione della percentuale di solidi volatili SV presenti nel fango di supero e presentano un range di variabilità compreso tra

25,000 mg/L e circa 30,000 mg/L. In seguito è stato determinato il valore relativo al COD solubile, mediante le analisi di laboratorio precedentemente descritte; si ricorda che il COD solubile è legato alla componente di fango filtrata a 0.45 μm . Le analisi relative alla determinazione del COD solubile (sCOD) sono state effettuate sia sul fango di supero non pretrattato, che sul fango di supero pretrattato, al fine di valutare l'incremento della concentrazione della sostanza organica in seguito alla disgregazione delle pareti cellulari, favorita dal pretrattamento termo-chimico. In Tabella 38 vengono riportati i risultati relativi ai valori di COD solubile del fango di supero non pretrattato ed i corrispondenti valori relativi al fango pretrattato; appare evidentemente come si abbia un netto incremento del COD solubile in seguito all'applicazione del trattamento termo-alcino.

Tabella 38: Risultati ottenuti relativi al rapporto tra sCOD prima del trattamento e sCOD in seguito al trattamento e relativi al rapporto tra sCOD e tCOD

Data	CAMPIONE	sCOD [mg/l]	sCOD _{af} /sCOD _{bef} .	sCOD/tCOD
13/11/2017	Fango di Supero T.Q.	125.00	-	0.4%
13/11/2017	Fango Trattato 90°C NaOH 4% 1,5h	11,600.00	92.80	40.9%
20/11/2017	Fango di Supero T.Q.	73.70	-	0.3%
20/11/2017	Fango Trattato 90°C NaOH 4% 1,5h	9,925.00	134.67	40.8%
27/11/2017	Fango di Supero T.Q.	53.50	-	0.2%
27/11/2017	Fango Trattato 90°C NaOH 4% 1,5h	8,000.00	149.53	31.8%
04/12/2017	Fango di Supero T.Q.	1,726.00	-	6.2%
04/12/2017	Fango Trattato 90°C NaOH 4% 1,5h	18,897.00	10.95	67.8%
12/12/2017	Fango di Supero T.Q.	95.00	-	0.3%
12/12/2017	Fango Trattato 90°C NaOH 4% 1,5h	9,900.00	104.21	35.0%
09/01/2018	Fango di Supero T.Q.	110.00	-	0.4%
09/01/2018	Fango Trattato 90°C NaOH 4% 1,5h	13,720.00	124.73	54.1%
20/02/2018	Fango di Supero T.Q.	429.15	-	1.4%
20/02/2018	Fango Trattato 90°C NaOH 4% 1,5h	20,888.78	48.67	68.2%
21/03/2018	Fango di Supero T.Q.	533.00	-	1.8%
21/03/2018	Fango Trattato 90°C NaOH 4% 1,5h	14,620.00	27.43	50.0%

Le analisi condotte relative alla determinazione del COD solubile hanno permesso di calcolare il *Disintegration Rate* (DR), essenziale per la valutazione dell'efficienza del trattamento di lisi cellulare; si noti come le percentuali ottenute relative al DR (Tabella 39) variano tra il 30% e il 67%, risultati molto positivi se confrontati con quanto riscontrabile nella maggior parte degli studi nel campo dei trattamenti termo-alcalini; generalmente compresi tra il 20-30% (Nagler M. et al, 2018).

Tabella 39: Risultati ottenuti relativi al Disintegration Rate, DR

Data	CAMPIONE	DR
13/11/2017	Supero T.Q.	-
13/11/2017	Trattato 90°C NaOH 4% 1,5h	40.6%
20/11/2017	Supero T.Q.	-
20/11/2017	Trattato 90°C NaOH 4% 1,5h	40.6%
27/11/2017	Supero T.Q.	-
27/11/2017	Trattato 90°C NaOH 4% 1,5h	31.7%
04/12/2017	Supero T.Q.	-
04/12/2017	Trattato 90°C NaOH 4% 1,5h	65.7%
12/12/2017	Supero T.Q.	-
12/12/2017	Trattato 90°C NaOH 4% 1,5h	34.8%
09/01/2018	Supero T.Q.	-
09/01/2018	Trattato 90°C NaOH 4% 1,5h	53.9%
20/02/2018	Supero T.Q.	-
20/02/2018	Trattato 90°C NaOH 4% 1,5h	67.8%
21/03/2018	Supero T.Q.	-
21/03/2018	Trattato 90°C NaOH 4% 1,5h	49.1%

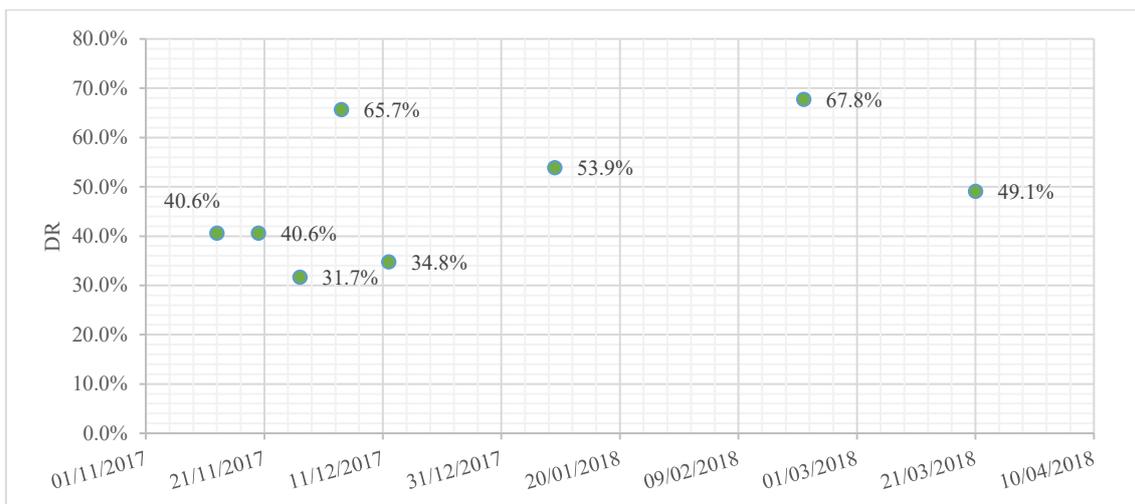


Figura 31: Andamento dei risultati relativi al DR

6.6 Risultati relativi alle analisi condotte sullo ione ammonio (NH_4^+)

Affinché il processo di digestione anaerobica possa procedere correttamente è fondamentale che al metabolismo anaerobico venga garantito il corretto apporto di nutrienti (principalmente azoto), indispensabili per la sintesi batterica. Tuttavia, la presenza di concentrazioni di azoto eccessive possono risultare limitanti per l'accrescimento cellulare; di conseguenza, la determinazione della concentrazione di azoto ammoniacale risulta di fondamentale importanza al fine di garantire l'assenza di condizioni inibenti nei confronti dei batteri metanigeni coinvolti durante il processo di digestione anaerobica. Nel caso di fanghi biologici, principalmente di origine urbana, la presenza dell'azoto ammoniacale è imputabile ai processi idrolitici che si sviluppano in corrispondenza della reti fognarie, in cui l'azoto viene convertito ad azoto ammoniacale.

Ammoniaca (NH_3) e ione ammonio (NH_4^+) sono le due principali forme relative all'azoto ammoniacale; la presenza di una o dell'altra forma dipende da particolari equilibri governati dalla temperatura e dal pH.



Con $\text{pKa}[\text{NH}_4^+]=9.25$

Normalmente le temperature ed i pH tipici, nel caso di fanghi di supero originati dall'impianto di SMAT, sono caratterizzati da valori di temperatura bassi (circa $\cong 15$ °C) e pH prossimi alla neutralità, tali da spostare l'equilibrio dalla parte di NH_4^+ (Fig. 32), comportando la presenza dell'azoto ammoniacale principalmente sotto forma di ione ammonio.

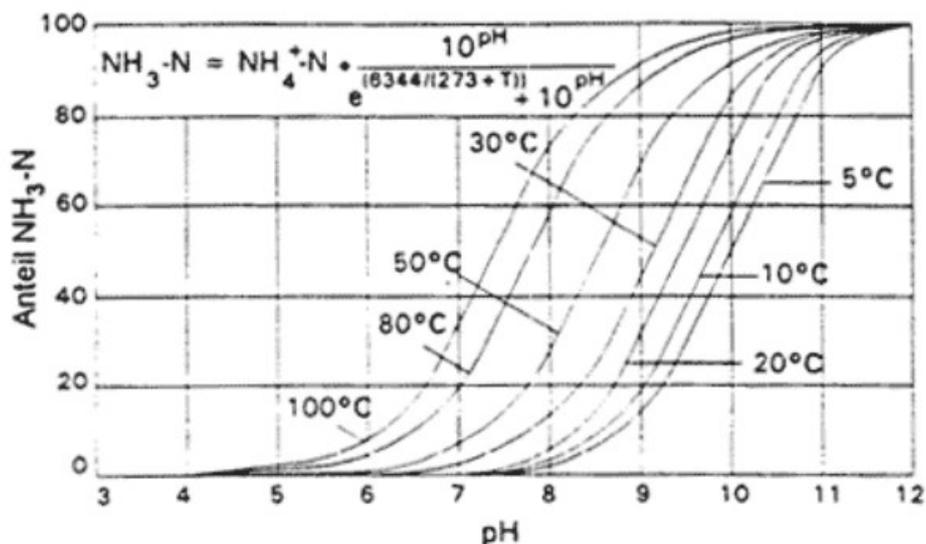


Figura 32: Frazione di NH₃ presente in acqua in funzione del valore di temperatura (°C) e di pH (Ersaf)

Le analisi relative alla determinazione della concentrazione dello ione ammonio NH₄⁺ sono state condotte sia sul fango di supero non pretrattato, sia sul fango di supero soggetto a pretrattamento. I risultati ottenuti sono stati schematizzati in Figura 33.

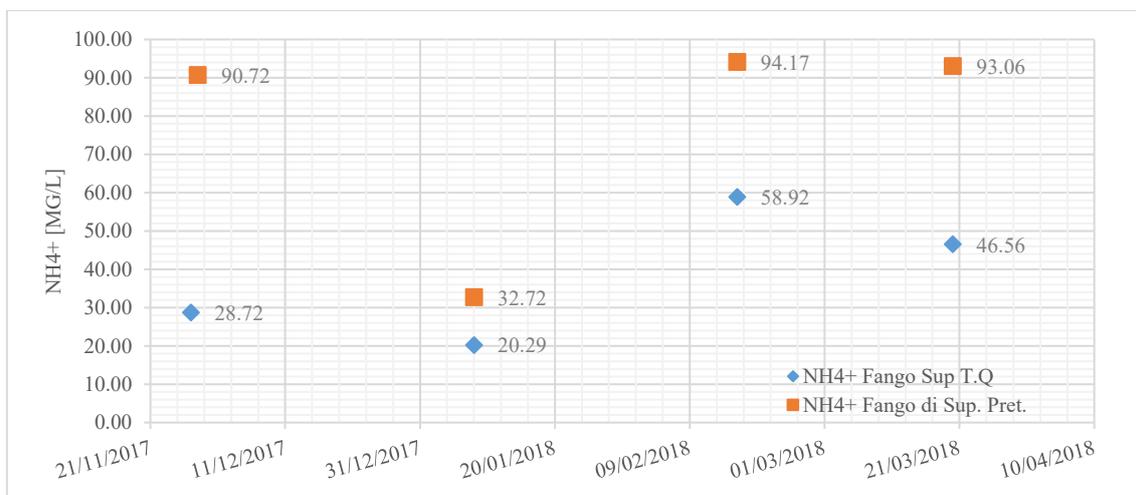


Figura 33: Andamento dei risultati ottenuti dalle analisi relative alla concentrazione di NH₄⁺ sia sul fango di supero non trattato che sul fango di supero in seguito al pretrattamento

Si osservi come l'applicazione dei pretrattamenti favorisca un incremento della concentrazioni dello ione ammonio, probabilmente dovuto alla completa degradazione delle proteine durante il trattamento termo-alcalino (Zhang S. et al, 2015). L'azione inibente legata alla presenza di alte concentrazioni di azoto ammoniacale è dovuta principalmente ad uno sbilanciamento protonico e ad un deficit di potassio. L'instabilità del processo

anaerobico si manifesta con un aumento della concentrazione di prodotti intermedi, principalmente acidi grassi volatili, ed un conseguente abbassamento del pH, causando possibili blocchi al sistema. Le modalità di inibizione del sistema anaerobico, causate dalla presenza di alte concentrazioni di azoto ammoniacale, verranno approfondite in seguito.

CAPITOLO 7 - Digestione anaerobica dei fanghi di supero sottoposti a pretrattamento termico ed alcalino

L'obiettivo dello studio proposto è quello di analizzare l'effetto dei pretrattamenti termo-alcalini sui fanghi di supero, provenienti dall'impianto SMAT di Castiglione Torinese, al fine di ottimizzare il processo di digestione anaerobica con conseguente incremento della produzione di biogas. La necessità di migliorare il processo di digestione anaerobica dei fanghi di supero è legata alla bassa efficienza di conversione dei solidi volatili in biogas rispetto al tasso di conversione che mediamente può essere ottenuto a partire dai fanghi prodotti durante le operazioni di sedimentazione primaria. Dunque, per valutare l'efficacia del pretrattamento si è proceduto con la digestione anaerobica dei fanghi di supero pretrattati chimicamente e termicamente. Si ricorda inoltre che, nella presente sperimentazione, i fanghi di supero hanno subito un pretrattamento che prevede l'aggiunta di idrossido di sodio NaOH con una quantità pari al 4% rispetto alla concentrazione di solidi totali ST che caratterizza il fango di supero non trattato, accoppiando una temperatura di trattamento pari a 90 °C per una durata totale di 90 minuti.

7.1 Digestione anaerobica: test in semi-continuo

La digestione anaerobica è stata condotta utilizzando un digestore, alimentato con il fango di supero precedentemente pretrattato, installato presso il laboratorio di Chimica Ambientale del Politecnico di Torino, che opera in semi-continuo, con volume totale pari a 12.5 litri; il volume effettivamente utilizzato è pari a 10 litri mentre il volume relativo allo spazio di testa è pari a 2.5 litri. Il reattore viene mantenuto in condizioni di mesofilia, ad una temperatura di 38 ± 1 °C, che viene costantemente monitorata.

La completa miscelazione, all'interno del reattore, viene garantita grazie all'ausilio di un agitatore, collegato ad un timer, che entra in funzione automaticamente ad intervalli regolari di cinque minuti per una durata di funzionamento pari a cinque minuti; garantire la completa miscelazione all'interno del reattore è fondamentale, al fine sia di ottimizzare il contatto tra substrato e biomassa attiva, sia per garantire che le caratteristiche del digestato siano omogenee in ogni punto interno al digestore, condizione basilare nel caso di un reattore funzionante in modalità semi-continue.

La digestione anaerobica dei fanghi di supero pretrattati, ha avuto inizio il 16/11/2017 e si è protratta fino al 20/12/17 (pausa didattica), per poi essere successivamente ripresa l'08/01/2018 e terminare il 30/03/2018. Per creare le condizioni ottimali, favorevoli alla crescita batterica metanigena, il reattore è stato inizialmente alimentato con un inoculo prelevato da un digestore con volume pari a 300 L, operante in condizione mesofila, alimentato con fango di supero pretrattato termo-chimicamente e installato presso l'impianto SMAT di Castiglione Torinese. Si può considerare che il processo anaerobico abbia raggiunto la stazionarietà dopo un tempo pari a 3 volte HRT, tempo dopo il quale si ritiene che il 95% del materiale inizialmente presente nel digestore sia stato ricambiato.



Figura 34: Digestore semi-continuo utilizzato per la digestione anaerobica dei fanghi di supero pretrattati

7.1.1 Apparato sperimentale

Il digestore utilizzato nel presente studio è caratterizzato da un tempo di residenza idraulico (HRT) pari a 20 giorni, mentre il volume utile del reattore, come già premesso, è pari a 10 L, di conseguenza l'alimentazione giornaliera del digestore avviene con 0.5 L di fango di supero pretrattato al giorno:

$$HRT = \frac{V}{Q} \rightarrow Q = \frac{V}{HRT} \quad (26.7)$$

Lavorando in condizioni semi-continue, l'immissione nel reattore di un volume giornaliero pari a 0.5 L di fango, comporta la simultanea estrazione quotidiana di 0.5 L di digestato, tale da garantire un volume costante all'interno del digestore. Il biogas prodotto viene raccolto in 3 appositi sacchetti in plastica con capacità pari a 5 L ciascuno.

Tabella 40: Numero totale alimentazioni al digestore

Numero Totale Alimentazioni	85
-----------------------------	----

Di seguito vengono riportate le principali operazioni svolte giornalmente, dal Lunedì al Venerdì, per tutta la durata della sperimentazione presso il laboratorio del Politecnico di Torino.

1. La prima operazione svolta è la misurazione della composizione del biogas, mediante l'analizzatore portatile della *Geotech*, in grado di fornire direttamente la percentuale di metano, anidride carbonica, ossigeno e altri gas presenti in piccole percentuali (Balance).
2. Annotazione della temperatura ambiente.
3. Vengono in seguito effettuati due ricircoli, finalizzati a garantire la completa miscelazione all'interno del reattore.
4. Si procede con l'estrazione di 0.5 L di digestato, che verrà in seguito analizzato, per l'analisi dei solidi totali, solidi volatili, pH, FOS/TAC e misurazione della concentrazione dell'azoto ammoniacale.
5. Alimentazione del reattore con 0.5 L di fango di supero pretrattato.
6. Seconda misurazione della composizione di biogas, finalizzata alla verifica relativa alla presenza di eventuali infiltrazioni di ossigeno conseguenti alle operazioni di alimentazione/scarico del digestore.

7. Ricircolo finale del digestato.
8. Viene infine misurato il volume residuo di biogas prodotto, mediante spiazzamento liquido-gas.

7.2 Campionamento e analisi del digestato

Analogamente a quanto fatto per il fango di supero non pretrattato e pretrattato, giornalmente il digestato estratto dal reattore viene campionato e analizzato, al fine di monitorare una serie di parametri chimico/fisici che permettono di controllare il regolare processo di digestione anaerobica, cercando di individuare preventivamente eventuali fattori inibitori che potrebbero alterare l'esito della sperimentazione. I parametri giornalmente analizzati sono relativi a:

- misurazione del pH,
- misurazione del FOS/TAC,
- analisi dei solidi volatili ST,
- analisi dei solidi totali SV,
- determinazione della concentrazione dell'azoto ammoniacale $[\text{NH}_4^+]$; le analisi relative a questo parametro vengono condotte settimanalmente.

7.2.1 Analisi del pH

Le analisi quotidiane finalizzate alla determinazione dei valori di pH relativi ai campioni di digestato prelevato, sono state svolte in modalità analoghe a quanto precedentemente descritto per le analisi del pH relativo al fango pretrattato e non pretrattato (*paragrafo 5.3.5*). Di seguito si mostra l'andamento delle misure di pH durante tutto l'arco della sperimentazione (Figura 35). Il monitoraggio relativo all'andamento del pH del digestato risulta fondamentale, in quanto come già noto, è un importante indicatore relativo al corretto andamento del processo anaerobico. Eventuali abbassamenti di pH, con discostamenti dalle condizioni di neutralità, possono essere associati ad un incremento della concentrazioni di acidi grassi volatili, determinando un sovraccarico al metabolismo anaerobico.

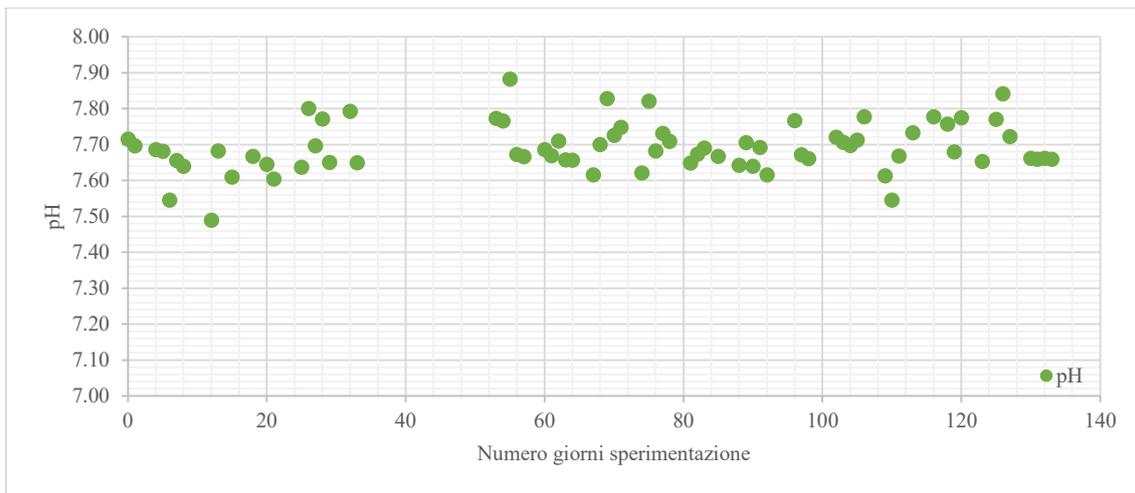


Figura 35: Andamento del pH del digestato durante la fase sperimentale

I risultati ottenuti mostrano un andamento pressoché costante durante tutto l’arco della sperimentazione, con valori prossimi alla neutralità. Le analisi condotte giornalmente sul pH hanno fornito una prima importante informazione in merito alla stabilità del processo, i valori misurati hanno riscontrato un campo di variazione compreso tra 7.5 e 7.9.

7.2.3 Analisi del FOS/TAC

Le analisi condotte sul pH del digestato sono accompagnate da un costante monitoraggio relativo al FOS/TAC. Un processo di digestione anaerobica stabile è caratterizzato da valori di FOS/TAC che si mantengono costanti durante tutta la durata del processo (Figura 36).

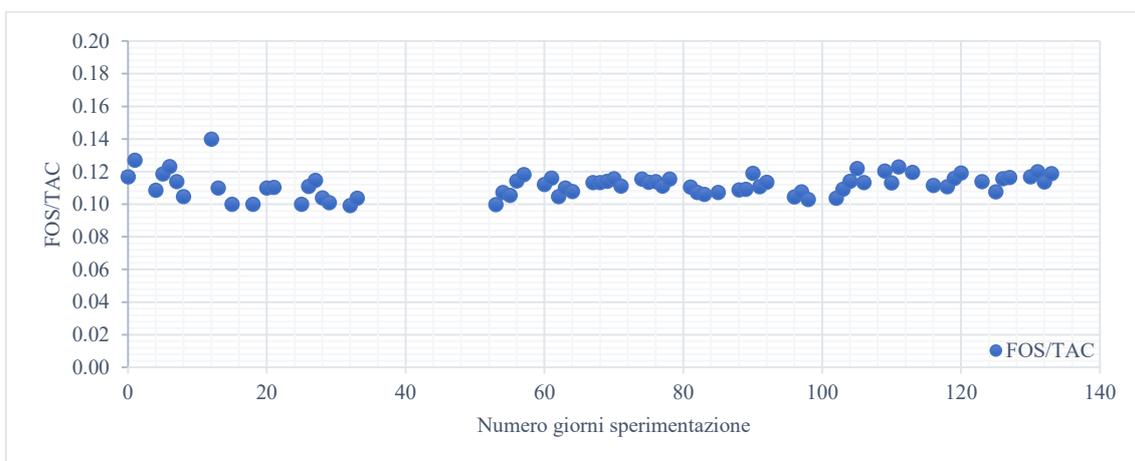


Figura 36: Andamento del FOS/TAC relativo al digestato campionato

L'andamento del FOS/TAC ha mantenuto un trend costante durante tutto l'arco della prova. Le analisi congiunte di FOS/TAC e pH, permettono di individuare tempestivamente possibili scostamenti dalle condizioni ottimali di processo, in quanto eventuali oscillazioni di pH associate ad una sovrapproduzione di acidi grassi volatili, si riscontrano solo quando il bicarbonato non è più in grado di esplicitare la sua capacità tampone nei confronti del sistema.

Di seguito viene mostrato l'andamento ottenuto relativo ad acidità e alcalinità del digestato (Figura 37); è possibile riscontrare un lieve incremento di acidità e alcalinità con l'aumentare del numero dei giorni di sperimentazione. In Tabella 41 vengono evidenziati i campi di variazione ottenuti dalle analisi condotte.

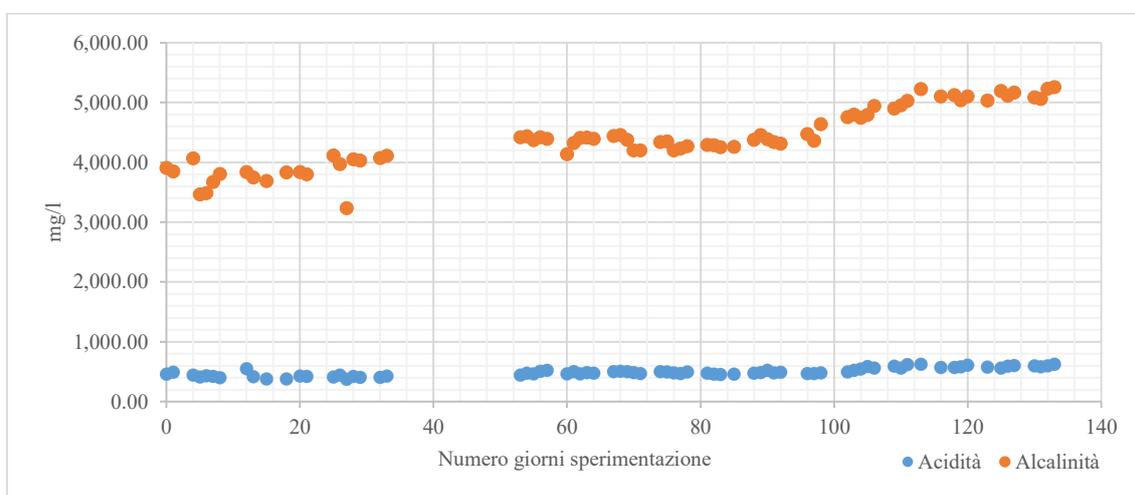


Figura 37: Andamento di Acidità/Alcalinità relativi al digestato campionato

Tabella 41: Intervalli ottenuti relativi alle analisi condotte sul FOS/TAC del digestato

	FOS (mg/L)	TAC (mg/L)	FOS/TAC
Valore Min.	370.71	3,232.00	0.10
Valore Max.	624.69	5,252.25	0.14

7.2.4 Analisi dei solidi totali e solidi volatili

Nelle tabelle seguenti (Tab. 42-43) vengono messi in evidenza i valori relativi ai solidi totali e solidi volatili che caratterizzano il fango pretrattato con cui è stato alimentato

quotidianamente il digestore. La percentuale di solidi totali media, presente nel substrato che giornalmente è alimentato al digestore è pari al $3.00 \pm 0.20 \%$, mentre i solidi volatili che mediamente vengono alimentati presentano una percentuale pari a circa il $2.02 \pm 0.13\%$.

Tabella 42: Percentuali giornaliere in ingresso al digestore relative ai solidi totali e solidi volatili

Periodo di riferimento	ST%	SV/ST	SV%	Alimentazione giornaliera ST (g)	Alimentazione giornaliera SV (g)	OLR (kg SV/m ³ giorno)
17/11-22/11/2017	3.20%	65.44%	2.10%	16.01	10.48	0.26
23/11-04/12/2017	2.74%	67.45%	1.85%	13.70	9.24	0.23
05/12-13/12/2017	3.01%	67.55%	2.00%	15.06	10.18	0.25
14/12-20/12/2017	2.93%	67.24%	2.00%	14.66	9.86	0.25
08/01-16/02/2018	2.70%	68.94%	1.85%	13.45	9.27	0.23
16/02-21/03/2018	3.24%	66.20%	2.14%	16.19	10.71	0.27
22/03-30/03/2018	3.20%	70.00%	2.22%	15.83	11.09	0.28

Tabella 43: Percentuali medie giornaliere in ingresso al digestore relative ai solidi totali e solidi volatili

Media %ST ingresso	Media %SV/ST ingresso	Media %SV ingresso	Alimentazione media giornaliera (g ST)	Alimentazione media giornaliera (g SV)
$3.00 \pm 0.20 \%$	$67.55 \pm 1.44\%$	$2.02 \pm 0.13\%$	14.99 ± 1.00	10.12 ± 0.65

Sul digestato prelevato giornalmente sono state determinate le percentuali di solidi totali e solidi volatili in uscita al digestore, al fine di poter determinare il grado di abbattimento della sostanza secca, parametro che risulta fondamentale per la valutazione globale relativa all'efficienza del processo di digestione anaerobica (Tab. 44-45). Si ribadisce che le analisi sono state condotte analogamente a quanto precedentemente descritto (*paragrafo 6.2.1*).

Tabella 44: Percentuali medie in uscita al digestore relative ai solidi totali e solidi volatili

Periodo di riferimento	STout%	SV/STout %	SVout%
17/11-22/11/2017	1.94%	53.03%	1.03%
23/11-04/12/2017	1.84%	52.96%	1.02%
05/12-13/12/2017	1.78%	53.59%	0.96%
14/12-20/12/2017	1.67%	52.58%	0.88%
08/01-16/02/2018	1.73%	54.44%	0.94%
20/02-21/03/2018	1.74%	54.3%	0.90%
22/03-30/03/2018	2.24%	54.6%	1.22%

Tabella 45: Percentuali medie giornaliere in uscita al digestore relative ai solidi totali e solidi volatili

Media %ST uscita	Media %SV/ST uscita	Media %SV uscita
1.85 ± 0.18%	53.65 ± 0.75%	1.00 ± 0.10%

7.2.5 Determinazione della concentrazione dell'azoto ammoniacale

Sono state condotte ulteriori analisi in merito alla determinazione della concentrazione di azoto ammoniacale NH_4^+ nel digestato (Figura 38), seguendo le metodologie già riportate (paragrafo 5.2.6). Lo ione ammonio NH_4^+ , prodotto durante la degradazione della sostanza azotata, può esercitare un ruolo inibente nei confronti dei sistemi di digestione anaerobica. Le analisi condotte sul digestato hanno mostrato alte concentrazioni di NH_4^+ ; si osserva un trend crescente in funzione del numero dei giorni di sperimentazione. Nonostante le elevate concentrazioni riscontrate, che avrebbero dovuto limitare la produzione specifica di metano, durante tutto l'arco della sperimentazione non si sono manifestati fenomeni inibitori al sistema. L'assenza di inibizione potrebbe essere legata all'acclimazione microbica ad elevate concentrazioni di NH_4^+ , ovvero si avrà probabilmente avuto la formazione di popolazioni batteriche, caratterizzate da un metabolismo anaerobico più resistente ad alte concentrazioni di NH_4^+ . Si tenga presente che il fango stabilizzato, in uscita dall'unità di

digestione anaerobica, viene sottoposto ad una serie di operazioni finalizzate alla separazione solido-liquido. La frazione solida (digestato) viene destinata a compostaggio o ad unità di recupero, mentre la frazione liquida (surnatante) viene ricircolata alla linea liquami, in quanto presenta un forte carico inquinante, dovuto alla presenza di elevate concentrazioni di COD, NH₃, NH₄⁺ o fosforo. Dovrà dunque essere garantita la rimozione dell'azoto ammoniacale secondo i limiti previsti dalla attuale normativa (D. Lgs 152/2006, parte III), comportando un conseguente incremento dei costi relativi al processo di nitrificazione e denitrificazione dovuti agli elevati consumi di ossigeno necessari (circa pari a 4.2 g O₂ per g NH₄⁺-N ossidato); questo aspetto verrà approfondito in seguito.

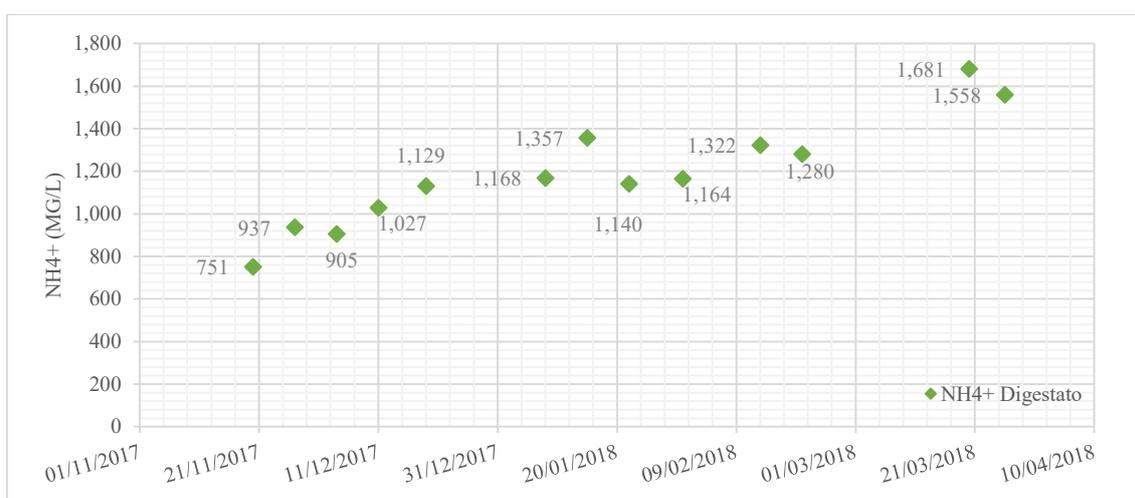


Figura 38: Risultati relativi alla determinazione della concentrazione di NH₄⁺

7.3 Produzione di biogas dal processo di digestione anaerobica

Quotidianamente viene monitorata la produzione di biogas prodotta dal processo di digestione anaerobica; il volume di biogas misurato viene normalizzato in funzione del valore di temperatura registrato in laboratorio durante le operazioni di lettura quotidiana, relative alla produzione di biogas. La normalizzazione avviene come segue:

$$V_N = V_{lettura} * \left(\frac{273.15}{273.15 + t_{misurata}} \right) \tag{27.8}$$

Con:

- V_N , volume di biogas normalizzato in relazione alla T (°C) esistente al momento della misurazione;
- $V_{lettura}$, valore relativo al volume di biogas ottenuto direttamente dalla prima lettura;
- $t_{misurata}$, temperatura misurata in laboratorio espressa in °C.

Grazie all'analizzatore portatile *Geotech* è stato possibile analizzare quotidianamente la composizione del biogas prodotto, in termini di anidride carbonica, metano, ossigeno e balance (altri gas presenti in minori percentuali). La misurazione viene effettuata solo sul biogas raccolto nei sacchetti; tuttavia vi sarà una frazione di biogas che tende ad accumularsi in corrispondenza dello spazio di testa del digestore, che non viene estratto al fine di evitare infiltrazioni di ossigeno nel reattore, che comprometterebbero l'andamento del normale processo anaerobico. Il biogas depositato in corrispondenza dello spazio di testa tende a rimescolarsi continuamente con il biogas raccolto negli appositi sacchetti, oggetto di misurazione giornaliera.

Questo fenomeno tende a modificare lievemente il risultato ottenuto, comportando un piccolo aumento dei valori che vengono registrati dall'analizzatore; dunque, i dati ottenuti vengono corretti in funzione della concentrazione di biogas accumulata in corrispondenza dello spazio di testa e non eliminata nella precedente lettura.

Al fine di correggere le letture da errori di tipo sistematico viene utilizzata la seguente espressione analitica:

$$C_{corretta} = \left[(V_N + V_{S.T}) * \frac{C_1}{100} \right] - \left(V_{S.T} * \frac{C_0}{100} \right) \quad (28.7)$$

Con:

- $C_{corretta}$, concentrazione corretta gas;
- V_N , volume di biogas normalizzato in relazione alla T (°C) esistente al momento della misurazione;
- $V_{S.T}$, volume spazio di testa del reattore;

- C_1 , concentrazione gas relativa alla corrente lettura;
- C_0 , concentrazione gas relativa alla precedente misurazione.

7.3.1 Produzione giornaliera di biogas ottenuta

Di seguito vengono riportati i risultati ottenuti relativi alle produzioni giornaliere di biogas e metano registrati durante tutto l'arco temporale che ha coinvolto la sperimentazione. I risultati sono stati divisi in due sequenze temporali; il primo periodo sperimentale è compreso tra il 16/11/2017 e il 20/12/2017, mentre il secondo periodo sperimentale è compreso tra l'08/01/2018 e il 30/03/2018. Il volume di metano (CH_4) è stato calcolato conoscendo la percentuale di metano presente nella miscela gassosa di biogas.

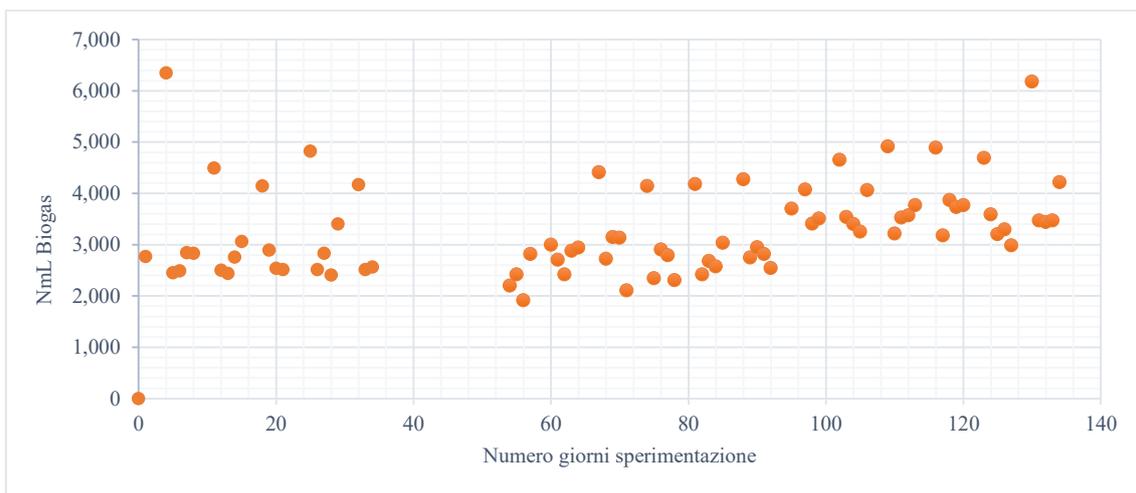


Figura 39: Produzione giornaliera di biogas vs numero giorni sperimentazione

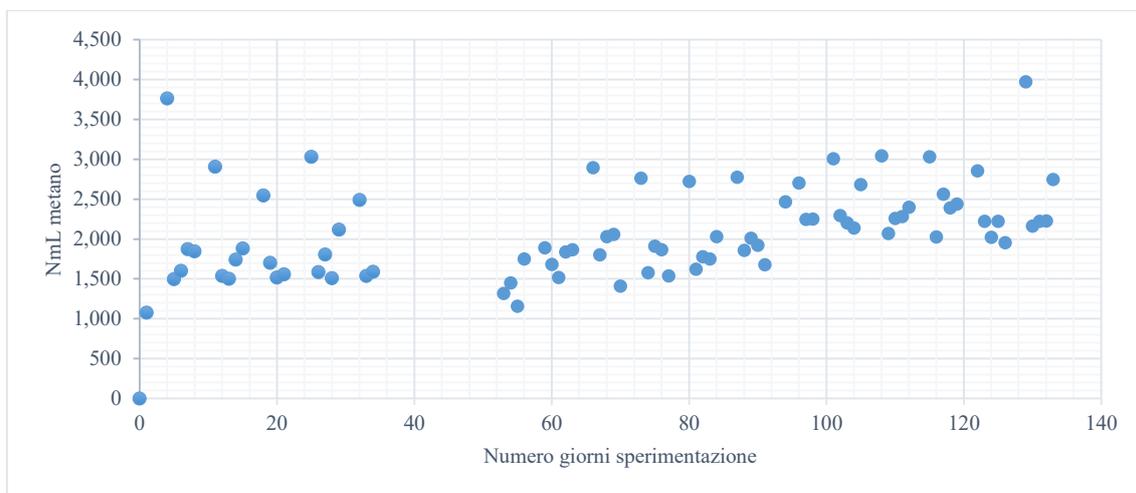


Figura 40: Produzione giornaliera di metano vs numero giorni sperimentazione

7.3.2 Composizione del biogas

I grafici riportati di seguito mostrano la composizione di biogas media ottenuta durante tutto l'arco temporale in cui è stata condotta la sperimentazione. In Figura 43 viene messa in evidenza la concentrazione di metano massima rilevata, pari al 68%, risultato che può essere ritenuto positivo, considerando che generalmente le percentuali di metano nel biogas generate dalla digestione anaerobica di un fango di supero non trattato sono di poco superiori al 60%.

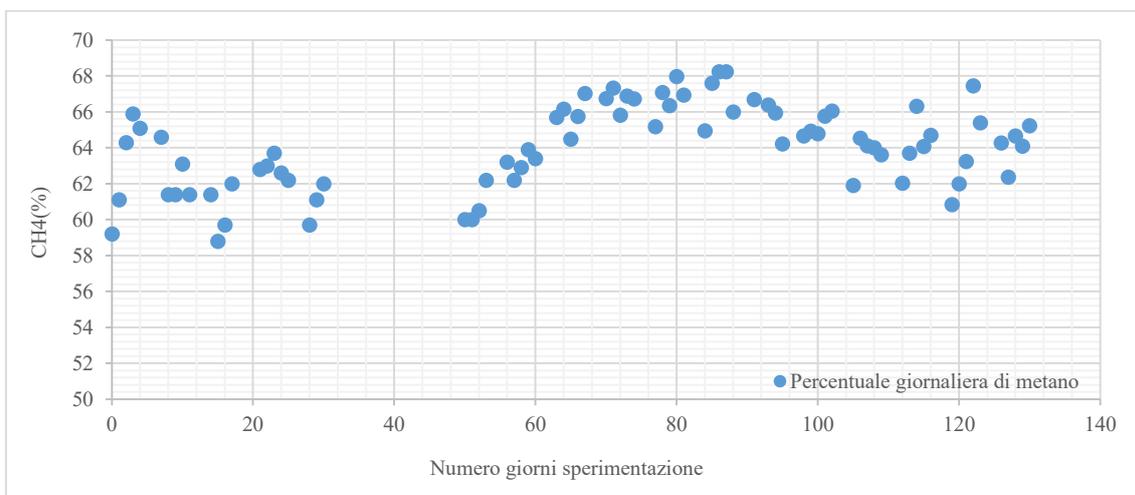


Figura 41: Percentuale giornaliera di metano rilevata

Di sopra (Figura 41) viene mostrato l'andamento relativo alla percentuale giornaliera di metano registrata; si riscontrano percentuali di metano maggiori durante la seconda fase sperimentale, principalmente nei giorni compresi tra l'80° e il 100° giorno di sperimentazione.

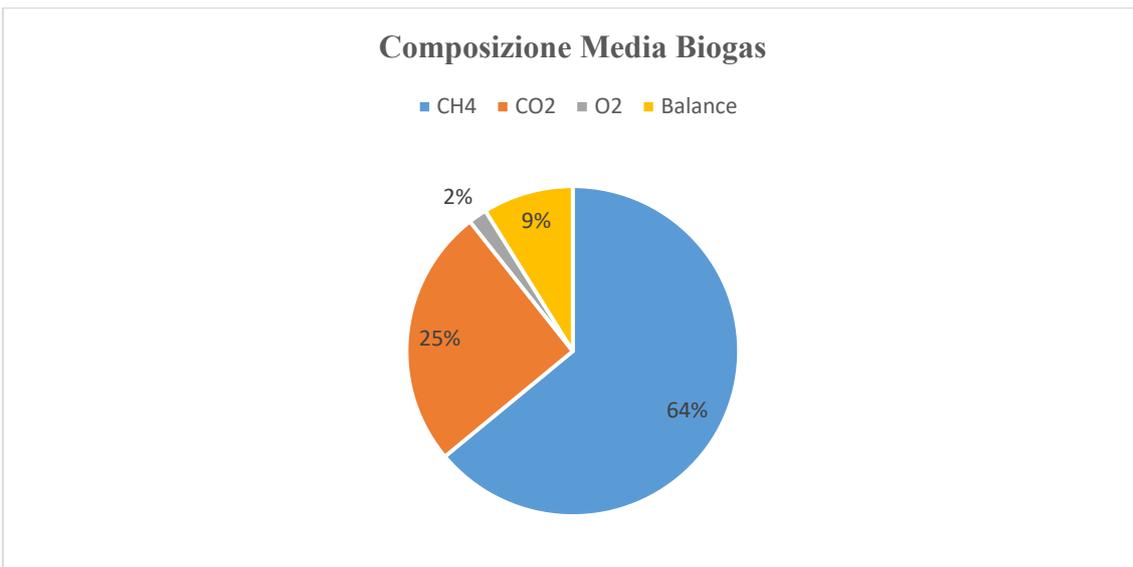


Figura 42: Composizione media Biogas rilevata

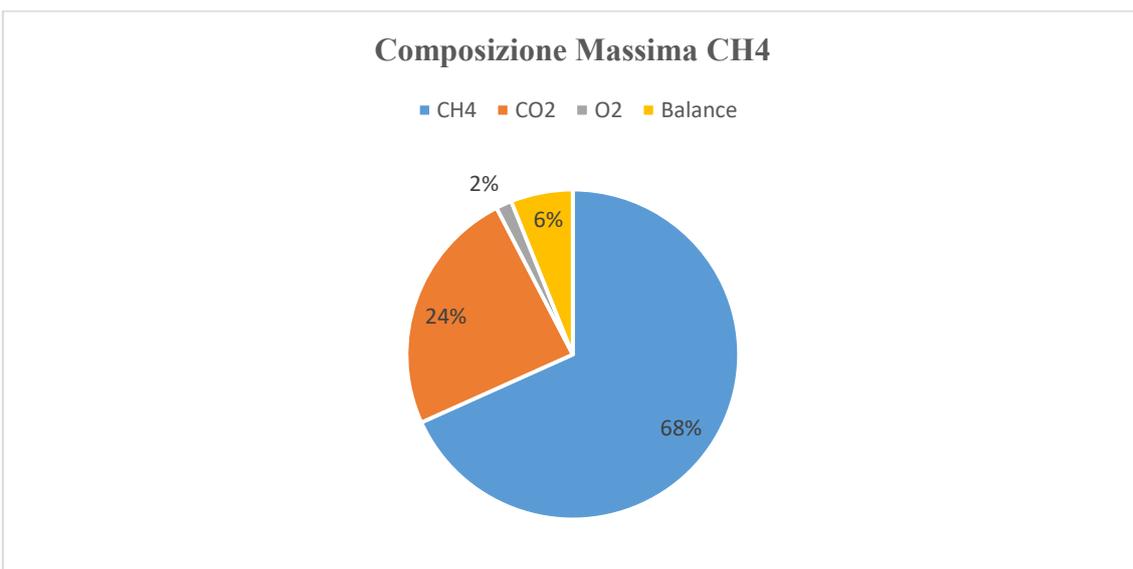


Figura 43: Percentuale massima di metano rilevata

Tabella 46: Composizione media biogas rilevata

	CH ₄ (%)	CO ₂ (%)	O ₂ (%)	Balance (%)
Composizione Media biogas	64.00 ± 2.31	25.42 ± 2.00	1.81 ± 0.62	8.82 ± 2.94

Tabella 47: Percentuale massima di metano rilevata

	CH ₄ (%)	CO ₂ (%)	O ₂ (%)	Balance (%)
Percentuale CH ₄ massima registrata	68.2	24.2	1.5	6.0

7.4 Analisi della produzione specifica ottenuta

L'obiettivo principale della sperimentazione è stato quello di ottenere un dato rappresentativo relativo alla produzione specifica di biogas e metano, ovvero determinare la produzione di metano in funzione dei solidi volatili che quotidianamente vengono alimentati al digestore. Un valore attendibile può essere individuato a seguito di un tempo pari a 3 volte HRT, ovvero nel nostro caso pari 60 giorni, avendo imposto come dato iniziale un HRT pari a 20 giorni. A seguito di un tempo pari a 3 volte HRT è lecito ipotizzare che l'inoculo inizialmente immesso nel digestore sia stato completamente ricambiato e che dunque la fase di adattamento dei batteri anaerobici, ed in particolare metanigeni, sia terminata.

Vengono riportati (Tabella 48) i valori ottenuti relativi alle produzioni specifiche di biogas e metano ottenute durante l'arco della sperimentazione, in particolare i valori fanno riferimento all'ultima fase sperimentale, ovvero quando il processo di digestione anaerobica ha raggiunto le condizioni stazionarie.

Tabella 48: Produzioni specifiche di biogas e metano ottenute

Produzione specifica Biogas [Nm ³ /kgSV]	Produzione specifica Metano [Nm ³ /kgSV]
0.340±0.003	0.221±0.002

Di seguito vengono diagrammati gli andamenti relativi alla produzione specifica giornaliera di biogas e metano, ovvero si riporta l'andamento della produzione giornaliera di metano e biogas prodotta in funzione della quantità di solidi volatili alimentati il giorno precedente.

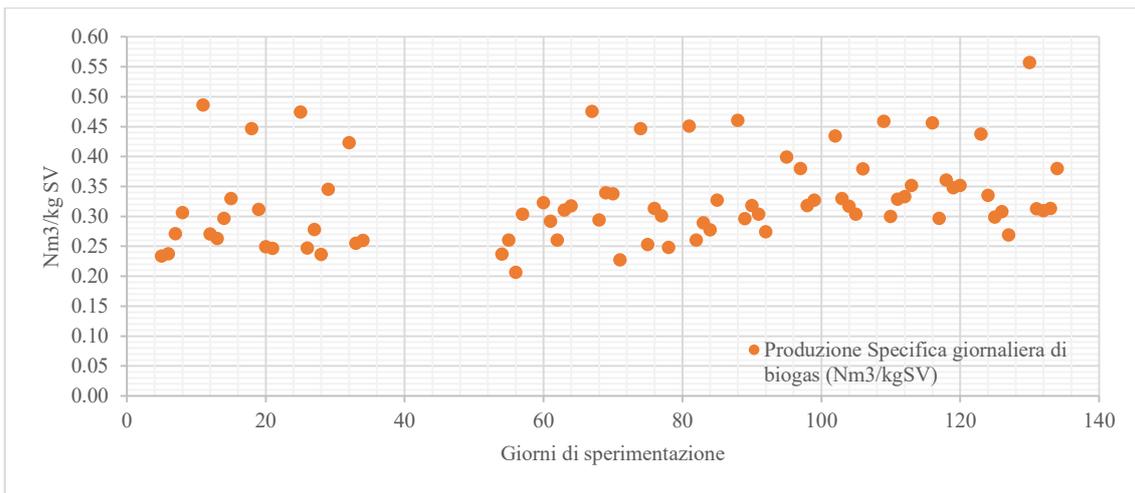


Figura 44: Andamento relativo alla produzione specifica giornaliera di biogas

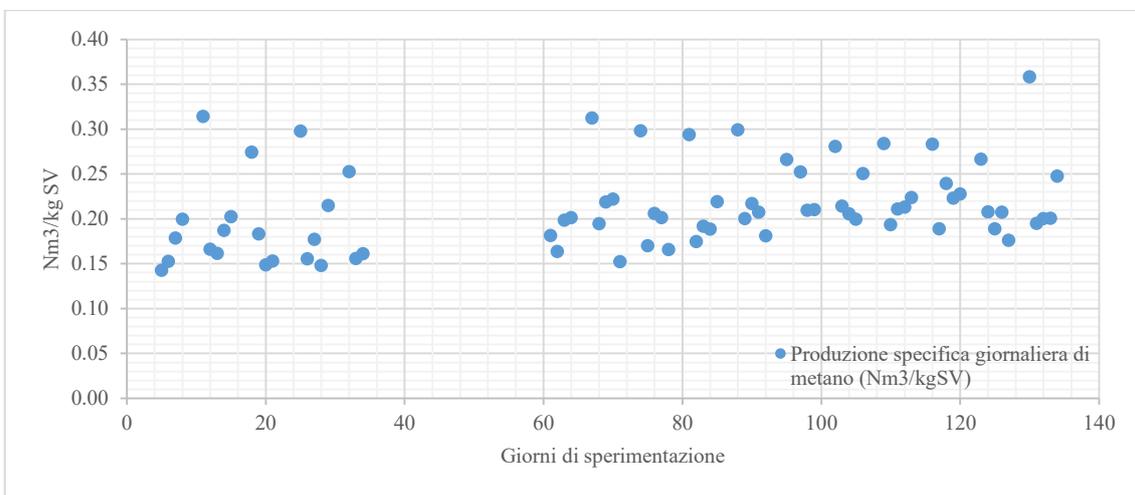


Figura 45: Andamento relativo alla produzione specifica giornaliera di metano

L'andamento della produzione specifica giornaliera di biogas oscilla mediamente tra valori compresi tra 0.269 Nm³/kg SV e 0.557 Nm³/kg SV, mentre la produzione specifica giornaliera di metano varia tra valori compresi tra 0.176 Nm³/kg SV e 0.358 Nm³/kg SV. Mentre in Figura 46-47 viene mostrato l'andamento ottenuto relativo alla produzione specifica di biogas e metano calcolata in funzione dell'alimentazione cumulata di solidi volatili in ingresso al digestore. In una precedente sperimentazione, condotta dal team di ricerca del Politecnico di Torino, utilizzando un digestore simile caratterizzato da un volume pari a 10 L, che opera secondo analoghe modalità semi-continue, alimentato con fango di supero tal quale non soggetto ad alcun pretrattamento, si era raggiunta una produzione specifica di metano pari a 0.120 Nm³/kg SV; anche in questo caso il fango è stato prelevato

presso l'impianto SMAT e la sperimentazione è stata portata avanti presso il laboratorio di chimica-ambientale del Politecnico di Torino.

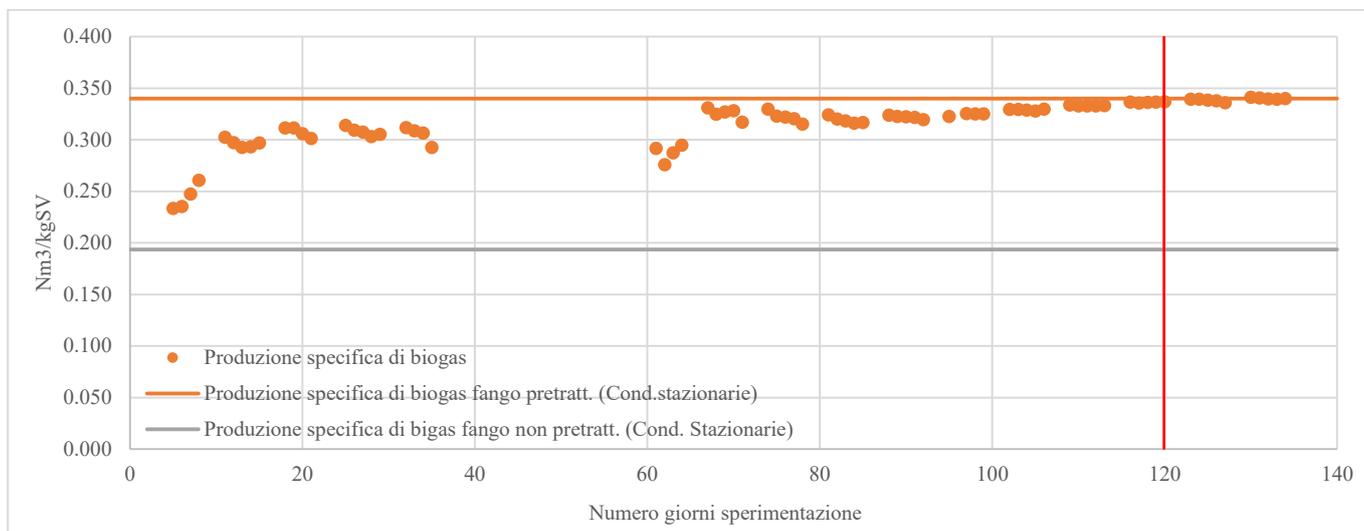


Figura 46: Andamento della produzione specifica di biogas

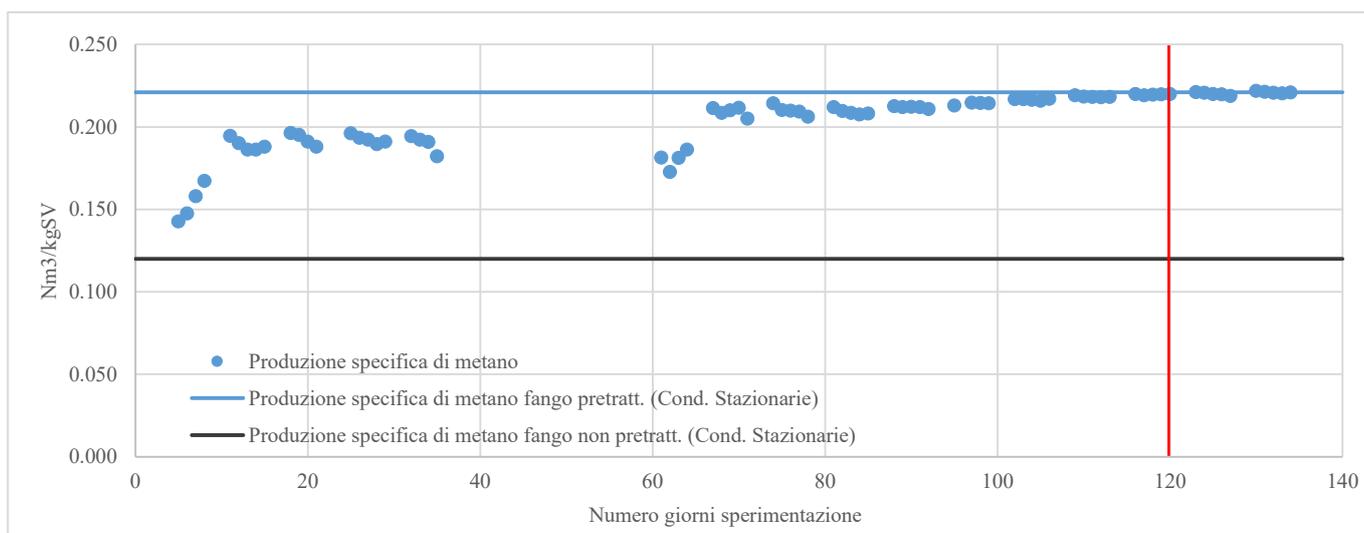


Figura 47. Andamento della produzione specifica di metano

In particolare, in Figura 47 viene evidenziato il valore finale raggiunto relativo alla produzione specifica di metano, pari a 0.221 Nm³/kg SV. Si riscontra dunque un forte incremento della produzione specifica di CH₄ ottenuta (circa pari all'+84%) rispetto alla produzione raggiunta dalla digestione anaerobica di un fango di supero non soggetto alcun pretrattamento (0.120 Nm³/kg SV).

Come già precedentemente evidenziato, i risultati vengono considerati attendibili a seguito di un tempo pari a 60 giorni, tuttavia nel nostro caso, a causa dell'interruzione della

sperimentazione tra il mese di Dicembre/Gennaio, si è pervenuto ad un valore rappresentativo a seguito di un numero di giorni di sperimentazione pari a 120 (in Figura 47 il tempo dopo il quale i risultati ottenuti possono essere considerati rappresentativi viene evidenziato da una retta rossa verticale), la sperimentazione è proseguita fino al 134° giorno di sperimentazione, al fine di ottenere la verifica del dato ottenuto, per un totale di 85 alimentazioni.

7.4.1 Stima dell'efficienza di abbattimento della sostanza secca

Durante il processo di digestione anaerobica, una percentuale di solidi volatili alimentati al reattore viene degradata e convertita in biogas; di conseguenza la stima dell'efficienza di abbattimento della sostanza secca è strettamente connessa all'efficienza del processo di digestione anaerobica.

La riduzione della sostanza secca è inoltre un importante indicatore relativo alle prestazioni dei pretrattamenti termo-alcalini (anche se meno immediato rispetto al calcolo del Disintegration Rate), per la sua valutazione sono state determinate le concentrazioni di solidi totali e volatili prima e dopo il processo di digestione anaerobica.

Dalla determinazione sperimentale dei solidi totali e volatili nell'alimento e nel digestato è possibile valutare il grado di abbattimento della sostanza secca impostando un semplice bilancio di massa.

Tabella 49: Caratteristiche del digestore

Digestore	Semi-Continuo
Pretrattamento	NaOH 4%-90°C
Volume Digestore (mL)	10000
HRT (giorni)	20

Tabella 50: ST-SV caratterizzanti l'alimento

	ST%	SV/ST	SV%
Valore medio in ingresso	$3.00 \pm 0.20\%$	$67.55 \pm 1.44\%$	$2.00 \pm 0.13\%$

Tabella 51: ST-SV caratterizzanti il digestato

	ST%	SV/ST %	SV%
<i>Valore medio in uscita</i>	$1.85 \pm 0.18\%$	$53.65 \pm 0.75\%$	$1.00 \pm 0.10\%$

I risultati ottenuti hanno mostrato una percentuale di abbattimento dei solidi volatili pari al 50%, mentre pari a circa il 38% nel caso di solidi totali (Figura 48).

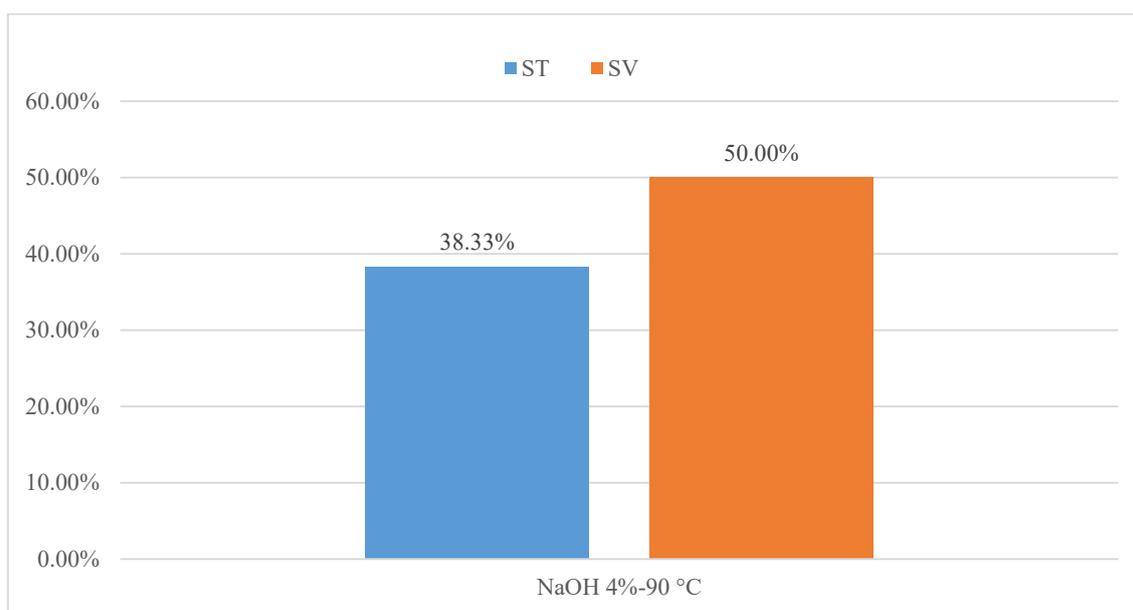
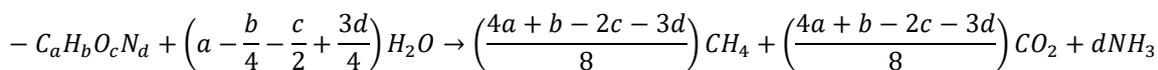


Figura 48: Percentuale di rimozione relativa ai ST e SV

Il calcolo relativo all'efficienza di rimozione della sostanza secca ci permette di effettuare ulteriori considerazioni; sappiamo che il modello proposto da Buswell (già introdotto nel *paragrafo 3.6*), permette di ricavare la massima produzione di metano ottenibile a partire da un substrato di natura organica e permette inoltre di calcolare la concentrazione massima di CH₄ presente nella miscela gassosa. Nel corso della sperimentazione è stato possibile ottenere un dato rappresentativo relativo alla produzione specifica di metano ottenuta dal processo di digestione anaerobica di un fango di supero pre-trattato termo-chimicamente; calcolando il rapporto tra la produzione specifica ottenuta e la produzione massima teorica, è possibile ricavare un valore che indicativamente dovrebbe essere eguale all'efficienza di rimozione della sostanza secca precedentemente calcolata; ovvero i due valori dovrebbero risultare coerenti.

L'applicazione dell'equazione di Buswell richiede la conoscenza della composizione elementare del fango (Tab. 52)



Si procede con la determinazione della produzione teorica di biogas e della percentuale di metano presente nella miscela gassosa.

$$- G_{teorica, Biogas} \left[\frac{Nm^3}{kg_{SSV}} \right] = \frac{\left[\left(\frac{4a + b - 2c - 3d}{8} \right) + \left(\frac{4a - b + 2c + 3d}{8} \right) \right] 22.415}{12a + b + 16c + 14d} = \frac{a \cdot 22,415}{12a + b + 16c + 14d}$$

$$- Frazione, CH_4 \left[\frac{Nm^3, CH_4}{Nm^3, Biogas} \right] = \frac{G_{t, CH_4}}{G_{t, Biogas}} = \frac{4a + b - 2c - 3d}{8}$$

Si calcola infine la produzione teorica di metano.

$$- G_{teorica, CH_4} = Frazione, CH_4 * G_{t, Biogas}$$

I risultati, relativi alla caratterizzazione del fango di supero proveniente dall'impianto SMAT, utilizzato per il presente studio, vengono riportati in Tabella 52.

Tabella 52: Schematizzazione dei risultati ottenuti dalla caratterizzazione del fango di supero utilizzato nel presente studio, i dati sono stati forniti direttamente da SMAT

Fanghi di supero SMAT	C	O	H	N	S
indici	a	c	b	d	e
	7.9	4.6	13.6	1.0	0.1

Di seguito si riportano i risultati ottenuti (Tab. 53).

Tabella 53: Risultati ottenuti dai bilanci di massa relativi alla produzione massima teorica ottenibile

Produzione biogas (secondo Buswell)	$G_{t,Biogas}$ (Nm ³ /kgSV)	0.902
Frazione di CH ₄ (secondo Buswell)	$Frazione, CH_4$ (Nm ³ /kgSV)	52.22%
Massima produzione di metano (secondo Buswell)	G_{t,CH_4} (Nm ³ /kgSV)	0.472

Mentre in Tabella 54 vengono riportati i risultati relativi alle produzioni specifiche di biogas ottenute durante la sperimentazione.

Tabella 54: Produzioni specifica di metano ottenuta dal presente studio

Produzione specifica di metano ottenuta sperimentalmente (Nm ³ /kgSV)	Fango di Sup pretrattato NaOH 4%-90°C	0.221
Produzione specifica di metano ottenuta sperimentalmente (Nm ³ /kgSV)	Fango di Sup. non Pretrattato	0.120
Bilancio della produzione	Produzione CH ₄ reale/Produzione CH ₄ teorica	47%

In particolare, si osservi che il bilancio di produzione del metano, ovvero il rapporto tra la produzione di metano effettivamente prodotta e la produzione di metano attesa, è risultata pari al 47%, risultato in linea con la percentuale di rimozione dei solidi volatili calcolata, che era stata pari al 50 %.

Osservazioni

La digestione anaerobica condotta sui fanghi di supero, preventivamente trattati con modalità termo-alcaline, ha permesso di ottenere un valore rappresentativo relativo alla produzione specifica di metano pari a 0.221 Nm³/kgSV, a fronte di un valore pari a 0.120 Nm³/kgSV nel caso di un fango di supero non soggetto ad alcun pretrattamento; si è dunque riscontrato un incremento pari ad oltre l'+84%. Il trattamento proposto, qualora risultasse auto-sufficiente, sotto un profilo energetico, e se applicato a piena scala potrebbe comportare riscontri economici favorevoli, legati alla vendita di energia elettrica prodotta dalla combustione del metano. Da uno dei principali problemi legati alla gestione degli impianti di depurazione delle acque reflue, si potrebbero ottenere notevoli vantaggi sotto un

punto di vista energetico e dunque economico. Tuttavia, risulta indispensabile, al fine di valutare l'applicabilità pratica della tecnologia a piena scala, effettuare ulteriori valutazioni in merito all'incremento della concentrazione di azoto nel digestato, il cui aumento viene favorito dai pretrattamenti termo-alcalini. Si tenga presente che elevate concentrazioni di azoto possono costituire un fattore inibente nei confronti della digestione anaerobica, che potrebbero manifestarsi anche dopo lunghi periodi dall'avvio del processo. Inoltre la presenza di azoto nel digestato è oggetto di stringenti normative (D. Lgs 152/2006), che comporta un notevole incremento dei costi di esercizio e di gestione dell'intero impianto di depurazione.

CAPITOLO 8 - Studio dell'inibizione del sistema e aspetti economici relativi al trattamento dell'azoto ammoniacale

8.1 Generalità relative al ruolo dell'azoto durante il processo di digestione anaerobica

L'azoto ammoniacale svolge un ruolo fondamentale nelle prestazioni e nella stabilità del processo di digestione anaerobica relativo ai fanghi biologici provenienti dagli impianti di trattamento delle acque reflue, che si caratterizzano per l'elevata presenza di sostanze di natura organica, ricche di materia azotata. L'azoto ammoniacale, se presente in concentrazioni ottimali, favorisce la stabilità del processo anaerobico e costituisce una sorgente di nutrienti indispensabile per la sintesi batterica; per contro alte concentrazioni di azoto ammoniacale rappresentano la principale causa di decadimento del processo in funzione della sua diretta inibizione nei confronti dell'attività microbica.

L'azoto ammoniacale totale (TAN) è il prodotto finale della digestione anaerobica di proteine, acidi nucleici e urea; può essere espresso in termini di ammoniaca (NH_3) o azoto ammoniacale in forma ionica (NH_4^+), in relazione ad un equilibrio chimico regolato dalla temperatura e dal valore di pH.

L'inibizione del processo si manifesta mediante una riduzione del tasso di produzione di metano ed un aumento della concentrazione di prodotti intermedi, principalmente acidi grassi volatili; mentre qualora si riscontrasse la tossicità del sistema ne conseguirebbe la totale cessazione dell'attività metanigena, la cui stabilità dipende da delicati equilibri di natura bio-chimica tra popolazioni microbiche acidogene e metanigene.

L'instabilità del processo viene favorita dall'accumulo di acidi grassi volatili, legato alla presenza di elevate concentrazioni di TAN, generalmente comprese tra 1,500-7,000 mg/L (Yuan et al., 2016). L'inibizione del processo può manifestarsi su un ampio range di valori di TAN, in relazione alla naturale composizione del substrato, dell'inoculo, dipende inoltre dalle condizioni ambientali (temperatura e pH) e dai periodi di acclimatazione.

Se la concentrazione risulta superiore a 3,000 mg NH_4^+ /L, si verifica l'inibizione del sistema per qualunque valore di pH (McCarty, 1964). Qualora il metabolismo batterico si sia adattato a concentrazioni di azoto ammoniacale elevate, il processo di digestione anaerobica potrebbe proseguire correttamente, senza che si manifestino fenomeni inibitori, anche per valori compresi tra 3,000-4,000 mg NH_4^+ /L. Per contro, se la concentrazione di azoto

ammoniacale risulta al di sotto di una certa concentrazione limite ($200 \text{ mg NH}_4^+/\text{L}$), si potrebbe manifestare un rallentamento dell'attività metanigena con conseguente riduzione del tasso di produzione del metano (Yuan et al., 2016).

Si evidenzia che l'innescarsi di un eventuale fenomeno inibitorio non è collegato direttamente alla concentrazione di TAN, ma principalmente ai livelli di azoto ammoniacale in forma libera (NH_3 o chiamato generalmente FAN, *free ammonia nitrogen*), che è considerato la principale causa di inibizione della microflora metanigena. La concentrazione di ammoniaca dipende essenzialmente da tre parametri, quali: TAN, pH e temperatura. Nel caso in cui le condizioni operative di temperatura si trovino in campo mesofilo e pH pari a 7, la concentrazione di NH_3 rappresenta meno dell'1% dell'azoto ammoniacale totale (Fernandes et al, 2012), mentre nel caso in cui il pH si sposti a valori prossimi a 8, alle stesse condizioni di temperatura, la concentrazione di FAN aumenta fino a valori pari al 10% (Figura 49).

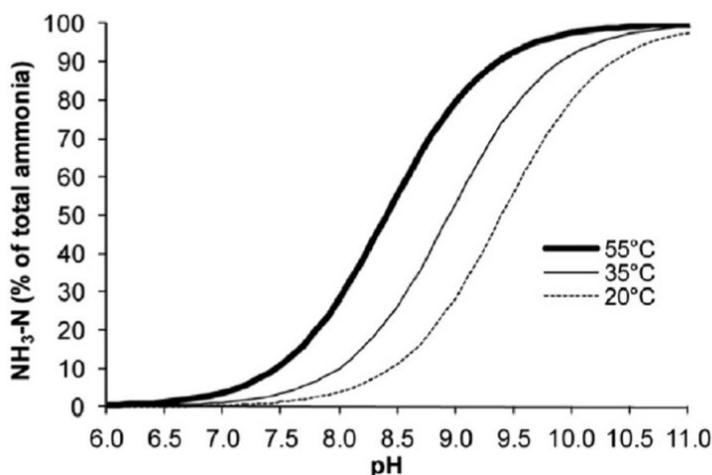


Figura 49: Percentuale di ammoniaca presente in soluzione, alle temperature di 20, 35 e 55 °C al variare del valore di pH (Fernandes et al. 2012)

Tabella 55: Effetti relativi alle diverse concentrazioni di azoto ammoniacale durante il processo di digestione anaerobica

Effetto sul processo di digestione anaerobico	NH ₄ mg/L	Riferimento
Benefico	50-200	McCarty (1964)
Nessun effetto antagonista	200-1,000	Hobson and Shaw (1976)
Inibizione parziale	1,500-3,000	Angelidaki and Ahring (1993)
Inibizione totale	>3,000	Procházka et al. (2012)

8.2 Meccanismo di inibizione dell'azoto ammoniacale

Lo ione ammonio (NH_4^+) in eventuale compresenza con all'ammoniaca (NH_3) rappresentano le due principali forme relative all'azoto ammoniacale presenti durante il processo di digestione anaerobica. L'azoto ammoniacale sotto forma di NH_3 è il principale inibente del sistema, in funzione delle sue elevate caratteristiche di permeabilità nei confronti della membrane cellulari batteriche. L'azione inibente, esercitata dall'azoto ammoniacale nei confronti della popolazione microbica metanigena, può manifestarsi seguendo due modalità distinte: da un lato lo ione ammonio può esercitare un'inibizione diretta nei confronti degli enzimi metanigeni; oppure, le molecole di NH_3 , che presentano un comportamento idrofobo, possono attraversare passivamente le membrane cellulari, generando uno squilibrio protonico accompagnato da un deficit di potassio. In particolare, la frazione di ammoniaca, che si diffonde attraverso le pareti cellulari dei batteri anaerobi, viene convertita in ione ammonio (NH_4^+), causando una variazione di pH e assorbendo protoni dal processo. Per mantenere costante il pH intracellulare e per il bilanciamento dei protoni, le cellule coinvolte sono costrette a consumare energia, usando una sorgente di potassio (K^+), aumentando di conseguenza il fabbisogno energetico e causando la potenziale inibizione del sistema. La capacità delle molecole di ammoniaca di attraversare le pareti cellulari è funzione delle caratteristiche fisiologiche della popolazione batterica e tende a manifestarsi prevalentemente nelle specie acetoclastiche piuttosto che idrogenotrofe, che invece risultano essere meno sensibili nei confronti di elevate concentrazioni di NH_3 .

In particolare, tra le specie acetoclastiche i batteri più soggetti ad inibizione risultano essere i *Methanosaetaceae*, rispetto alle specie *Methasorsarcinaceae*, che invece sono in grado di sopportare anche concentrazioni di NH_3 pari a circa 4,100 mg NH_3/L (Yang et al, 2018).

8.2.1 Inibizione del sistema: risultati sperimentali

Durante la sperimentazione sono state eseguite settimanalmente delle analisi per determinare l'andamento nel tempo della concentrazione dello ione ammonio NH_4^+ al fine di poter prevedere un'eventuale inibizione del sistema che avrebbe comportato una riduzione delle produzioni specifiche di metano. I pretrattamenti attuati durante la sperimentazione favoriscono l'incremento della concentrazione di azoto ammoniacale nel digestato durante il processo di digestione anaerobica, dovuto ad una maggiore degradazione biologica della materia azotata, rispetto ai processi di digestione tradizionali dei fanghi di supero non soggetti ad alcun pre-trattamento. Tra le due forme relative all'azoto ammoniacale esistenti nel reattore anaerobico, NH_3 comporta una maggiore inibizione nei confronti del sistema. Conoscendo il pH, la concentrazione di NH_4^+ e la temperatura è possibile calcolare la concentrazione di NH_3 (29.8).

$$[\text{NH}_3] = \frac{[\text{NH}_4^+]}{1 + \frac{10^{-\text{pH}}}{k_a}} \quad (29.8)$$

Con k_a pari alla costante di dissociazione per l'azoto ammoniacale, che varia in funzione della temperatura. Nel caso specifico, in cui il processo anaerobico avvenga in condizioni mesofile e dunque ad una temperatura compresa tra 37-38 °C, la costante di dissociazione assume un valore pari a $1.29 * 10^{-9}$ (Astals et al., 2018). I risultati ottenuti relativi al calcolo delle concentrazioni di azoto ammoniacale libero vengono riportati in Figura 50.

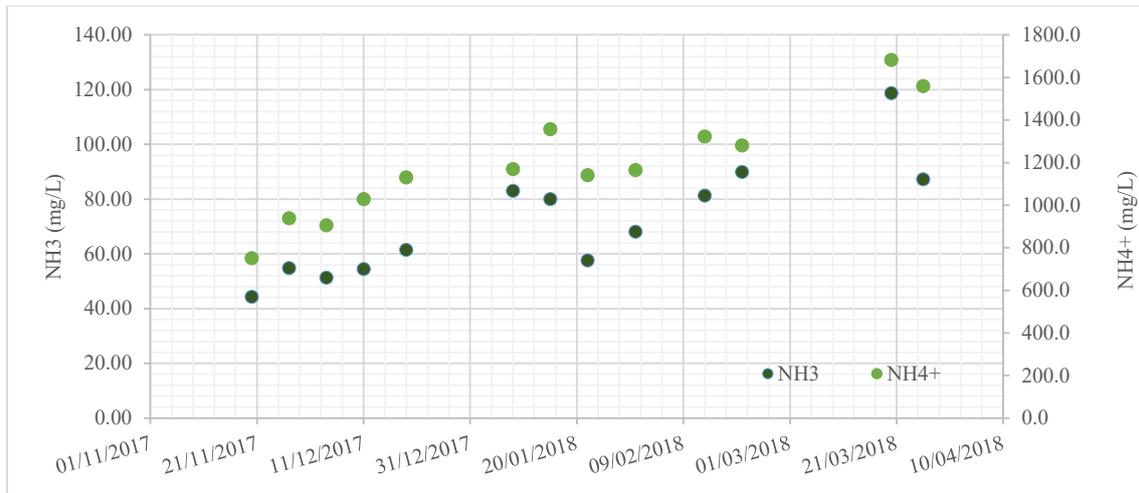


Figura 50: Risultati ottenuti a seguito del calcolo della concentrazione di azoto ammoniacale libero

Il potenziale di inibizione di inibitori biostatici (nel caso specifico NH_3 e NH_4^+) può essere descritto da un coefficiente di inibizione (KI_{50}), che rappresenta la concentrazione in corrispondenza del quale la produzione specifica massima di metano viene dimezzata. I valori di KI_{50} , nel caso di azoto ammoniacale libero NH_3 , possono subire profonde variazioni in funzione della tipologia di substrato, della composizione della comunità anaerobica e delle condizioni ambientali di cui si caratterizza il sistema. Conoscendo l'esatto valore di KI_{50} è possibile procedere con l'applicazione di un modello di inibizione di tipo non competitivo (30.8) (Astals et al., 2018).

$$I_{\text{NH}_3} = \frac{1}{1 + \left(\frac{S_{\text{NH}_3}}{\text{KI}_{50}} \right)} \quad (30.8)$$

Con $[S_{\text{NH}_3}]$ pari alla concentrazione di NH_3 .

Analizzando i risultati ottenuti relativi alle produzioni specifiche riscontrate, non si sono manifestati fenomeni inibitori del sistema. In particolare durante il periodo di start-up del processo, l'andamento relativo alle produzioni specifiche di metano ha mostrato un trend crescente, mentre una volta raggiunte le condizioni stazionarie, la produzione specifica ha mantenuto un andamento costante. Tendenzialmente, i valori riscontrati sia di NH_4^+ (che hanno superato anche i valori pari a 1,500 mg NH_4^+/L) sia di NH_3 (con picchi di 120 mg NH_3/L), avrebbero potuto innescare l'inibizione del sistema. Non essendosi manifestata alcuna riduzione delle produzioni specifiche attese, si può ipotizzare che il sistema, nonché

la popolazione metanigena coinvolta nel processo, si sia adattata a lavorare in condizioni ottimali anche ad elevate concentrazioni di azoto ammoniacale. Va sottolineato che l'inibizione del sistema potrebbe manifestarsi anche in seguito a lunghi periodi dall'avviamento del processo anaerobico, di conseguenza risulta fondamentale il costante monitoraggio delle concentrazioni di NH_4^+ e conseguentemente di NH_3 per tutta la durata relativa alla digestione anaerobica.

8.3 Bilancio energetico del pretrattamento proposto

Si è già ribadito che i pretrattamenti termo-alcasini utilizzati nel corso della sperimentazione favoriscono l'incremento della concentrazione di azoto ammoniacale nel digestato, andando ad incidere fortemente sul bilancio energetico globale del pretrattamento e sugli effettivi vantaggi economici legati alla loro implementazione a piena scala.

Di seguito vengono effettuate delle considerazioni di natura economica relative all'auto-sufficienza energetica del pretrattamento proposto. Per il bilancio termico viene considerato un digestore con volume pari a $12,000 \text{ m}^3$ (analogo ai digestori utilizzati presso l'impianto SMAT), caratterizzato da un coefficiente di riempimento pari 0.8 e alimentato con fango di supero. Il digestore è caratterizzato da una portata volumetrica pari a $23.5 \text{ m}^3/\text{h}$ ed una concentrazione di sostanza secca pari a $27.5 \text{ kg}/\text{m}^3$, mentre il tempo di residenza idraulico viene imposto pari a 17 giorni.

Tabella 56: Caratteristiche relative al digestore considerato

PARAMETRO	VALORE	U.M.
Volume reattore	12,000	m^3
Coefficiente di riempimento	0.8	-
Volume occupato dai fanghi	9,600	m^3
Numero digestori	1	-
HRT	17	giorno
Portata volumetrica alimentata al digestore	23.5	m^3/h
Concentrazione Sostanza Secca	27.5	Kg/m^3

In base alle condizioni proposte, il digestore viene alimentato con una portata massica M_s relativa alla sostanza secca pari a:

$$M_s = q_f * S_s \cong 647 \text{ kg/h}$$

Con, q_f e S_s si indica rispettivamente la portata volumetrica di fango alimentato al digestore e la concentrazione di sostanza secca.

Considerando un rapporto tra SV/ST circa pari a 0.7, i solidi volatili alimentati al digestore sono pari a circa 453 kg/h.

Il bilancio energetico tiene conto dell'energia che deve essere fornita al digestore affinché venga mantenuta una temperatura costante pari a 38 °C (ovvero vengano garantite le condizioni di mesofilia) e dell'energia necessaria per colmare eventuali perdite di calore verso l'esterno attraverso le pareti del digestore. A tal fine è possibile utilizzare degli scambiatori di calore a doppio tubo che permettono di conseguire uno scambio di energia termica tra fluidi caratterizzati da temperature diverse. L'acqua viene riscaldata grazie all'energia termica sviluppata da un motore cogenerativo, che produce congiuntamente energia elettrica e termica. In aggiunta viene predisposta una caldaia, che entra in funzione qualora si riscontrasse un deficit energetico.

8.3.1 Calcolo delle perdite di calore

I valori relativi alle perdite di calore verso l'esterno, fanno riferimento ai dati relativi ai digestori installati presso l'impianto SMAT, che considerano la conformazione geometrica ed i materiali utilizzati per la costruzione dei reattori (calcestruzzo e lana di vetro). Il calcolo delle perdite di calore è funzione delle seguenti temperature:

- temperatura dei fanghi di supero prima della digestione $\cong 15$ °;
- temperatura media stagionale in funzione della locazione geografica (Torino), secondo la norma UNI 10349;
- Temperatura del suolo $\cong 15$ °C.

Le perdite di calore vengono calcolate come segue:

$$Q_{si} = K_{Ti} * S_i * \Delta T \tag{31.8}$$

Con:

- Q_{Si} , calore ceduto attraverso la parete i-esima del digestore;
- S_i , parete i-esima del digestore;
- K_{Ti} , coefficiente di trasmissione globale della superficie. Questo parametro varia in funzione dei coefficienti di conduzione dei materiali utilizzati per la realizzazione dei digestori e dei coefficienti di convezione dei fluidi;
- ΔT , variazione di temperatura, tra la temperatura interna del reattore e la temperatura media dell'ambiente esterno.

Alle condizioni di temperatura indicate, la potenza termica che mediamente viene dissipata dalle pareti del digestore è pari a circa 158,480.5 kJ/h (Ruffino et al., 2015). Il dato è funzione del valore di temperatura ambiente, di conseguenza è variabile durante l'anno; il valore considerato si riferisce ad una media su base annuale.

Tabella 57: Perdite di calore attraverso le pareti del digestore, valore calcolato sulla base della temperature media mensile (Ruffino et al., 2015)

PERDITE DI CALORE ATTRAVERSO LE PARETI DEL DIGESTORE	Gen.	Feb.	Mar.	Apr.	Mag.	Giu.	Lug.	Ago.	Set.	Ott.	Nov.	Dic.
P_a (kJ/h)	220,513	205,999	180,080	156,753	136,017	113,209	101,804	105,433	125,131	157,271	187,337	212,219

8.3.2 Potenza termica necessaria a garantire la temperatura di processo

Il bilancio termico prende in considerazione non solo il calore ceduto all'esterno attraverso le pareti del digestore, ma soprattutto l'energia necessaria a mantenere costante la temperatura di processo (38 °C, condizione mesofila). La potenza termica che deve essere fornita al digestore è pari a:

$$P_f = Q_f * C_p * (T_p - T_a) \quad (32.8)$$

Con:

- P_f , potenza termica necessaria per garantire la temperatura di digestione (kJ/h),
- Q_f , portata volumetrica di fango in ingresso al digestore (m^3/h),
- C_p , calore specifico a pressione costante del fango pari a $4,186 \text{ kJ/m}^3 \text{ }^\circ\text{C}$,
- T_p , temperatura di processo pari a $38 \text{ }^\circ\text{C}$,
- T_a , temperatura media dell'ambiente esterno pari a $15 \text{ }^\circ\text{C}$.

Dunque, complessivamente la potenza energetica P_s necessaria per il sostenimento del processo di digestione può essere calcolato come segue:

$$P_s = P_f + P_a \quad (33.8)$$

Con P_a pari all'energia che complessivamente viene dissipata verso l'ambiente esterno attraverso le pareti del digestore.

8.3.3 Bilancio termico-economico

Al fine di effettuare delle considerazioni di natura economica relative al pretrattamento utilizzato durante lo studio proposto, si è ipotizzato di alimentare un digestore con volume pari a $12,000 \text{ m}^3$ con solo fango biologico. Inizialmente si è proceduto con la valutazione della prestazione energetica del sistema qualora il digestore fosse alimentato con solo fango di supero non soggetto ad alcun pretrattamento ed in seguito, attraverso calcoli analoghi, si è valutata la prestazione energetica del sistema considerando che il digestore venga alimentato con fango di supero pretrattato termo-chimicamente, al fine di valutare se l'applicazione del pretrattamento proposto comporta dei benefici economici o meno.

I calcoli sono stati implementati considerando un valore iniziale relativo al tenore di sostanza secca pari al 2.75% e un tempo di residenza idraulico pari a 17 giorni. Conoscendo la produzione specifica di metano relativa sia al fango di supero tal quale sia al fango di supero soggetto a pretrattamento termo-chimico è stato possibile calcolare il volume di metano prodotto nell'arco temporale di un'ora.

Attraverso l'utilizzo di un motore endotermico cogenerativo è possibile procedere alla combustione del biogas prodotto dal processo di digestione anaerobica, da cui è possibile ottenere una frazione di energia elettrica (inizialmente si ha la produzione di energia

meccanica, successivamente convertita in energia elettrica grazie ad un alternatore accoppiato ad un albero motore) e una frazione di energia termica. Assumendo i coefficienti di conversione pari a 0.424 nel caso di energia termica e pari a 0.419 nel caso di energia elettrica (SMAT G.S., 2015), inoltre noto il potere calorifico inferiore del metano PCI pari a 35,880 kJ/Nm³ (Bonomo, 2008), è possibile procedere al calcolo relativo alla potenza termica e all'energia elettrica sviluppata. La potenza termica sviluppata permette di mantenere il sistema alle condizioni di esercizio richieste dal processo di digestione anaerobica (condizioni mesofile, 38 °C) e di sopperire alle perdite di calore attraverso le pareti del digestore. Qualora la potenza termica prodotta dalla combustione del biogas risulti insufficiente al mantenimento del sistema sarà necessario ricorrere all'impiego di una caldaia alimentata con un combustibile ausiliario che permette di colmare il deficit energetico; il rendimento di una caldaia può essere ipotizzato pari all'85%.

8.3.3.1 Bilancio termico-fango di supero non soggetto a pretrattamento

Di seguito vengono mostrati i risultati ottenuti relativi al bilancio energetico effettuato, valutando l'energia elettrica e termica prodotta, trascurando eventuali perdite di calore lungo la rete ed ipotizzando che il digestore venga alimentato con solo fango di supero tal quale caratterizzato da una produzione specifica pari a 0.120 Nm³/kg SV.

Tabella 58: Potenza termica sviluppata dalla digestione del fango di supero non soggetto a pretrattamento, con tenore di sostanza secca pari al 2.75%

FANGO BIOLOGICO NON SOGGETTO A PRETRATTAMENTO		
Percentuale di Solidi Totali	2.75	[%]
Prod. Specifica metano Bianco	0.120	[Nm ³ CH ₄ /kgSV]
Sostanza secca alimentata al digestore	647.06	[kg/h]
SV alimentati [kg/h]	452.94	[kg/h]
Metano prodotto dalla digestione dei fanghi di supero	54.35	[m ³ /h]
PCI-CH ₄	35,880.00	[kJ/Nm ³]
Energia Metano su base oraria	1,950,183.53	[KJ/h]
Potenza termica sviluppata	826,877.82	[KJ/h]

Al fine di riscaldare il fango alla temperatura di processo (38 °C, condizioni mesofile) e sopperire alle perdite di calore attraverso le pareti del digestore, è necessario garantire al sistema la seguente potenza termica:

Tabella 59: Potenza termica necessaria al mantenimento del sistema (fango di supero non soggetto a pretrattamento, con tenore di sostanza secca pari al 2.75%)

FANGO BIOLOGICO NON SOGGETTO A PRETRATTAMENTO		
Energia dissipata Qa	158,480.50	[kJ/h]
Cp	4,186.00	[kJ/m ³ °C]
Potenza termica relativa al mantenimento del sistema a 38 °C	2,265,364.71	[kJ/h]
Potenza termica totale necessaria al sistema	2,423,845.21	[kJ/h]
Potenza termica in surplus o in deficit	-1,596,967.39	[kJ/h]

Conoscendo l'energia termica disponibile, ottenuta dalla combustione del metano prodotto dal processo di digestione anaerobica, e la potenza termica che deve essere fornita al sistema per garantire le normali condizioni di esercizio, è possibile calcolare la potenza termica in surplus o in deficit al sistema; il valore negativo indica che è necessario fornire della potenza termica mediante l'ausilio di una fonte energetica addizionale.

Dai risultati ottenuti, si evidenzia che il sistema risulta dipendente dall'utilizzo di un combustibile ausiliario. Infatti per redigere il bilancio termico è necessario tenere conto del costo relativo al combustibile (metano da rete) pari a 0.3 €/Sm³, ed il ricavo ottenuto dalla vendita di energia elettrica che globalmente è pari a 0.231 €/kWh (il valore tiene conto del costo dell'energia elettrica pari a 0.145 €/kWh sommato agli incentivi relativi alla produzione di energia elettrica ottenuta da fonti rinnovabili pari a 0.086 €/kWh).

Tabella 60: Energia elettrica sviluppata dalla combustione del metano (fango di supero non soggetto a pretrattamento, con tenore di sostanza secca pari al 2.75%)

FANGO BIOLOGICO NON SOGGETTO A PRETRATTAMENTO		
Energia elettrica oraria sviluppata	817,126.90	[kJ/h]
Energia elettrica oraria sviluppata	226.98	[kWh]
Valore economico dell'energia elettrica oraria prodotta	52.43	€/h

Di seguito vengono riportati i costi ed i ricavi relativi al processo di digestione anaerobica del fango di supero non soggetto ad alcun trattamento (percentuale di sostanza secca 2.75%).

Tabella 61: Costi e ricavi effettivi ottenuti dal processo di digestione anaerobica (fango di supero non soggetto a pretrattamento, con tenore di sostanza secca pari al 2.75%)

FANGO BIOLOGICO NON SOGGETTO A PRETRATTAMENTO		
Metano da rete ausiliario	44.51	Sm ³ /h
Costo Metano ausiliario	13.35	€/h
Ricavo totale	39.08	€/h

8.3.3.2 Bilancio termico-fango di supero soggetto a pretrattamento termo-chimico (90°-NaOH 4%)

Di seguito sono stati condotti calcoli analoghi, al fine di redigere il bilancio termico nel caso in cui il digestore venga alimentato con fango di supero pretrattato termo-chimicamente, valutando se il trattamento permette di raggiungere dei benefici economici o meno.

In questo caso il fango di supero pretrattato è caratterizzato da una produzione specifica media pari a 0.221 Nm³/kg SV (dato calcolato dalle precedenti prove sperimentali).

Nel redigere il bilancio termico è necessario tenere presente che il pretrattamento eseguito sui fanghi di supero prevede l'aggiunta di un agente alcalino, nel nostro caso si è proceduto con il dosaggio di NaOH con percentuale pari al 4% rispetto alla concentrazione di solidi totali presenti nel fango non trattato. Sulla base del valore di mercato attuale, il costo dell'agente chimico impiegato per ogni kg di solidi volatili è pari a 0.02 €; il pretrattamento considerato non necessita di dosaggi addizionali di acido cloridrico, che normalmente sono invece necessari per contrastare brusche variazioni di pH, con riduzione dei costi di trattamento. Inoltre, oltre alla potenza termica necessaria al digestore per garantire, costantemente, le condizioni ottimali di processo e per sopperire alle perdite di calore attraverso le pareti del digestore, vi è un'ulteriore contributo relativo alla potenza termica necessaria a riscaldare il fango di supero durante il trattamento a 90 °C.

I costi citati dovranno essere bilanciati dalla vendita dell'energia elettrica ottenibile dalla combustione del metano.

Le caratteristiche del digestore utilizzato per redigere il bilancio termico sono analoghe a quanto precedentemente descritto (Tab. 56); inoltre anche in questo caso si assume una percentuale di sostanza secca pari al 2.75%.

Tabella 62: Bilancio termico relativo al fango di supero soggetto a pretrattamento termo-alcalino (NaOH 4%-90 °C) con tenore di sostanza secca pari al 2.75%

CARATTERISTICHE DEI FANGHI (NaOH 4%-90°C)		
Percentuale di Solidi Totali	2.75	[%]
Concentrazione sostanza secca	27.5	[kg/m ³]
Portata Volumetrica	23.5	[m ³ /h]
INFORMAZIONI REATTORE		
Volume	12,000.00	[m ³]
Coefficiente di riempimento	0.8	-
Volume occupato dai fanghi	9,600.00	[m ³]
HRT	17	[giorni]
Sostanza secca alimentata al digestore	647.06	[kg/h]
SV alimentati	452.94	[kg/h]

ENERGIA PRODOTTA		
Prod. Specifica metano	0.221	[Nm ³ /kgSV]
Metano prodotto dalla digestione dei fanghi di supero	100.10	[m ³ /h]
Energia Metano	3,591,588.00	[KJ/h]
Potenza termica sviluppata	1,522,833.31	[KJ/h]
Energia elettrica oraria sviluppata	418.02	[kWh]
Valore economico dell'energia elettrica oraria prodotta	96.56	[€/h]

POTENZA TERMICA NECESSARIA AL SISTEMA		
Energia dissipata Qa	158,480.50	[kJ/h]
Potenza termica necessaria al trattamento termico (90 C°)	5,121,694.12	[kJ/h]
Potenza termica relativa al mantenimento del sistema	2,423,845.21	[kJ/h]
Potenza termica in surplus o in deficit	-6,022,706.01	[kJ/h]

COSTI E RICAVI		
Metano da rete ausiliario	167.86	[Sm ³ /h]
Costo Metano ausiliario	50.36	[€/h]
Costo pre-trattamento chimico NaOH 4%	8.15	[€/h]
RICAVO TOTALE	38.05	[€/h]

8.3.3.3 Sintesi dei risultati ottenuti

Osservando i risultati ottenuti si evidenzia come in entrambi i casi il mantenimento del sistema alle normali condizioni di esercizio sia dipendente da una fonte energetica esterna. Nonostante l'implementazione dei pretrattamenti abbia favorito l'incremento relativo alla produzione specifica di metano e di conseguenza la potenza termica disponibile, il basso tenore di sostanza secca che caratterizza il fango di supero, dell'ordine del 2.75%, non consente di raggiungere l'auto-sufficienza del sistema sotto un punto di vista energetico. I ricavi totali ottenuti nei due casi (fango di supero non soggetto a pretrattamento e soggetto a pretrattamento termo-chimico) sono più o meno simili, di conseguenza, a queste condizioni, il pretrattamento non ha contribuito a conseguire effettivi vantaggi di natura economica.

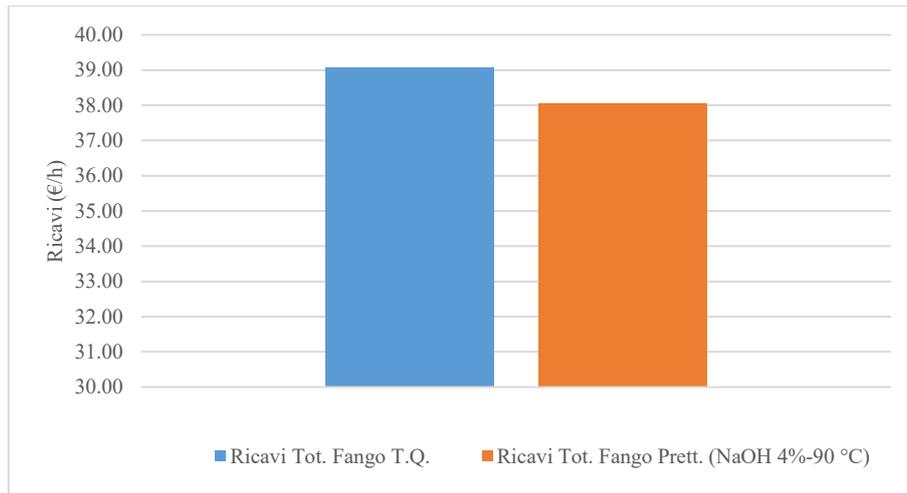


Figura 51: Ricavi ottenuti dalla produzione di energia elettrica

Una soluzione potrebbe essere quella di adottare dei sistemi di pre-ispessimento di tipo dinamico, che consentono di raggiungere tenori di sostanza secca nettamente superiori ai classici ispessitori a gravità utilizzati normalmente negli impianti di trattamento delle acque reflue. L'utilizzo di ispessitori dinamici consentirebbe di raggiungere una percentuale di sostanza secca anche superiore all'8%, con conseguente riduzione dei volumi di fango digeriti, e dunque una diminuzione della richiesta energetica necessaria a sostenere il sistema.

8.3.4 Pre-ispessimento del fango: risultati ottenuti

Per valutare il tenore di secco necessario per ridurre l'utilizzo di combustibile ausiliario, si è proceduto con il calcolo dei bilanci termici e delle potenze termiche (in surplus o in deficit), partendo da un tenore di sostanza secca pari al 3.5% ed incrementando il valore di partenza con intervalli pari al 0.5%. Si ribadisce che i calcoli svolti tengono conto della produzione specifica di metano ottenuta dalla sperimentazione relativa al pretrattamento termo-alcalino implementato sui fanghi di supero mediante dosaggio di NaOH accoppiato ad una temperatura di trattamento pari 90 °C per una durata temporale pari a 90 minuti.

Tabella 63: Bilancio termico relativo al fango di supero pretrattato con tenore di sostanza secca pari al 3.5%

FANGO DI SUPERO PRETRATTATO NaOH 4%-90 °C		
CARATTERISTICHE DEI FANGHI		
Tenore sostanza secca	3.5	[%]
Concentrazione sostanza secca	35.00	[kg/m ³]
Portata volumetrica fanghi per 1 digestore	18.49	[m ³ /h]
INFORMAZIONI REATTORE		
Sostanza secca alimentata al digestore	647.06	[kg/h]
SV alimentati	452.94	[kg/h]
Volume reattore	12,000.00	[m ³]
Coefficiente di riempimento	0.80	-
Volume occupato dai fanghi	9,600.00	[m ³]
Numero digestori	1.00	-
HRT	21.64	[giorno]
ENERGIA PRODOTTA		
Prod. Specifica metano	0.221	[Nm ³ /kgSV]
Metano prodotto dalla digestione dei fanghi di supero	100.10	[m ³ /h]
Energia Metano	3,591,588.00	[KJ/h]
Potenza termica sviluppata	1,522,833.31	[KJ/h]
Energia elettrica oraria sviluppata	418.02	[kWh]
Valore economico dell'energia elettrica oraria prodotta	96.56	[€/h]
POTENZA TERMICA NECESSARIA AL SISTEMA		
Energia dissipata Qa	158,480.50	[kJ/h]
Potenza termica necessaria al trattamento termico (90 C°)	4,024,188.24	[kJ/h]
Potenza termica relativa al mantenimento del sistema	1,938,409.91	[kJ/h]
Potenza termica in surplus o in deficit	-4,439,764.84	[kJ/h]
COSTI E RICAVI		
Metano da rete ausiliario	123.74	[Sm ³ /h]
Costo Metano ausiliario	37.12	[€/h]
Costo pre-trattamento chimico NaOH 4%	8.15	[€/h]
RICAVO TOTALE	51.29	[€/h]

Tabella 64: Bilancio termico relativo al fango di supero pretrattato con tenore di sostanza secca pari al 4%

FANGO DI SUPERO PRETRATTATO NaOH 4%-90 °C		
CARATTERISTICHE DEI FANGHI		
Tenore sostanza secca	4	[%]
Concentrazione sostanza secca	40.00	[kg/m ³]
Portata volumetrica fanghi per 1 digestore	16.18	[m ³ /h]
INFORMAZIONI REATTORE		
Sostanza secca alimentata al digestore	647.06	[kg/h]
SV alimentati	452.94	[kg/h]
Volume reattore	12,000.00	[m ³]
Coefficiente di riempimento	0.80	-
Volume occupato dai fanghi	9,600.00	[m ³]
Numero digestori	1.00	-
HRT	24.73	[giorno]
ENERGIA PRODOTTA		
Prod. Specifica metano	0.221	[Nm ³ /kgSV]
Metano prodotto dalla digestione dei fanghi di supero	100.10	[m ³ /h]
Energia Metano	3,591,588.00	[KJ/h]
Potenza termica sviluppata	1,522,833.31	[KJ/h]
Energia elettrica oraria sviluppata	418.02	[kWh]
Valore economico dell'energia elettrica oraria prodotta	96.56	[€/h]
POTENZA TERMICA NECESSARIA AL SISTEMA		
Energia dissipata Qa	158,480.50	[kJ/h]
Potenza termica necessaria al trattamento termico (90 °C)	3,521,164.71	[kJ/h]
Potenza termica relativa al mantenimento del sistema	1,715,918.74	[kJ/h]
Potenza termica in surplus o in deficit	-3,714,250.13	[kJ/h]
COSTI E RICAVI		
Metano da rete ausiliario	103.52	[Sm ³ /h]
Costo Metano ausiliario	31.06	[€/h]
Costo pre-trattamento chimico NaOH 4%	8.15	[€/h]
RICAVO TOTALE	57.35	[€/h]

Tabella 65: Bilancio termico relativo al fango di supero pretrattato con tenore di sostanza secca pari al 4.5%

FANGO DI SUPERO PRETRATTATO NaOH 4%-90 °C		
CARATTERISTICHE DEI FANGHI		
Tenore sostanza secca	4.5	[%]
Concentrazione sostanza secca [kg/m ³]	45.00	[kg/m ³]
Portata volumetrica fanghi per 1 digestore	14.38	[m ³ /h]
INFORMAZIONI REATTORE		
Sostanza secca alimentata al digestore	647.06	[kg/h]
SV alimentati	452.94	[kg/h]
Volume reattore	12,000.00	[m ³]
Coefficiente di riempimento	0.80	-
Volume occupato dai fanghi	9,600.00	[m ³]
Numero digestori	1.00	-
HRT	27.82	[giorno]
ENERGIA PRODOTTA		
Prod. Specifica metano	0.221	[Nm ³ /kgSV]
Metano prodotto dalla digestione dei fanghi di supero	100.10	[m ³ /h]
Energia Metano	3,591,588.00	[KJ/h]
Potenza termica sviluppata	1,522,833.31	[KJ/h]
Energia elettrica oraria sviluppata	418.02	[kWh]
Valore economico dell'energia elettrica oraria prodotta	96.56	[€/h]
POTENZA TERMICA NECESSARIA AL SISTEMA		
Energia dissipata Qa	158,480.50	[kJ/h]
Potenza termica necessaria al trattamento termico (90 C°)	3,129,924.18	[kJ/h]
Potenza termica relativa al mantenimento del sistema	1,542,870.04	[kJ/h]
Potenza termica in surplus o in deficit	-3,149,960.91	[kJ/h]
COSTI E RICAVI		
Metano da rete ausiliario	87.79	[Sm ³ /h]
Costo Metano ausiliario	26.34	[€/h]
Costo pre-trattamento chimico NaOH 4%	8.15	[€/h]
RICAVO TOTALE	62.07	[€/h]

Tabella 66: Bilancio termico relativo al fango di supero pretrattato con tenore di sostanza secca pari al 5%

FANGO DI SUPERO PRETRATTATO NaOH 4%-90 °C		
CARATTERISTICHE DEI FANGHI		
Tenore sostanza secca	5	[%]
Concentrazione sostanza secca [kg/m ³]	50.00	[kg/m ³]
Portata volumetrica fanghi per 1 digestore	12.94	[m ³ /h]
INFORMAZIONI REATTORE		
Sostanza secca alimentata al digestore	647.06	[kg/h]
SV alimentati	452.94	[kg/h]
Volume reattore	12,000.00	[m ³]
Coefficiente di riempimento	0.80	-
Volume occupato dai fanghi	9,600.00	[m ³]
Numero digestori	1.00	-
HRT	30.91	[giorno]
ENERGIA PRODOTTA		
Prod. Specifica metano	0.221	[Nm ³ /kgSV]
Metano prodotto dalla digestione dei fanghi di supero	100.10	[m ³ /h]
Energia Metano	3,591,588.00	[KJ/h]
Potenza termica sviluppata	1,522,833.31	[KJ/h]
Energia elettrica oraria sviluppata	418.02	[kWh]
Valore economico dell'energia elettrica oraria prodotta	96.56	[€/h]
POTENZA TERMICA NECESSARIA AL SISTEMA		
Energia dissipata Qa	158,480.50	[kJ/h]
Potenza termica necessaria al trattamento termico (90 C°)	2,816,931.76	[kJ/h]
Potenza termica relativa al mantenimento del sistema	1,404,431.09	[kJ/h]
Potenza termica in surplus o in deficit	-2,698,529.54	[kJ/h]
COSTI E RICAVI		
Metano da rete ausiliario	75.21	[Sm ³ /h]
Costo Metano ausiliario	22.56	[€/h]
Costo pre-trattamento chimico NaOH 4%	8.15	[€/h]
RICAVO TOTALE	65.85	[€/h]

Tabella 67: Bilancio termico relativo al fango di supero pretrattato con tenore di sostanza secca pari al 5.5%

FANGO DI SUPERO PRETRATTATO NaOH 4%-90 °C		
CARATTERISTICHE DEI FANGHI		
Tenore sostanza secca	5.5	[%]
Concentrazione sostanza secca [kg/m ³]	55.00	[kg/m ³]
Portata volumetrica fanghi per 1 digestore	11.76	[m ³ /h]
INFORMAZIONI REATTORE		
Sostanza secca alimentata al digestore	647.06	[kg/h]
SV alimentati	452.94	[kg/h]
Volume reattore	12,000.00	[m ³]
Coefficiente di riempimento	0.80	-
Volume occupato dai fanghi	9,600.00	[m ³]
Numero digestori	1.00	-
HRT	34.00	[giorno]
ENERGIA PRODOTTA		
Prod. Specifica metano	0.221	[Nm ³ /kgSV]
Metano prodotto dalla digestione dei fanghi di supero	100.10	[m ³ /h]
Energia Metano	3,591,588.00	[KJ/h]
Potenza termica sviluppata	1,522,833.31	[KJ/h]
Energia elettrica oraria sviluppata	418.02	[kWh]
Valore economico dell'energia elettrica oraria prodotta	96.56	[€/h]
POTENZA TERMICA NECESSARIA AL SISTEMA		
Energia dissipata Qa	158,480.50	[kJ/h]
Potenza termica necessaria al trattamento termico (90 C°)	2,560,847.06	[kJ/h]
Potenza termica relativa al mantenimento del sistema	1,291,162.85	[kJ/h]
Potenza termica in surplus o in deficit	-2,329,176.60	[kJ/h]
COSTI E RICAVI		
Metano da rete ausiliario	64.92	[Sm ³ /h]
Costo Metano ausiliario	19.47	[€/h]
Costo pre-trattamento chimico NaOH 4%	8.15	[€/h]
RICAVO TOTALE	68.94	[€/h]

Tabella 68: Bilancio termico relativo al fango di supero pretrattato con tenore di sostanza secca pari al 6%

FANGO DI SUPERO PRETRATTATO NaOH 4%-90 °C		
CARATTERISTICHE DEI FANGHI		
Tenore sostanza secca	6	[%]
Concentrazione sostanza secca [kg/m ³]	60.00	[kg/m ³]
Portata volumetrica fanghi per 1 digestore	10.78	[m ³ /h]
INFORMAZIONI REATTORE		
Sostanza secca alimentata al digestore	647.06	[kg/h]
SV alimentati	452.94	[kg/h]
Volume reattore	12,000.00	[m ³]
Coefficiente di riempimento	0.80	-
Volume occupato dai fanghi	9,600.00	[m ³]
Numero digestori	1.00	-
HRT	37.09	[giorno]
ENERGIA PRODOTTA		
Prod. Specifica metano	0.221	[Nm ³ /kgSV]
Metano prodotto dalla digestione dei fanghi di supero	100.10	[m ³ /h]
Energia Metano	3,591,588.00	[KJ/h]
Potenza termica sviluppata	1,522,833.31	[KJ/h]
Energia elettrica oraria sviluppata	418.02	[kWh]
Valore economico dell'energia elettrica oraria prodotta	96.56	[€/h]
POTENZA TERMICA NECESSARIA AL SISTEMA		
Energia dissipata Qa	158,480.50	[kJ/h]
Potenza termica necessaria al trattamento termico (90 C°)	2,347,443.14	[kJ/h]
Potenza termica relativa al mantenimento del sistema	1,196,772.66	[kJ/h]
Potenza termica in surplus o in deficit	-2,021,382.48	[kJ/h]
COSTI E RICAVI		
Metano da rete ausiliario	56.34	[Sm ³ /h]
Costo Metano ausiliario	16.90	[€/h]
Costo pre-trattamento chimico NaOH 4%	8.15	[€/h]
RICAVO TOTALE	71.51	[€/h]

L'ispessimento del fango permette di ridurre notevolmente la richiesta di combustibile ausiliario ma in nessun caso è possibile raggiungere la totale indipendenza da quest'ultimo.

I pretrattamenti hanno contribuito all'incremento della produzione specifica di metano, favorendo l'aumento della potenza termica prodotta ma che non risulta sufficiente a coprire la potenza termica necessaria a mantenere il sistema alle normali condizioni di esercizio e garantire il riscaldamento del fango a 90 °C.

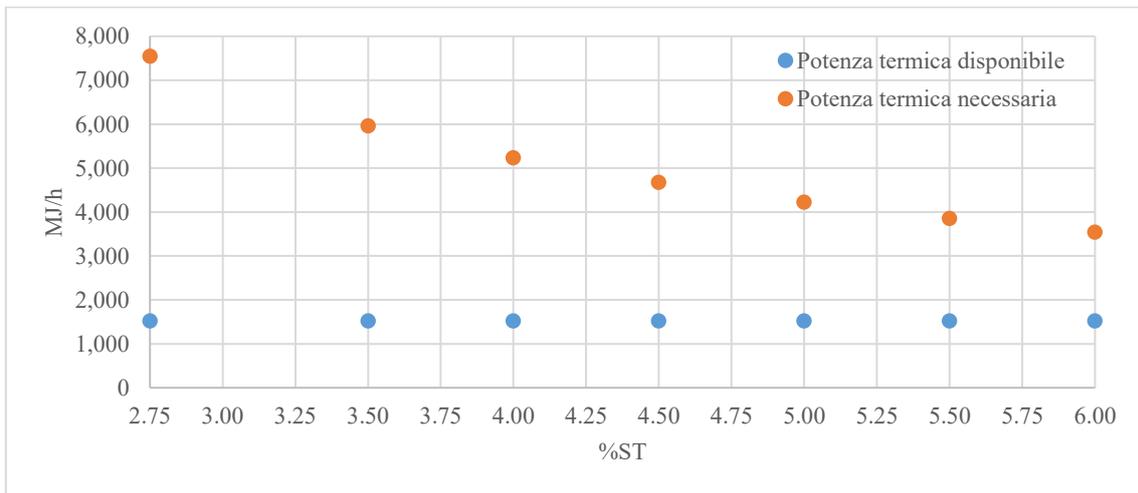


Figura 52: Potenza termica disponibile vs potenza termica necessaria al sistema, nel caso in cui il fango sia pretrattato a 90°C con NaOH 4%

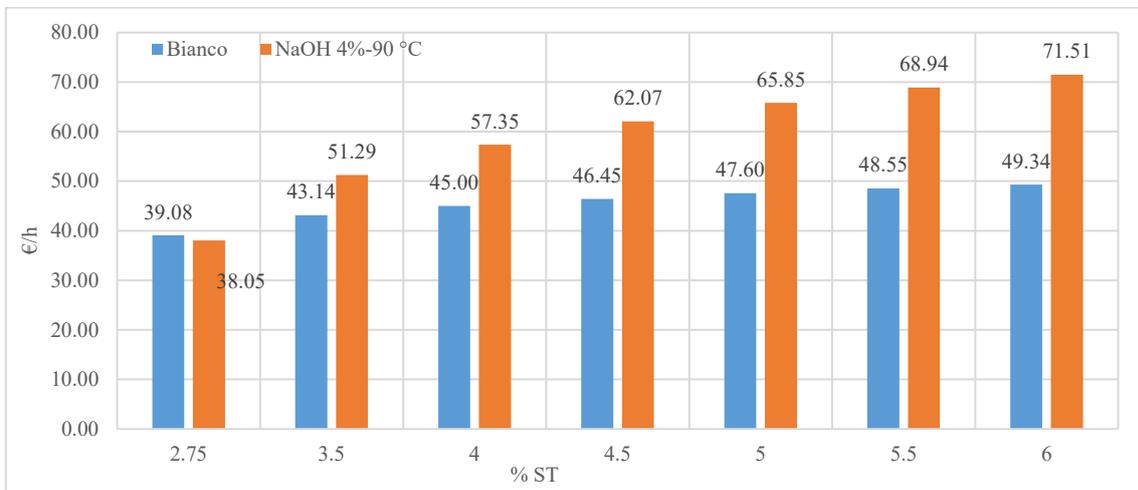


Figura 53: Ricavi economici conseguibili dalla vendita dell'energia elettrica prodotta dal processo di digestione anaerobica dei fanghi di supero sottoposti a trattamento termico e alcalino e dei fanghi non soggetti ad alcun pretrattamento

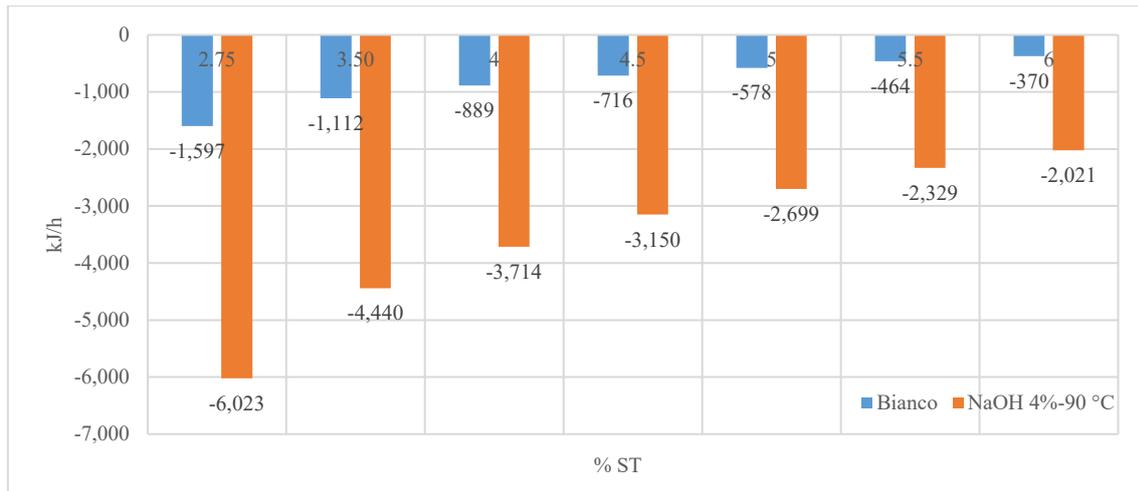


Figura 54: Valori relativi alla Potenza termica richiesta per garantire le condizioni di esercizio del sistema (- indica un deficit, + surplus)

Al fine di raggiungere la completa indipendenza del sistema dall'utilizzo di un combustibile ausiliario sarebbe necessario avviare il fango di supero a co-digestione con altri substrati, caratterizzati da produzioni specifiche di metano nettamente superiori rispetto alla produzione specifica che caratterizza il fango biologico.

8.4 Aspetti economici relativi alla rimozione dell'azoto ammoniacale

Nel corso della sperimentazione è stato valutato l'andamento della concentrazione di azoto ammoniacale nel tempo, al fine di prevedere tempestivamente un'eventuale inibizione del processo anaerobico legata all'accumulo di elevate concentrazioni di azoto ammoniacale $[\text{NH}_4^+]$ nel sistema. Come già evidenziato nel paragrafo precedente (*paragrafo 8.1*), nel sistema studiato, non si sono manifestati fenomeni inibitori, tuttavia risulta fondamentale valutare come le concentrazioni di azoto ammoniacale riscontrate vadano ad influenzare il bilancio economico globale del pretrattamento attuato sui fanghi di supero. Si rammenti che l'azoto ammoniacale presente nel surnatante, in seguito alla digestione anaerobica, dovrà essere ricircolato alla linea liquami e subire un adeguato processo di nitrificazione/denitrificazione al fine di garantire l'abbattimento dell'azoto ammoniacale in eccesso secondo quanto prescritto dai limiti previsti dalla vigente normativa (D. Lgs 152/2006, parte III).

8.4.1 Costo unitario relativo alla rimozione dell'azoto ammoniacale

Il processo di nitrificazione adottato tradizionalmente, è un processo che prevede il coinvolgimento di batteri nitrificanti, autotrofi di tipo aerobico (*nitrosomonas e nitrobacter*), mentre il processo di denitrificazione avviene in condizioni anossiche, ovvero in assenza di ossigeno libero (l'ossigeno è presente esclusivamente in forma legata), non comportando particolari sforzi energetici e dunque economici. La richiesta energetica del processo dipende principalmente dalla fase di nitrificazione, legata alla concentrazione di ossigeno che deve essere fornita mediante appositi soffianti per garantire la respirazione dei batteri nitrificanti. La concentrazione di ossigeno adottata, finalizzata a garantire un buon processo di nitrificazione è pari a 2 mg/L di ossigeno disciolto, in particolare per ogni kg di azoto ammoniacale NH_4^+ , sono necessari 4.6 kg di ossigeno. I batteri chemio-autotrofi utilizzano la biomassa autotrofa (carbonio inorganico disciolto) come substrato, mentre attraverso l'ossidazione dell'azoto ammoniacale viene fornita l'energia necessaria per promuovere il processo di nitrificazione. Durante il processo di denitrificazione si ha la conversione da nitrato ad azoto gas (N_2), a tal fine è necessario che venga garantito una sufficiente concentrazione di COD (carbonio organico).

I pretrattamenti termo-alcasini attuati nel corso della sperimentazione favoriscono l'incremento di elevate concentrazioni di azoto ammoniacale durante la digestione anaerobica, nettamente superiori alle concentrazioni di azoto ammoniacale mediamente ottenute nel caso in cui la digestione anaerobica sia rivolta ai fanghi di supero non preventivamente pre-trattati, comportando non solo il rischio di un'eventuale inibizione del sistema, con conseguente riduzione della produzione specifica di metano, ma influenzando notevolmente anche l'aspetto energetico del pretrattamento. Di seguito (Tabella 69) vengono riportati i principali costi energetici connessi principalmente all'insufflazione di O_2 necessari a garantire la corretta rimozione dell'azoto ammoniacale.

Globalmente può essere stimato un costo unitario complessivo relativo al trattamento di un chilogrammo di azoto (N) pari a 3 €/kg N (Bolzonella et al, 2017).

Tabella 69: Costo energetico relativo al processo di nitrificazione

Concentrazione di Ossigeno	[mg/L]	2
Fabbisogno di Ossigeno	[kg O ₂ /kg NH ₄ ⁺]	4.6
Costo dell'energia elettrica	[€/MWh]	145
Consumo energetico	[kWh/kg NH ₄ ⁺]	3
Costo complessivo relativo al trattamento di N	[€/kg N]	3

8.4.2 Confronto economico tra il costo relativo alla rimozione di NH₄⁺ e i ricavi ottenuti dalla vendita di energia elettrica

Vengono effettuate ulteriori considerazioni al fine di valutare come l'incremento relativo alla concentrazione di azoto ammoniacale [NH₄⁺] vada ad influire sul bilancio energetico globale relativo al pretrattamento termo-alcalino. Conoscendo il costo unitario relativo al trattamento di 1 kg di N si procede con la stima dei costi necessari per la rimozione delle concentrazioni di azoto ammoniacale riscontrate nel caso in cui la digestione anaerobica venga condotta con fanghi di supero non pretrattati e con fanghi biologici soggetti a pretrattamento termo-alcalino. I calcoli sono stati effettuati considerando un digestore con caratteristiche riportate in Tabella 70.

Tabella 70: Caratteristiche relative al digestore ipotizzato per stimare i costi relativi al trattamento di NH₄⁺

Volume Digestore	[m ³]	12,000
Coefficiente di riempimento	-	0.8
Volume occupato dal fango di supero	[m ³]	9,600
HRT	[day]	17
Portata volumetrica fanghi per un digestore	[m ³ /h]	23.53

Dalla concentrazione di azoto ammoniacale [NH₄⁺], espressa in termini di mg/L, si calcola la corrispondente concentrazione di azoto [N] (questa conversione è possibile conoscendo i rispettivi pesi molecolari), avendo inoltre precedentemente definito il costo unitario relativo al trattamento di 1 kg di N, è possibile ricavare il costo del trattamento espresso in termini

di [€/L]. Conoscendo infine la portata di fango, con cui viene alimentato il digestore, si è proceduto con il calcolo relativo al costo del trattamento orario [€/h].

Nel caso in cui la digestione anaerobica venga implementata su fanghi di supero non preliminarmente pretrattati, si riscontra una concentrazione di $[\text{NH}_4^+]$ nel surnatante mediamente pari a 700 mg/L (il presente valore viene fornito da precedenti studi sperimentali, condotti in modalità analoghe a quanto fatto nella presente sperimentazione). Considerando un costo relativo al trattamento dell'azoto pari a 3 €/kg N, il trattamento dell'azoto ammoniacale comporta un costo che mediamente ammonta a 38 €/h.

Si riportano le concentrazioni di azoto ammoniacale riscontrate durante la sperimentazione (Tabella 71) ed una relativa stima dei costi, nel caso in cui la digestione anaerobica venga implementata sui fanghi di supero pretrattati termicamente e chimicamente.

Tabella 71: Concentrazioni di [N] riscontrate nel surnatante

NH ₄ ⁺ [mg/L]	N [mg/L]	N [kg/L]
750.7	583.88	5.84E-04
905.05	703.93	7.04E-04
1027.4	799.09	7.99E-04
1129.35	878.38	8.78E-04
1168.05	908.48	9.08E-04
1356.5	1055.06	1.06E-03
1140	886.67	8.87E-04
1164	905.33	9.05E-04
1322	1028.22	1.03E-03
1280	995.56	9.96E-04
1681.2	1307.60	1.31E-03
1558.4	1212.09	1.21E-03

Tabella 72: Costo trattamento orario relativo al trattamento dell'azoto

Costo trattamento €/L	Costo trattamento €/m3	Costo trattamento orario [€/h]
1.75E-03	1.75	41.21
2.11E-03	2.11	49.69
2.40E-03	2.40	56.41
2.64E-03	2.64	62.00
2.73E-03	2.73	64.13
3.17E-03	3.17	74.47
2.66E-03	2.66	62.59
2.72E-03	2.72	63.91
3.08E-03	3.08	72.58
2.99E-03	2.99	70.27
3.92E-03	3.92	92.30
3.64E-03	3.64	85.56

I pretrattamenti implementati nel corso della sperimentazione hanno favorito l'incremento della concentrazione di $[NH_4^+]$ nel surnatante, comportando un incisivo aumento dei costi relativi al trattamento dell'azoto ammoniacale, si riscontra infatti un incremento dei costi connessi a tale voce, pari a circa il 125% (Fig.55).

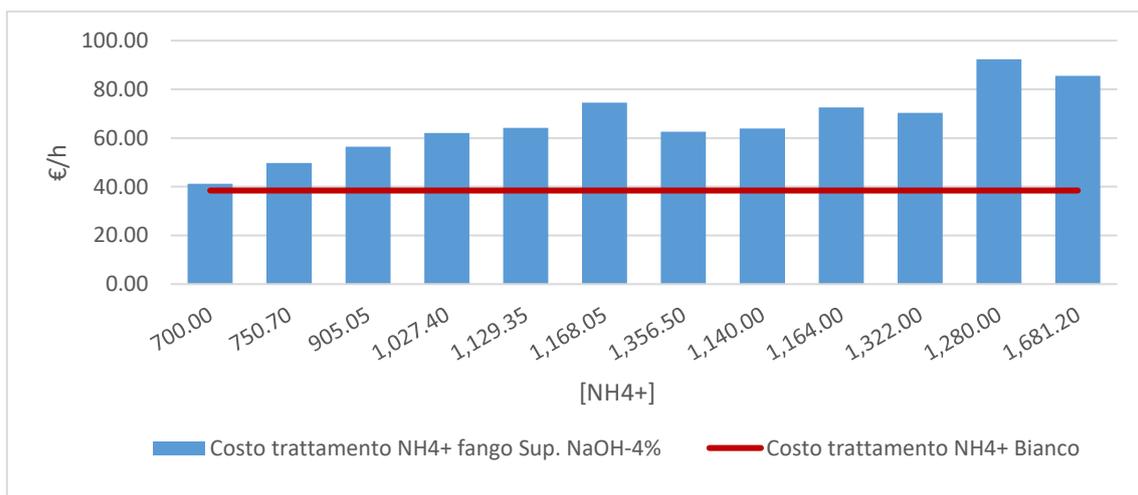


Figura 55: Confronto tra i costi relativi al trattamento di $[NH_4^+]$, nel caso di fango di sup. non pretrattato e fango di sup. soggetto a pretrattamento.

I risultati ottenuti, relativi al costo stimato per la rimozione dell'azoto, nel caso in cui il processo di digestione anaerobica venga implementata sui fanghi di supero pretrattati, vengono confrontati con i ricavi medi annui ottenuti grazie alla vendita di energia elettrica prodotta dalla combustione del metano generato durante il processo di digestione anaerobica. Dai calcoli condotti precedentemente, si era pervenuti ad un ricavo complessivo medio annuo pari a circa 38 €/h (nel caso in cui venga considerata una concentrazione di sostanza secca pari al 2.75%).

I costi complessivi relativi al trattamento dell'azoto ammoniacale non riescono ad essere bilanciati dalla vendita di energia elettrica prodotta dal processo di digestione anaerobica, incidendo negativamente sul bilancio energetico globale del pretrattamento.

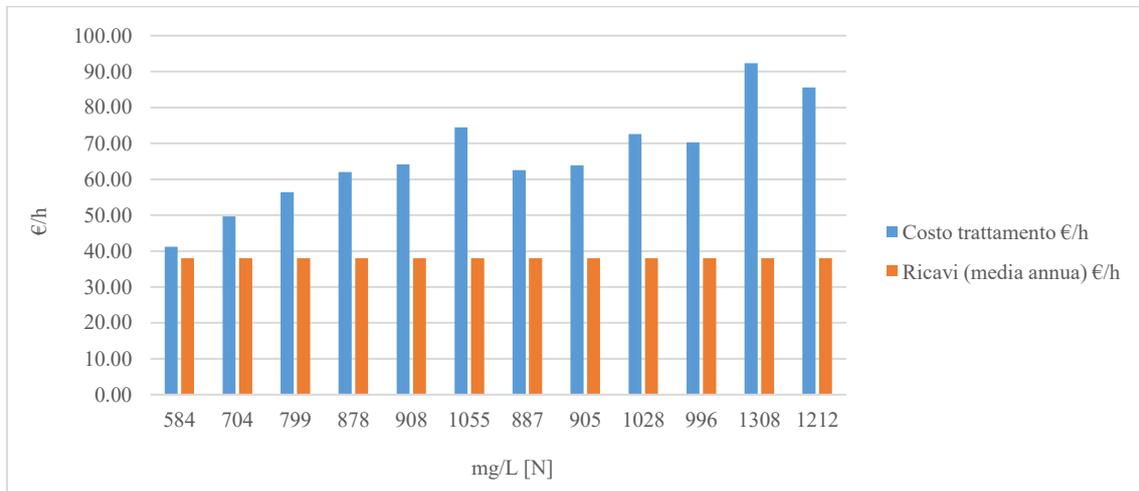


Figura 56: Costo del trattamento relativo alla rimozione di N in funzione dei ricavi ottenuti dalla vendita di energia elettrica prodotta dalla combustione del metano (ci si riferisce ad una concentrazione di sostanza secca pari al 2.75%)

Nonostante i pretrattamenti abbiano favorito notevolmente l'incremento della produzione specifica di metano conseguibile, la potenza termica necessaria a mantenere il sistema alle condizioni volute ed i costi connessi alle operazioni di pretrattamento del fango comportano ricavi economici insufficienti a sopperire ad i costi relativi al trattamento dell'azoto ammoniacale prodotto dal processo di digestione anaerobica. Affinché il bilancio economico risulti positivo sarebbe necessario incrementare la produzione specifica di metano dell'ulteriore +54%, risultato conseguibile attraverso la co-digestione del fango di supero con altri substrati, più facilmente degradabili ed in grado di restituire una produzione specifica nettamente superiore a quanto ottenibile attraverso la sola digestione del fango di supero.

Conclusioni

Con la stesura di questa tesi, l'obiettivo principale è stato quello di ottenere un dato rappresentativo relativo alla produzione specifica di metano prodotta dalla digestione anaerobica dei fanghi di supero soggetti a pretrattamento termico ed alcalino. I fanghi impiegati provengono dalle operazioni di sedimentazione secondaria dell'impianto di trattamento delle acque reflue di Castiglione Torinese (gruppo SMAT) e sono stati sottoposti a pretrattamenti di tipo termo-chimico, che prevedono l'accoppiamento di idrossido di sodio NaOH a basse temperature (90 °C); il dosaggio di NaOH avviene secondo una percentuale pari al 4% rispetto al contenuto di solidi totali che caratterizza il fango di supero prelevato dall'impianto. L'efficienza del pretrattamento è stata valutata sulla base del Disintegration Rate (grado di lisi), che quantifica l'incremento del COD solubile e di conseguenza l'aumento della concentrazione di sostanza organica effettivamente disponibile al metabolismo anaerobico. I risultati ottenuti mostrano valori oscillanti tra il 30% e il 60%. I valori relativi al sCOD nel caso di fango di supero non pretrattato sono compresi tra 50 e 1,726 mg/L, mentre nel caso di fango di supero pretrattato termo-chimicamente i valori relativi al COD solubile presentano un campo di variazione compreso tra 8,000 mg/L e 20,000 mg/L; si riscontra dunque un evidente incremento della sostanza organica disponibile al processo anaerobico.

Il fango pretrattato è stato utilizzato per alimentare un digestore anaerobico funzionante in modalità semi-continue e di conseguenza per valutare l'efficienza del pretrattamento in relazione al potenziale aumento di produzione di biogas e metano conseguibile.

La necessità di migliorare il processo di digestione anaerobica dei fanghi di supero, nasce dalle basse produzioni specifiche di biogas e metano che caratterizzano la digestione anaerobica dei fanghi biologici rispetto alle produzioni ottenute da un fango proveniente dalle operazioni di sedimentazione primaria; si tenga inoltre presente che i fanghi di supero sono costituiti prevalentemente da acqua e solo da una ridotta percentuale di solidi, risultando difficilmente movimentabili e smaltibili, incrementando notevolmente i costi di gestione. Dalla sperimentazione condotta si è ottenuto un valore relativo alla produzione specifica media di metano, per un fango di supero pretrattato con modalità termo-alcaline, pari a 0.221 Nm³/kg SV, a fronte di un valore pari a 0.120 Nm³/kg SV nel caso di un fango di supero non soggetto ad alcun pretrattamento; si è dunque riscontrato un incremento pari ad oltre l'84%.

Tabella 73: Sintesi dei principali risultati ottenuti

	U.M.	NaOH 4%-90 °C	Bianco
Produzione Specifica Biogas	Nm ³ /kgSV	0.340	0.194
Produzione Specifica Metano	Nm ³ /kgSV	0.221	0.120
Incremento Produzione Specifica Metano	[%]	+84%	0%

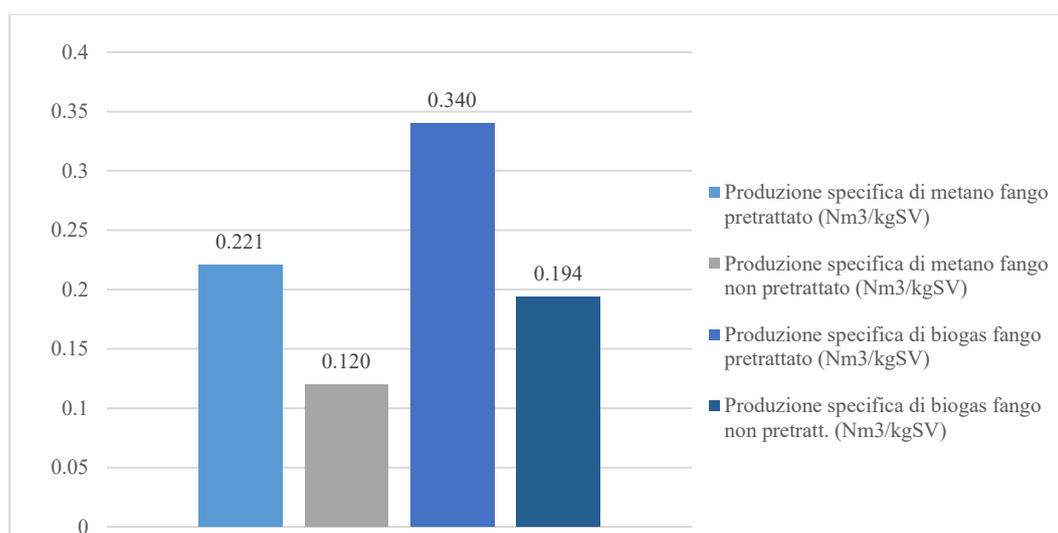


Figura 57. Produzioni specifiche di biogas e metano ottenute

Grazie alle analisi sperimentali, che hanno permesso di ricavare un dato attendibile in merito alla produzione specifica di metano ottenuta dal processo di digestione anaerobica, sono state condotte ulteriori valutazioni di carattere economico. I trattamenti impiegati nel presente studio favoriscono l'incremento della concentrazione di azoto ammoniacale [NH₄⁺] nel digestato, che potrebbe innescare meccanismi di inibizione del processo, influenzando negativamente sul bilancio economico globale del pretrattamento proposto. Durante la sperimentazione non si sono manifestati fenomeni inibitori del sistema, è lecito dunque ipotizzare che la popolazione batterica coinvolta nel processo, si sia adattata ad un ambiente caratterizzato da elevate concentrazioni di NH₄⁺.

In seguito si è stimato il costo necessario a trattare (mediante adeguato processo di nitrificazione/denitrificazione) 1 kg di [N], pari a 3 €; il presente valore dipende principalmente dalla richiesta energetica necessaria per insufflare la concentrazione di ossigeno indispensabile al processo di nitrificazione.

I pretrattamenti termo-alcalini comportano un aumento dei costi relativi ai trattamenti di nitrificazione/denitrificazione pari al +125%.

Questi costi non riescono ad essere totalmente bilanciati dai ricavi economici conseguibili dalla vendita di energia elettrica ottenuta dalla combustione del biogas prodotto dal processo di digestione anaerobica dei fanghi di supero pretrattati chimicamente e termicamente, comportando di conseguenza un bilancio economico negativo.

Qualora si volesse ridurre la potenza termica necessaria a mantenere costanti le condizioni operative del sistema anaerobico ed incrementare i ricavi economici, si potrebbe ricorrere all'utilizzo di fango pre-ispessito attraverso appositi ispessitori dinamici in grado di restituire un fango caratterizzato da una percentuale di solidi totali anche superiore all'8%, con conseguente riduzione delle portate avviate a successiva digestione anaerobica. Tuttavia, si tenga presente che qualora si implementassero i pretrattamenti termo-alcalini su fanghi di supero caratterizzati da elevate concentrazioni di sostanza secca, si favorirebbe un ulteriore incremento della concentrazione di azoto ammoniacale che potrebbe condurre facilmente all'inibizione del sistema (che durante la presente sperimentazione non si è manifestata). In tal senso, a mio avviso, dovrebbero essere condotte ulteriori sperimentazioni al fine di analizzare il comportamento del sistema anaerobico qualora fosse alimentato con fango di supero caratterizzato da un elevato tenore di sostanza secca e pretrattato termo-chimicamente, valutando la reazione del sistema ad elevate concentrazioni di azoto ammoniacale. Attualmente la ricerca sta valutando la fattibilità di controllare la concentrazione di FAN attraverso la pre-separazione dell'ammoniaca mediante il rilascio del gas esausto. In particolare, considerando che i trattamenti termo-alcalini convenzionali vengono implementati in un sistema chiuso, si potrebbe ipotizzare di rilasciare i gas esausti durante il processo di raffreddamento del fango pretrattato, ovvero favorire lo stripping dell'ammoniaca ed evitando che quest'ultima si dissolva nel fango in seguito alla fase di raffreddamento. Lo stripping dell'ammoniaca comporterebbe non solo dei riscontri positivi nella successiva fase relativa al processo di digestione anaerobica, ma permetterebbe inoltre di recuperare l'azoto in una forma disponibile per ulteriori usi industriali.

Ringraziamenti

Desidero innanzitutto ringraziare la Professoressa Barbara Ruffino e la Professoressa Mariachiara Zanetti per avermi guidata nella stesura dell'elaborato con attenzione e disponibilità, permettendomi di affacciarmi al mondo della ricerca.

Con infinita gratitudine ringrazio l'Ing. Giuseppe Campo e l'Ing. Alberto Cerutti, per avermi affiancata quotidianamente durante l'attività sperimentale.

Porgo i miei ringraziamenti anche a tutto il personale DIATI per la cordialità e la disponibilità dimostratami.

Riferimenti

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

Metcalf & Eddy., 2006. Ingegneria delle acque reflue. Quarta edizione. McGraw-Hill.

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, 755-781.

Carrère H., Dumas C., Battimelli A., Batstone D.J., Delgenès J.P., Steyer J.P., Ferrer I., 2010. Pretreatment methods to improve sludge anaerobic degradability: A review. *Journal of Hazardous Materials* 183. Elsevier, 2010.

Ruffino B., Campo G., Genon G., Lorenzi E., Novarino D., Scibilia G., Zanetti M.C., 2015. Improvement of anaerobic digestion of sewage sludge in a wastewater treatment plant by means of mechanical and thermal pre-treatments: Performance, energy and economical assessment. *Bioresource Technology* 175, 298-308.

Ruffino B., Campo G., Genon G., 2014. Improvement of the anaerobic digestion of activated sludge: thermal and economical perspectives. *Energy Production and Management in the 21st Century*, Vol. 2.

Cerutti A., 2015. Pretrattamenti chimici e termochimici per il miglioramento della digestione anaerobica dei fanghi di supero: prove sperimentali, valutazione tecnica ed Economica. *Tesi di Laurea. Laurea Specialistica in Ing. Civile*. Rel.: Prof. Ing. Genon G., Ing. Ruffino B., Politecnico di Torino A.A 2014/2015.

Società Metropolitana acque Torino S.p.A., 2010. La depurazione delle acque reflue urbane. Torino: Smat gruppo.

Campo G., 2013. Pretrattamenti finalizzati all'ottimizzazione della digestione anaerobica dei fanghi di depurazione. *Tesi di Laurea. Laurea Specialistica in Ing. per l'Ambiente e il Territorio*. Rel.: Prof. Ing. Genon G., Ing. Ruffino B., Politecnico di Torino A.A 2012/2013.

Cano R., Nielfa A., Fdz-Polanco M., 2014. Thermal hydrolysis integration in the anaerobic digestion process of different solid wastes: Energy and economic feasibility study. *Bioresource Technology*.

Xiaocong L., Huan L., Yuyao Z., Can L., Qingwu C., 2016. Accelerated high-solids anaerobic digestion of sewage sludge using low-temperature thermal pretreatment. *International Biodeterioration & Biodegradation* 106,141-149.

Lu. Y., Liaquat R., Astals S., Batstone D.J., Jensen P.D, Tait S., 2018. Relationship between microbial community, operational factors and ammonia inhibition resilience in anaerobic digesters at low and moderate ammonia background concentrations. *New BIOTECHNOLOGY* 44, 23–30.

Hariklia N. Gavala, Yenil U., Ioannis V. Skiadas, Westermann P., Birgitte K. Ahring, 2003. Mesophilic and thermophilic anaerobic digestion of primary and secondary sludge. Effect of pre-treatment at elevated temperature. *Water Research* 37, 4561–4572.

Gonzalez A., A.T.W.M.Hendriks, J.B.van Lier, M.de Kreuk, 2018. Pre-treatments to enhance the biodegradability of waste activated sludge: Elucidating the rate limiting step. *Biotechnology Advances* 36, 1434-1469.

Serkan Şahinkaya, Mehmet Faik Sevimli, 2012. Sono-thermal pre-treatment of waste activated sludge before anaerobic digestion. *Ultrasonics Sonochemistry* 20, 587-594.

Kim J., Yu Y., Lee C., 2013. Thermo-alkaline pretreatment of waste activated sludge at low-temperatures: Effects on sludge disintegration, methane production, and methanogen community structure. *Bioresource Technology* 144, 194–201.

Nagler M., Aichnger P., Kuprian T., Insam H., Ebner C., 2018. A case study for a cost-benefit-based, stepwise optimization of thermo-chemical WAS pre-treatment for anaerobic digestion. *J Mater Cycles Waste Manag* 20:266–273.

Jose M. Abelleira-Pereira, Perez-Elvira S.I., Jezabel Sanchez-Oneto, Roberto de la Cruz, Juan R. Portela, Enrique Nebot, 2015. Enhancement of methane production in mesophilic anaerobic digestion of secondary sewage sludge by advanced thermal hydrolysis pretreatment. *Water research* 71, 330-340.

Carvajal A., M. Pena M., Pérez-Elvira S.I., 2013. Autohydrolysis pretreatment of secondary sludge for anaerobic digestion. *Biochemical Engineering Journal* 75, 21– 31.

Sarwar R., Elbeshbishy E., Parkera W.J., 2017. Codigestion of High Pressure Thermal Hydrolysis-Treated Thickened Waste Activated Sludge with Primary Sludge in Two-Stage Anaerobic Digestion. *Wiley Online Library*.

Zhena G., Lua X., Katoc H., Zhaod Y., Lia Y.Y., 2017. Overview of pretreatment strategies for enhancing sewage sludge disintegration and subsequent anaerobic digestion: Current advances, fullscale application and future perspectives. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 69, 559–577.

Perez-Elvira S.I., Polanco M., Polanco F., 2010. Increasing the performance of anaerobic digestion: Pilot scale experimental study for thermal hydrolysis of mixed sludge. *Front. Environ. Sci. Engin. China*, 4(2): 135–141.

Souza T.S.O, Catarina L., Sapkaite F.I., Pérez-Elvira S.I., Fdz-Polanco F., 2013. Thermal pretreatment and hydraulic retention time in continuous digesters fed with sewage sludge: Assessment using the ADM1. *Bioresource Technology* 148, 317-324.

Chen Y., Cheng J.J., Creamer K.S., 2008. Inhibition of anaerobic digestion process: A review. *Bioresource Technology* 99, 4044–4064.

Ariunbaatar J., Panico A., Esposito G., Pirozzi F., Lens P.N.L., 2014. Pretreatment methods to enhance anaerobic digestion of organic solid waste. *Applied Energy* 123, 143–156.

Ann C. Wilkie, Ph.D., 2005. Anaerobic Digestion of Dairy Manure: Design and Process consideration. NRAES-176, p. 301-312. Natural Resource, Agriculture, and Engineering Service, Cornell University, Ithaca, NY.

Astals S., Peces M., Batstone D.J., Jensen P.D, Tait S., 2018. Characterising and modelling free ammonia and ammonium inhibition in anaerobic systems. *Water Research* 143, 127-135.

Bai J., Liu H., Yin B., Ma H., Chen X., 2017. Modified ADM1 for modeling free ammonia inhibition in anaerobic acidogenic fermentation with high-solid sludge. *Journal Of environmental sciences* 52, 58-65.

Batstone D.J., Keller J., Angelidaki I., Kalyuzhnyi S.V., Pavlostathis S.G., Rozzi A., Sanders W.T.M., Siegrist H., Vavilin V.A., 2002. The IWA Anaerobic Digestion Model No 1 (ADM1). *Water Science and Technology* Vol 45 No 10, 65–73.

Lei X., Sugiura N., Feng C., Maekawa T., 2007. Pretreatment of anaerobic digestion effluent with ammonia stripping and biogas purification. *Journal of Hazardous Materials* 145, 391–397.

Yang Z., Wang W., He Y., Zhang R., Liu G., 2018. Effect of ammonia on methane production, methanogenesis pathway, microbial community and reactor performance under mesophilic and thermophilic conditions. *Renewable Energy* 125, 915-925.

Haiping Yuan, Nanwen Zhu, 2016. Progress in inhibition mechanisms and process control of Intermediates and by-products in sewage sludge anaerobic digestion. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 58, 429–438.

Orhan Yenigün, Burak Demirel, 2013. Ammonia inhibition in anaerobic digestion: A review. *Process Biochemistry* 48, 901–911.

Liu Z., Dang Y., Caihua Li C., Sun D., 2015. Inhibitory effect of high NH_4^+ concentration on anaerobic biotreatment of fresh leachate from a municipal solid waste incineration plant. *Waste Management* 43, 188–195.

Zhang N., Stanislaus M.S., Hu X., Zhao C., Zhu Q., Li D., Yang Y., 2016. Strategy of mitigating ammonium-rich waste inhibition on anaerobic digestion by using illuminated bio-zeolite fixed-bed process. *Bioresource Technology* 222, 59–65.

Rajagopal R., Massé D.I., Singh G., 2013. A critical review on inhibition of anaerobic digestion process by excess ammonia. *Bioresource Technology* 143, 632–641.

Zhuo Y., Han Y., Qu Q., Cao Y., Peng D., Li Y., 2018. Pre-separation of ammonium content during high solid thermal-alkaline pretreatment to mitigate ammonia inhibition: Kinetics and feasibility analysis. *Water Research* 139, 363-371.

Dai X., Hu C., Zhang D., Dai L., Duan N., 2017. Impact of a high ammonia-ammonium-pH system on methane producing archaea and sulfate-reducing bacteria in mesophilic anaerobic digestion. *Bioresource Technology* 245, 598-605.

Chen J.L., Ortiz R., Steele T.W.J, Stuckey D.C., 2014. Toxicants inhibiting anaerobic digestion: A review. *Biotechnology Advances* 32, 1523-1534.

Bajpai P., 2017. Basics of Anaerobic Digestion Process. Part of the SpringerBriefs in Applied Sciences and Technology book series.

McCarty, P.L., 1964. Anaerobic waste treatment fundamentals III. In: *Public Works* 95. p. 91.

Fernandes T.V., Keesman, K.J., Zeeman, G., Van Lier, J.B., 2012. Effect of ammonia on the anaerobic hydrolysis of cellulose and tributyrin. *Biomass and Bioenergy* 47, 316–323.

APAT, 2015. Digestione anaerobica della frazione organica dei rifiuti solidi- Manuali linee guida 13/2005.

IRSA-CNR, 1985. Istituto di Ricerca sulle Acque- Consiglio Nazionale delle Ricerche.

Malina J.F., Pohland F.G., 1992. Design of anaerobic processes for the treatment of industrial and municipal wastes. *Water Quality Management Library*.

Zhang S., Guo H., Du L., Liang J., Lu X., Li N., Zhang K., 2015. Influence of NaOH and thermal pretreatment on dewatered activated sludge solubilisation and subsequent anaerobic digestion: Focused on high-solid state. *Bioresource Technology* 185, 171-177.

APHA, 1998. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater.

Hwang K.Y., Kang Y.W., Nah I.W., Song W.K, 2000. Mechanical pretreatment of waste activated sludge for anaerobic digestion process. *Water Research*.

Hobson, P.N., Shaw, B.G., 1976. Inhibition of methane production by *Methanobacterium formicicum*. *Water Research* 10, 849–852.

Angelidaki, I., Ahring, B.K., 1993. Thermophilic anaerobic digestion of livestock waste: the effect of ammonia. *Applied Microbiology and Biotechnology* 38, 560–564.

Procházka, J., Dolejš, P., MácA, J., Dohányos, M., 2012. Stability and inhibition of anaerobic processes caused by insufficiency or excess of ammonia nitrogen. *Applied Microbiology and Biotechnology* 93, 439–447.

Sung, S., Liu, T., 2003. Ammonia inhibition on thermophilic anaerobic digestion. *Chemosphere* 53, 43–52

Andrea Mattioli A. , Giovanni Battista Gatti G.B., Gian Paolo Mattuzzi G.P., Cecchi F., Bolzonella D., 2017. Co-digestion of the organic fraction of municipal solid waste and sludge improves the energy balance of wastewater treatment plants: Rovereto case study. IWA Specialist Conference On Sludge Management SludgeTech.

Appendice 1

Operazioni unitarie svolte per la determinazione dei solidi totali e dei solidi volatili.

1. preliminare pesatura della tara relativa al crogiolo;
2. successiva pesatura del crogiolo con aggiunta del fango da analizzare;
3. essiccamento del campione in stufa termostata a 105 °C per un tempo minimo pari a 12 ore;
4. raffreddamento del campione per un tempo minimo pari a due ore;
5. pesatura del campione essiccato;
6. successiva combustione del campione in forno a muffola a 600 °C per una durata non superiore a tre ore;
7. raffreddamento del campione per una durata minima pari a due ore;
8. pesatura del campione sottoposto a combustione.

Appendice 2

Strumentazione impiegata in laboratorio per la determinazione del COD

Per la sperimentazione relativa alla determinazione del COD sono state impiegate le seguenti apparecchiature:

1. Reattore ECO 6: permette di effettuare il test del COD su 20 mL di campione, con riscaldamento a 150 °C
2. Pipette graduate a due tacche: 5-10-20-30-100 mL
3. Beute a collo largo: 500 mL
4. Palloni graduati: 100-1000 mL
5. Burette tarate a 0.05: 10 mL
6. Cilindri tarati: 50-250 mL.

Preparazione dei reagenti necessari per la determinazione del COD

Per la determinazione sperimentale del COD si è proceduto come segue:

1. Preparazione di una soluzione standard di bicromato di potassio 0.250 N, mediante pesatura di 12.259 g di $K_2Cr_2O_7$ e successiva diluizione in 500 mL di acqua distillata. Si prosegue con il raggiungimento di un volume pari a 1000 mL mediante aggiunta di acqua distillata.
2. Si procede con la preparazione del reattivo all'acido solforico mediante il dosaggio di 5.4 g di Ag_2SO_4 , che vengono aggiunti ad 1 kg di H_2SO_4 in concentrazione pari al 96%, equivalenti a 545 mL. Dopo un intervallo di tempo ΔT pari a due giorni si raggiunge la totale soluzione di Ag_2SO_4 . Il reattivo può essere conservato per un periodo di tempo indeterminato, purché sia riposto al riparo da fonti luminose e all'interno di una bottiglia idoneamente chiusa.
3. Vengono in seguito pesati 49.02 g di solfato esaidrato di ferro/ferroso e ammonio ($Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot H_2O$), e diluiti con acqua distillata in un volume pari a 0.5 L. Alla soluzione di solfato esaidrato di ferro/ferroso e ammonio vengono dosati lentamente 20 mL di H_2SO_4 in concentrazione pari al 96%. Risulta indispensabile la continua agitazione della soluzione durante il dosaggio. Si prosegue con il raggiungimento di un volume pari a 1000 mL mediante aggiunta di acqua distillata. La soluzione viene conservata in adeguate bottiglie scure.
4. Preparazione di 1.48 g di O-fenantrolina che addizionato a 0.695 g di solfato ferroso eptaidrato ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$) vengono disciolti con un volume di acqua distillata pari a 50 mL. Successivamente viene raggiunto un volume pari a 100 mL. La soluzione ottenuta è relativa all'indicatore di ferroina.
5. Vengono infine predisposti dei cristalli fini di solfato di mercurio ($HgSO_4$).

Digestione del campione soggetto a determinazione del COD

Preliminarmente all'analisi del COD, il campione di fango subisce un'operazione di centrifugazione, a 4000 giri/minuto per un tempo pari a dieci minuti, al fine di separare la frazione disciolta da quella corpuscolare. Mediante l'ausilio di una siringa viene prelevata la componente solubile e filtrata prima a 1.2 μm , poi a 0.8 μm e infine a 0.45 μm (i filtri utilizzati sono realizzati in acetato di cellulosa). Il campione da analizzare, centrifugato e filtrato, viene introdotto nelle apposite provette da digestione, preliminarmente e idoneamente pulite. Al campione vengono aggiunti i reagenti preliminarmente preparati, con le quantità di seguito riportate:

- Solfato di Mercurio (HgSO_4): 400 mg
- $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (0.25 N): 10 mL
- H_2SO_4 : 30 mL
- Campione da analizzare: 20 mL

In relazione alla concentrazione di ioni cloro presenti nel campione viene effettuato il dosaggio del solfato di mercurio (che si trova allo stato solido), cercando di mantenere un rapporto in peso tra HgSO_4 e ione Cl prossimo a 10:1.

Le provette da digestione, contenenti il campione e i reagenti sopra indicati, vengono inserite nel reattore ECO 6; in ogni provetta vengono montati i refrigeranti ad aria muniti di campanelle anti-schizzo. La digestione ha una durata di 120 minuti e viene condotta ad una temperatura di 150 °C, al termine del tempo richiesto per la digestione, i campione vengono fatti raffreddare nelle apposite porta-provette (con refrigerante inserito), fino al raggiungimento della temperatura ambiente (per una durata minima di due ore). L'eventuale formazione di precipitati conseguenti all'aggiunta dei reagenti non causa alterazioni relative all'esito finale della prova.

Analisi del campione e del bianco soggetti a determinazione del COD

Terminata la fase di raffreddamento dei campioni, questi vengono inseriti in beute a collo largo da 500 mL, con dosaggio di tre gocce di indicatore della ferroina. In seguito si procede

con la titolazione del campione mediante l'ausilio di una soluzione standard di solfato esaidrato di ferro/ferroso e ammonio, fino al raggiungimento del viraggio dal colore blu-verde ad arancione. Il calcolo del COD solubile avviene sulla base dei millimetri di solfato esaidrato di ferro/ferroso e ammonio consumato. Il procedimento viene ripetuto in parallelo per la determinazione del COD del bianco; la preparazione del bianco avviene in modalità analoghe a quanto predisposto per il campione ma sostituendo ai 20 mL del campione da analizzare, 20 mL di acqua distillata.

Calcolo della richiesta chimica di ossigeno

Per il calcolo finale della richiesta chimica di ossigeno si è utilizzata espressione analitica seguente:

$$COD \left(\frac{mg}{L} \right) = (b - a) \frac{8000 * N}{X} Fc$$

con:

- b, volume di solfato esaidrato di ferro/ferroso e ammonio che viene consumato durante la titolazione del bianco (mL);
- a, volume di solfato esaidrato di ferro/ferroso e ammonio che viene consumato durante la titolazione del campione di fango (mL);
- N, normalità relativa al solfato esaidrato di ferro/ferroso e ammonio in soluzione;
- X, volume del campione analizzato (mL);
- Fc, è un parametro correttivo assunto pari a 20/n, dove con n si indica il volume espresso in mL realmente utilizzato.

Appendice 3

Costruzione della curva di taratura necessaria per la determinazione spettrofotometrica della concentrazione di $[\text{NH}_4^+]$

Il primo step relativo alla determinazione dell'azoto ammoniacale in spettrofotometria prevede la costruzione grafica della retta di taratura, dove in ascissa vengono riportate le concentrazioni, espresse in mg/L, mentre in ordinata vengono plottate le relative assorbanze. La costruzione della retta di taratura è relativa ai valori di assorbanza dei bianchi, che generalmente presentano un campo di variazione tra 0.002 e 0.010, per le celle da un centrimetro. Se la deviazione standard della retta risulta minore a 0.1 la regressione lineare è corretta. L'equazione ottenuta viene utilizzata per il calcolo della concentrazione di NH_4^+ relativa al campione di fango analizzato.