

POLITECNICO DI TORINO

Facoltà di Ingegneria

Corso di laurea magistrale in
Ingegneria per l'Ambiente e il Territorio



Tesi di laurea magistrale

Valutazione dell'efficacia di pre-trattamenti alla digestione anaerobica mediante prove in reattore semicontinuo: fattibilità tecnica ed analisi energetica

Relatori: Prof.ssa Barbara Ruffino
Prof.ssa Mariachiara Zanetti
Ing. Giuseppe Campo

Candidato: Eric Sarvia

Anno accademico 2017-2018

Sommario

1 - Introduzione.....	3
2 - Pre-trattamenti	6
3 - Il processo di digestione anaerobica	9
4 - Studio sperimentale	11
4.1 - Trattamento termo-alcalino	13
4.2 - Carico e scarico dei digestori.....	15
4.3 - Misurazione del biogas	16
4.4 - Titolazione FOS/TAC.....	18
4.5 - Caratterizzazione dei solidi.....	20
4.6 - Determinazione del COD	20
5 - Raccolta dei dati	22
6 - Elaborazione dei dati relativi al fango primario	23
6.1 - Produzione specifica	29
6.2 - Bilancio di massa.....	33
6.3 - Bilancio energetico	39
7 - Elaborazione dei dati relativi al lisato	43
7.1 - Produzione specifica	48
7.2 - Bilancio di massa.....	49
7.3 - Bilancio energetico	51
7.4 - Confronto dei risultati con altri studi.....	53
8 - Applicazione su larga scala	55
9 - Opzioni di miglioramento.....	60
10 - Recupero del biometano	64
11 - Conclusione	68

12 - Appendice	69
12.1 - Impostazione del trattamento termo-alcantino	69
12.2 - Procedimento di carico e scarico dei digestori	70
12.3 - Procedimento di misurazione del biogas	71
12.4 - Procedimento di titolazione FOS/TAC.....	73
12.5 - Procedimento di caratterizzazione dei solidi	74
12.6 - Procedimento di misurazione del COD	75
Riferimenti bibliografici	78

1 - Introduzione

I fanghi di depurazione rappresentano il principale prodotto di scarto degli impianti di trattamento delle acque reflue (WWTP). Si tratta dei residui semisolidi, ossia costituiti da una matrice liquida all'interno della quale è riscontrabile la presenza di solidi, derivanti dai processi di sedimentazione primaria (fango primario) e di sedimentazione secondaria a valle del trattamento aerobico (fango di supero o fango attivo), i quali sono caratterizzati da un elevato contenuto di sostanza organica e da una consistente carica batterica. La gestione dei fanghi attivi costituisce una sezione estremamente importante per gli impianti di trattamento delle acque reflue, in quanto tali fanghi rappresentano un rifiuto speciale (D.Lgs. 152/2006 - parte IV) che necessita di un apposito trattamento a priori dello smaltimento. I WWTP presentano infatti sempre, oltre alla linea acque costituita dai vari processi atti alla depurazione delle acque reflue, una linea fanghi il cui scopo è trattare i fanghi attivi in modo da ridurre i successivi costi di smaltimento. La linea fanghi si configura come un'ampia sezione dell'impianto in termini sia spaziali che economici, costituendo circa il 50% dei costi operativi e il 30-40% del costo totale dell'impianto (Wilson & Novak, 2009) (Cho, et al., 2014). Il trattamento dei fanghi avviene nella maggior parte dei casi tramite digestione anaerobica, processo che, in caso di bilancio termico positivo, risulta più conveniente rispetto alla digestione aerobica, poiché non necessita di apporto di O_2 ed è autosostenibile in termini energetici grazie alla produzione di biogas. Inoltre presenta una serie di ulteriori vantaggi quali la riduzione più elevata della carica batterica patogena e un minore impatto odorigeno (Appels, et al., 2008). Il vantaggio costituito dall'assenza di richiesta di O_2 si ha perlopiù nei confronti dei processi aerobici con aerazione attiva (ossia effettuata mediante un apposito impianto), tuttavia si riscontrano benefici, in termini più che altro gestionali piuttosto che economici, anche nei confronti dei processi non necessariamente caratterizzati da aerazione attiva, quali ad esempio il compostaggio.

La digestione anaerobica risulta applicabile in modo efficace sui fanghi primari, mentre l'efficienza del processo sui fanghi di supero è compromessa dal fatto che, essendo essi costituiti da un substrato batterico, contengono al loro interno delle strutture molecolari più complesse e pertanto più difficili da scomporre, quali ad esempio le pareti cellulari dei microorganismi (Appels, et al., 2008). Al fine di rendere efficace il processo anche sul fango di supero è necessario quindi che questo venga prima trattato mediante appositi processi (discussi più dettagliatamente nel capitolo successivo), il cui scopo consiste in sintesi nella semplificazione della struttura del substrato al fine di incrementarne la digeribilità.

L'obiettivo di questa tesi è il miglioramento dell'efficienza del processo di digestione anaerobica dei fanghi attivi di un impianto di trattamento delle acque reflue realmente esistente, il cui fango di

alimentazione è composto da una miscela di fango primario e fango di supero. Al tal fine è stato pertanto impostato uno studio sperimentale che simula in laboratorio la digestione separata delle due tipologie di fango che formano l'alimento del sistema e che considera, a monte di essa, un trattamento termo-alcantino per la frazione del fango di supero. Lo studio è stato eseguito in particolare sui fanghi in uscita dall'impianto di trattamento delle acque reflue di Castiglione Torinese (TO, Italia) del gruppo SMAT, il più grande in Italia con una portata totale media di effluente di circa 25.000 m³/h (32.000 m³/h considerando solo le ore diurne), caratterizzato da una media di 2.300.000 AE e un picco massimo di 3.800.000 AE (SMAT). La linea fanghi è costituita da una prima fase di pre-ispessimento, eseguita tramite 6 vasche di decantazione, allo scopo di aumentare la concentrazione di secco del fango, seguita dalla fase di digestione anaerobica (SMAT). Il fango destinato alla digestione anaerobica si distribuisce su 6 digestori in parallelo da 12.000 m³ ciascuno, caratterizzati da un diametro di 26 m, un'altezza di 30 m, un coefficiente di riempimento di 0,8 e dotati di un dispositivo di agitazione mediante compressori a palette. Il processo viene condotto in condizioni mesofile ($T = 38\text{ }^{\circ}\text{C}$ circa) con un tempo di ritenzione medio di 17 giorni (SMAT). I fanghi in ingresso al digestore, costituiti da una miscela composta per il 65% di fango primario e per il 35% di fango di supero in termini di ripartizione della sostanza secca, vengono preriscaldati tramite scambiatori di calore a fascio tubiero con acqua a 80 °C, la quale in tal modo cede calore al fango per conduzione termica, allo scopo di innalzarne la temperatura (SMAT). La portata di alimentazione di un singolo digestore è di 23,5 m³/h, con una concentrazione di solidi totali (ST) del 2,75 %, ossia circa 650 kg/h (SMAT). Il biogas prodotto tramite la digestione anaerobica viene filtrato e raccolto in tre appositi gasometri con un volume complessivo di 16.890 m³, collegati ai motori di cogenerazione per la produzione di energia elettrica, e alle caldaie per la produzione di energia termica (SMAT). Facendo riferimento alle condizioni attuali di produzione e di qualità del biogas in uscita dall'impianto è possibile affermare che l'energia autoprodotta riesca a coprire circa il 50% del fabbisogno in termini di energia elettrica e circa il 57% del fabbisogno in termini di energia termica, dal momento che le produzioni energetiche, sia termica che elettrica, si aggirano intorno ad una media di 30.000 MWh/y (tenuto conto in entrambi i casi di un'efficienza di produzione del 42%) e i fabbisogni totali di energia elettrica e termica sono rispettivamente 60.300 MWh/y e 53.000 MWh/y (SMAT). Per quanto riguarda invece il fango residuo in uscita dai digestori (digestato), esso viene sottoposto a una serie di trattamenti quali il post-inspessimento, la filtropressatura, la disidratazione con centrifuga e l'essiccamento, al fine di ridurne il più possibile il contenuto di acqua, così che risulti meno voluminoso e quindi meno costoso da smaltire.

Essendo l'obiettivo dello studio in questione l'aumento dell'efficienza del processo di digestione anaerobica, il risultato viene raggiunto all'atto pratico con l'incremento della produzione energetica derivante dal biogas prodotto, così da coprire una più alta percentuale del fabbisogno energetico dell'impianto e ridurre quindi le necessità di apporto di energia dall'esterno, determinando in questo modo un impatto positivo sul bilancio economico, dal momento che a una ridotta richiesta di energia in ingresso dall'esterno corrisponde necessariamente una riduzione delle spese e quindi un aumento in termini di guadagno. Per raggiungere tale obiettivo si cerca di incrementare la qualità del biogas tramite l'applicazione del trattamento termo-alcalino sulla frazione del fango di supero. Parallelamente, un altro importante obiettivo è la riduzione del quantitativo di solidi presenti nel fango residuo della digestione, così da diminuirne il più possibile la massa e ottenere pertanto un riscontro positivo in termini di risparmio per quanto riguarda le fasi di trattamento successive e lo smaltimento finale.

Lo studio sperimentale consiste all'atto pratico nella digestione anaerobica in scala di laboratorio di due tipologie di campioni prelevate direttamente dall'impianto di trattamento delle acque reflue di Castiglione Torinese, ossia un campione di fango primario pre-ispessito e un campione di fango di supero pre-ispessito e pretrattato in laboratorio con un trattamento termo-alcalino (lisato). Il processo di digestione avviene all'interno di due reattori separati (uno per il fango primario e uno per il lisato) approssimabili a reattori di tipo CSTR e caratterizzati entrambi da un volume utile di 10 l e da un tempo di ritenzione di 20 giorni; tramite gli appositi metodi di misurazione (che verranno descritti nei capitoli successivi) vengono raccolti i dati relativi alla qualità del biogas e al contenuto di solidi, i quali verranno confrontati con i rispettivi valori riferiti alla situazione attuale dell'impianto, così da verificare l'efficacia del pretrattamento e, tramite un bilancio energetico, valutare la possibilità di un'applicazione economicamente conveniente di esso alla scala dell'impianto.

2 - Pre-trattamenti

I pre-trattamenti consistono in generale in una serie di processi volti a semplificare la struttura del substrato costituente i fanghi di supero, allo scopo di incrementarne la digeribilità così da rendere il processo di digestione anaerobica più efficace su di essi. Sono state studiate e comparate diverse tipologie di trattamento (Carrère, et al., 2010) (Kim, et al., 2003), dai processi puramente meccanici (Nah, et al., 2000) (Hwang, et al., 1997), a quelli ad ultrasuoni (Neis, et al., 2000), ai trattamenti chimici con ozono (Bougrier, et al., 2006) o sostanze alcaline (Li, et al., 2013) (Torres & Lloréns, 2008) (Navia, et al., 2002), fino ai trattamenti termici (Bougrier, et al., 2008), nonché combinazioni tra le diverse tipologie di essi (Kavitha, et al., 2014) (Kim, et al., 2010), il cui scopo comune principale è la rottura delle pareti cellulari del fango in modo che l'efficacia della digestione anaerobica su di esso aumenti (Weemaes & Verstraete, 1998), comportando quindi un incremento della rimozione dei solidi e soprattutto della produzione di biogas.

Partendo da un'analisi dei processi semplici più comuni, l'applicazione dei trattamenti meccanici a monte della digestione comporta incrementi della produzione di biogas che possono raggiungere il 20% nel caso di comminazione del substrato tramite omogeneizzatore ad alta pressione (Barjenburch & Kopplow, 2003), mentre i trattamenti termici, rimanendo in condizioni di temperatura al di sotto dei 100 °C, generano incrementi della produzione che vanno dal 20-30% circa, in particolare 21% in caso di trattamento a 70 °C per 3 h (Ruffino, et al., 2015), 30% nel caso di trattamento a 70 °C per 9 h (Ferrer, et al., 2008) e 31% in caso di trattamento a 90 °C per 3 h (Ruffino, et al., 2015), fino ad arrivare al 50% (Climent, et al., 2007). Temperature più elevate (160-200 °C) comportano una crescita della produzione, nonché un incremento della biodegradabilità della sostanza organica contenuta nei fanghi per temperature inferiori a 180 °C (Borges & Chernicharo, 2009), mentre per valori più alti (180-200 °C) il comportamento della biodegradabilità è ancora oggetto di discussione (Bougrier, et al., 2008). I trattamenti alcalini possono invece portare ad un aumento della produzione di metano del 20% circa, per un dosaggio di 0,08 gNaOH/gST (Zhen, et al., 2014), e ad una rimozione dei solidi volatili che, in condizioni di dosaggio di NaOH pari a 0,04 M, può raggiungere il 43% (Fang, et al., 2014). I trattamenti più efficaci si confermano essere tuttavia quelli combinati, in quanto abbinano gli effetti dei diversi processi e delle differenti modalità di trattamento: combinando infatti il trattamento alcalino con un trattamento ad ultrasuoni (con un'energia di 45 MJ/kgST) la solubilità della sostanza solida in essa contenuta cresce dal 50% al 70% circa (Kim, et al., 2010), comportando a sua volta un aumento della produzione specifica di metano (Cho, et al., 2014), mentre con un trattamento termo-alcalino (dosaggio di 0,1 M di NaOH

ad una temperatura di 73,3 °C) la rimozione dei solidi può raggiungere il 75% e l'incremento della produzione di metano arriva a superare il 70% (Kim, et al., 2013).

Siccome per lo studio trattato in questa tesi si è optato per la scelta del pre-trattamento termo-alcalino, è opportuno approfondire le potenzialità relative ad esso in relazione a una serie di studi sperimentali, effettuati precedentemente rispetto a quello in questione, che hanno preso anch'essi in considerazione lo stesso tipo di trattamento, così da poter effettuare un confronto con i risultati ottenuti nei diversi casi. Il primo studio analizzato vede l'applicazione del trattamento termo-alcalino su un fango di supero caratterizzato da un contenuto di solidi volatili (SV%) pari al 6,82%, all'interno di un reattore batch per una durata totale di 10 h (Vlyssides & Karlis, 2004). L'esperimento, consistente in un totale di 20 ripetizioni date dalla combinazione di 5 diversi valori di temperatura ($T = 50; 60; 70; 80; 90$ °C) e di 4 valori di pH (8; 9; 10; 11), il cui innalzamento è stato ottenuto con l'aggiunta di calce in dose tale da raggiungere il valore di pH ricercato, ha portato ad ottenere il raggiungimento, con la successiva digestione, di un valore massimo di produzione specifica di metano (SMP) pari a $0,28 \text{ m}^3\text{CH}_4/\text{kgSV}$ (contro un valore di $0,11 \text{ m}^3\text{CH}_4/\text{kgSV}$, raggiunto in assenza di pre-trattamenti) e di un rispettivo valore di riduzione del contenuto di solidi volatili del 46% (equivalente invece a 19,5% senza pre-trattamenti). Tali valori sono stati ottenuti in condizioni di trattamento con $T = 90$ °C e $\text{pH} = 11$, le quali si confermano pertanto come le condizioni più performanti in merito alla sperimentazione in questione. Dallo studio si deduce inoltre che, per valori di pH più bassi ($\text{pH} = 8$), l'effetto dell'alcalinità tende a mitigarsi al fronte di temperature elevate, dal momento che nelle condizioni di $T = 50$ °C e $\text{pH} = 11$ la rimozione dei solidi volatili raggiunge il 20%, mentre nelle condizioni di $T = 90$ °C e $\text{pH} = 8$ il valore di SV%, nonostante la differenza di temperatura sia notevole, si attesta solamente attorno al 24%.

Una sperimentazione simile è stata svolta riducendo il numero di condizioni operative diverse, andando a combinare 3 valori di temperatura ($T = 60; 75; 90$ °C) con due valori di concentrazione di reagente alcalino ($c = 0,1; 0,2 \text{ M NaOH}$), per una durata totale di 6 h per ogni ripetizione (Kim, et al., 2013). In questo caso, il valore più elevato di disintegration rate ($\text{DR} = 75,6\%$), ossia il parametro indicante la variazione percentuale della sostanza organica solubile durante il processo (spiegato nel dettaglio nel capitolo 4.1), si ottiene nelle condizioni di temperatura più elevata ($T = 90$ °C e $c = 0,2 \text{ M}$), tuttavia i più alti tassi di incremento della produzione di metano ($\Delta\text{CH}_4\% = 73,9\%$) e di riduzione dei solidi volatili ($\Delta\text{SV}\% = 51,9\%$) si raggiungono a seguito della digestione del fango trattato nelle condizioni di $T = 75$ °C e $c = 0,1 \text{ M}$. La stessa sperimentazione, mantenendo inalterati i parametri di ingresso quali la temperatura, il tempo di reazione e le concentrazioni di NaOH impostate, è stata svolta su un substrato diverso (fondi di caffè esauriti), ricavando un valore massimo di DR pari a 35,1 %, in condizioni di $T = 90$ °C e $c = 0,2 \text{ M}$ (Kim, et al., 2018), la cui

diminuzione rispetto al caso precedente è dovuta essenzialmente alla minore biodegradabilità del substrato. Nonostante il valore massimo di DR venga riscontrato in relazione ai valori di T e C più alti, la produzione specifica di metano si riscontra, a seguito della digestione, non per il caso in questione ($SMP = 0,151 \text{ m}^3\text{CH}_4/\text{kgSV}$), ma per il caso in cui $T = 75 \text{ }^\circ\text{C}$ e $c = 0,1 \text{ M}$ ($SMP = 0,254 \text{ m}^3\text{CH}_4/\text{kgSV}$). Tale risultato dimostra che valori di alcalinità troppo elevati comportano una riduzione dell'efficienza del processo di digestione anziché un incremento, in quanto per pH troppo alti la fase di metanogenesi rimane inibita (Feijoo, et al., 1995); da ciò deriva l'assenza di una correlazione tra il DR e il SGP per il caso in questione (in coerenza con i risultati della sperimentazione trattata immediatamente in precedenza).

Siccome il trattamento termo-alcalino, date le temperature elevate alle quali occorre portare il substrato, è parecchio dispendioso in termini di energia, sono state eseguite una serie di sperimentazioni con l'impostazione di tempi di trattamento più brevi, così da valutare l'effetto del tempo sull'efficacia del processo in relazione a una notevole riduzione dell'apporto energetico. Una dimostrazione di ciò è data dall'esecuzione del trattamento della durata di 60 min su un fango di depurazione, impostando una temperatura di $60 \text{ }^\circ\text{C}$ e un pH pari a 12, raggiunto tramite l'aggiunta di una concentrazione di NaOH equivalente a circa 4 N (Cho, et al., 2013). Ne deriva il raggiungimento di un DR pari a 53,7%, un aumento della solubilità del COD del 39% (la sostanza organica solubile passa dal 29% al 68% rispetto alla sostanza organica totale) e una riduzione della frazione di solidi volatili del 14% (il parametro SV/ST decresce da 81% a 69%) a seguito del solo pre-trattamento. Nonostante il pH raggiunto sia così elevato, il processo di digestione anaerobica non risulta inibito in quanto il fango trattato, prima di essere digerito, viene neutralizzato tramite l'aggiunta di una soluzione di HCl 12 N. Una diminuzione ulteriore della durata del trattamento a 30 min è stata sperimentata impostando una serie di 6 diverse condizioni operative derivanti dalla combinazione di 2 valori di temperatura ($T = 80, 120 \text{ }^\circ\text{C}$) e 3 valori di pH (8; 9; 10), ottenuti rispettivamente tramite l'aggiunta di concentrazioni di KOH pari a 0,12; 0,14 e 0,18 g/gSV (nel caso in cui $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$) o equivalenti a 0,14; 0,18 e 0,21 g/gSV (nel caso in cui $T = 120 \text{ }^\circ\text{C}$) (Carrère, et al., 2012). In questo caso il valore di SMP più alto ($0,582 \text{ m}^3\text{CH}_4/\text{kgSV}$) è stato raggiunto a seguito della digestione anaerobica del substrato trattato nelle condizioni in cui i valori impostati di T e pH risultavano più elevati ($T = 120 \text{ }^\circ\text{C}$ e $\text{pH} = 10$), comportando un incremento della produzione di metano del 58% rispetto alla situazione in cui il trattamento termo-alcalino era assente.

Una modalità alternativa nell'applicazione del trattamento termo-alcalino sul substrato consiste nell'impostazione del trattamento termico in successione rispetto al trattamento alcalino anziché in contemporanea: tale metodo è stato eseguito tramite uno studio in cui un fango di depurazione

disidratato (caratterizzato da un contenuto di solidi totali del 22,87%, di cui il 47,26% volatili) è stato sottoposto dapprima a una reazione alcalina con NaOH ($c = 20; 40; 60; 80$ mg/l) per 24 h, e in seguito ad un trattamento termico ($T = 80, 100, 120$ °C) della durata di 1 h (Zhang, et al., 2015). La produzione specifica di metano a seguito della digestione è risultata aumentare solo nei casi in cui $c = 20$ mg/l (in quanto, come già detto in precedenza, concentrazioni troppo elevate di sostanze alcaline tendono a rendere il processo meno efficiente nel suo complesso), comportando crescite maggiori con all'aumentare della temperatura: ad un incremento iniziale del SMP dovuto al trattamento alcalino (35%) si somma infatti un'ulteriore crescita del valore dovuta al trattamento termico applicato in seguito, equivalente a 15% nel caso di $T = 80$ °C, a 42% nel caso di $T = 100$ °C e a 71% nel caso di $T = 120$ °C. A differenza degli studi analizzati in precedenza, in questo caso la il processo di digestione anaerobica viene definito dry, in quanto il tenore di secco dell'alimento risulta maggiore del 20%, a differenza dei processi wet (di cui fanno parte invece tutti gli altri casi descritti), in cui il contenuto di solidi totali in ingresso non supera il 8%.

3 - Il processo di digestione anaerobica

La digestione anaerobica è un processo biologico di degradazione della sostanza organica (biomassa substrato) da parte di microorganismi (biomassa attiva) in condizioni anaerobiche, ossia in totale assenza di ossigeno molecolare (O_2) e in forma combinata. Il processo porta alla riduzione della sostanza organica in ingresso, con conseguente produzione di digestato e biogas. Fondamentalmente è possibile suddividere la digestione anaerobica in quattro differenti fasi: l'idrolisi, l'acidogenesi, l'acetogenesi e la metanogenesi. L'idrolisi consiste nella scissione, per effetto dell'acqua, delle molecole organiche polimeriche più complesse, quali ad esempio le pareti cellulari, la cellulosa e la lignina (Calabrò, et al., 2015) in sostanze più semplici come amminoacidi, acidi grassi e monosaccaridi, ossia fondamentalmente nella trasformazione della sostanza organica particolata in sostanza organica solubile. Tale fase, descrivibile mediante una cinetica di primo ordine (Eastman & Ferguson, 1981), è catalizzata da enzimi specifici presenti nella biomassa attiva (batteri idrolitici) e può costituire il fattore limitante dell'intero processo di digestione (Campo, et al., 2017), qualora questo non sia rappresentato dalla metanogenesi. L'acidogenesi rappresenta una trasformazione della sostanza organica in composti più semplici come gli acidi grassi volatili (VFA) e porta alla generazione di determinati sottoprodotti quali CO_2 , NH_3 e H_2S (Dinopoulou, et al., 1988), con conseguente diminuzione di pH. Un'addizionale fase intermedia è costituita dall'acetogenesi, in cui la sostanza organica viene nuovamente trasformata per mezzo dei batteri acetogeni, portando alla generazione di acido acetico (CH_3COOH) e producendo CO_2 e H_2 (Conrad, 2007). La formazione dell'acido acetico è la conseguenza di una serie di reazioni che includono la

riduzione della CO_2 in CO e il legame di quest'ultima molecola con un gruppo metilico, le quali sono catalizzate rispettivamente dall'enzima CO-deidrogenasi e dal tioestere acetil-coenzima A (Ragsdale, 2006); quest'ultimo permette ai batteri acetogeni di eseguire il processo di fissazione del carbonio utilizzando H_2 come donatore di elettroni e CO_2 come accettore, generando CH_3COOH secondo la successione di reazioni definita come via di Wood-Ljungdahl (Ragsdale, 2008). La metanogenesi infine costituisce un'ultima riduzione della sostanza organica e porta alla produzione di biogas, composto da CH_4 e CO_2 , con H_2O e H_2 come sottoprodotti. Configurandosi come un processo di respirazione anaerobica (Thauer, 1998), la metanogenesi utilizza come accettore di elettroni il carbonio presente all'interno di composti molecolari organici semplici quali CO_2 e CH_3COOH e coinvolge numerosi cofattori, ossia molecole che si associano agli enzimi catalizzanti la reazione rendendone possibile l'attività catalitica (Finazzo, et al., 2003). Ognuna delle fasi del processo di digestione anaerobica è mediata da differenti specie particolari di microorganismi, pertanto occorre assicurare che il processo avvenga in condizioni di temperatura e pH tali da permettere alla totalità di essi di sopravvivere e di operare in maniera efficiente. In particolare la fase della metanogenesi viene sviluppata grazie ai batteri metanigeni, i quali operano con un'efficienza maggiore in condizioni di pH compreso tra 6,8 e 8 (Henze, et al., 2002) e vengono inibiti dalla presenza di O_2 .

A seconda della temperatura alla quale la digestione anaerobica viene condotta, i microorganismi si suddividono in due tipologie: i batteri mesofili, che operano in condizioni di temperatura compresa tra i 30°C e i 45°C , e i batteri termofili, le cui condizioni di esercizio necessitano di temperature più elevate, comprese tra i 50°C e i 70°C . Le specie mesofile sono più numerose rispetto a quelle termofile e tendono a sopportare meglio eventuali variazioni delle condizioni ambientali, pertanto i sistemi di digestione mesofila sono considerati più stabili rispetto ai sistemi termofili, anche se questi ultimi sono caratterizzati da un'efficienza maggiore (Song, et al., 2004). La digestione anaerobica presenta diversi vantaggi rispetto ad altri processi di degradazione della sostanza organica (come ad esempio i processi aerobici), tra cui la produzione ridotta di scarti solidi e di CO_2 , la maggiore riduzione dei metalli pesanti (a causa dell'ossidazione indotta da alcune specie batteriche presenti nel substrato) e degli agenti patogeni (Appels, et al., 2010), la non necessità di apporto di O_2 , e soprattutto la possibilità di sfruttare i prodotti in uscita dal processo, ossia il digestato e il biogas, per applicazioni specifiche.

Il digestato è costituito da un residuo semisolido ricco di nutrienti, il quale in alcuni casi può essere utilizzato come fertilizzante in ambito agricolo (DM. 5046/2016). Il biogas invece è una miscela di gas, principalmente CH_4 e CO_2 , caratterizzata da un elevato potere calorifico, pertanto utilizzabile per la produzione di energia termica ed elettrica tramite un impianto di cogenerazione. Tale

proprietà rappresenta un enorme vantaggio a favore del processo di digestione anaerobica, dal momento che l'energia prodotta in tal modo può essere utilizzata per il sostentamento termico del processo stesso, diminuendo quindi i costi relativi alla gestione degli impianti, oppure commercializzata nel caso la produzione sia eccessiva rispetto al fabbisogno. Per incrementare tali benefici occorre lavorare sull'aumento della quantità del biogas prodotto, nonché sull'incremento della qualità, quantificabile tramite il contenuto di CH_4 , dal momento che ad un aumento di esso corrisponde un incremento del potere calorifico.

4 - Studio sperimentale

I campioni di fango prelevati dall'impianto di trattamento delle acque reflue consistono in unità da 10 l di fango tal quale (TQ), ossia fango raccolto direttamente in uscita dall'impianto e sottoposto unicamente ad un trattamento di ispessimento, il quale innalza il contenuto di solidi da 1% circa a 2,75% (SMAT); tali unità vengono raccolte e conservate in appositi fusti allo scopo di essere utilizzate come alimento per i digestori in laboratorio (direttamente nel caso del fango primario, in seguito al pre-trattamento termo-alcantino nel caso del fango di supero). I fusti da 10 l contenenti i campioni di fango TQ vengono conservati perennemente all'interno di una cella frigorifera alla temperatura di 4 °C fino al loro esaurimento, dal momento che tali condizioni di temperatura sono sufficienti ad inibire l'attività dei microorganismi presenti nel fango, le cui condizioni e proprietà pertanto rimangono pressoché invariate.

I digestori utilizzati in laboratorio (figura 1) sono reattori in acciaio da 12 l, miscelati costantemente tramite un organo in rotazione mantenuto in moto da un piccolo motore montato sulla struttura, caratterizzati da un volume di fango di 10 l e quindi da un coefficiente di riempimento di 0,83 circa. Si tratta di reattori semicontinui, in quanto il carico e lo scarico non sono effettuati tramite portate continue, ma tramite volumi noti immessi ed estratti a intervalli di tempo regolari; essi possono comunque essere approssimati a reattori continui perfettamente miscelati (CSTR). La temperatura all'interno dei reattori viene mantenuta costante a 38 °C tramite conduzione di calore proveniente da acqua calda circolante in una camera periferica del reattore a contatto con la camera di digestione. L'acqua è riscaldata a 40 °C tramite una resistenza elettrica per effetto Joule e il calore trasferito per conduzione serve fondamentalmente per compensare le dissipazioni dovute sia al fatto che l'isolamento termico non è perfetto, sia agli inevitabili scambi di calore con l'esterno durante le fasi di carico e scarico dei digestori, oltre che ovviamente per il ripristino della temperatura del reattore a seguito dell'immissione del fango, caratterizzato da una temperatura di circa 4 °C. Le fasi di carico e scarico avvengono attraverso due appositi rubinetti, uno posto in cima al reattore (per il

carico) e uno posto sul fondo di esso (per lo scarico). Sulla parte alta del digestore infine sono collocati due ugelli che, tramite un tubicino, collegano direttamente la camera interna del reattore a due Tedlar bag, utilizzate per la raccolta del biogas che si forma all'interno del digestore; su ognuno dei due tubicini di collegamento è presente una valvola, che può essere aperta o chiusa per consentire o meno il passaggio del gas dal reattore verso la Tedlar bag. La struttura e le proprietà dei due diversi reattori, quello utilizzato per la digestione del fango primario e quello impiegato per la digestione del lisato, sono esattamente uguali.



Figura 1: reattori impiegati in laboratorio per la digestione anaerobica del fango primario (a sinistra) e del lisato (a destra).

4.1 - Trattamento termo-alcantino

Il trattamento termo-alcantino viene effettuato sul campione di fango di supero TQ allo scopo di incrementarne l'efficienza di degradazione durante la successiva digestione anaerobica. La digeribilità del fango di supero risulta infatti molto limitata a causa della complessità della struttura del substrato batterico costituente il fango stesso, il quale costituisce un ostacolo per gli enzimi rilasciati dagli appositi microorganismi durante l'idrolisi (Appels, et al., 2008), configurandosi quindi come un fattore di resistenza che tende a inibire il processo (Kim, et al., 2010). Come descritto nel capitolo relativo ai pre-trattamenti, il trattamento termo-alcantino risulta uno dei metodi più efficaci per l'incremento della produzione di biogas derivante dalla digestione del fango di supero, in quanto contribuisce alla rottura delle pareti cellulari presenti nel substrato, così che l'idrolisi, fase limitante dell'intero processo di digestione (Campo, et al., 2017), non ne risulti ostacolata. L'aumento dell'alcantinità genera infatti un aumento della solubilità del substrato, consistente nella trasformazione della sostanza organica insolubile (nsCOD), costituita dalla frazione corpuscolata del fango, in sostanza organica solubile (sCOD) che partecipa alla reazione di idrolisi (Torres & Llorèns, 2008). Tale aumento di solubilità è quantificato mediante il disintegration rate (DR) (equazione 1), ossia il parametro che indica la variazione percentuale della sostanza organica solubile durante il processo e costituisce l'indicatore principale per l'efficacia dei pre-trattamenti volti all'aumento della digeribilità dei substrati.

$$Eq(1): DR = \frac{sCOD_f - sCOD_0}{tCOD - sCOD_0} ; tCOD = sCOD + nsCOD$$

A dimostrazione della maggiore efficienza del trattamento termo-alcantino sui trattamenti semplici, il primo genera un valore di DR più elevato rispetto a quello che si otterrebbe con il solo incremento dell'alcantinità, come è stato dimostrato in uno studio effettuato sul processo (utilizzando $Ca(OH)_2$ come reagente per l'aumento dell'alcantinità, impostando la temperatura dei trattamenti a 70 °C e la durata di essi a 90 min) che vede un incremento del DR da 8% nel caso del trattamento termico semplice, a 15% nel caso della combinazione tra i due processi (Ruffino, et al., 2016). I reagenti basici impiegati per l'aumento dell'alcantinità del substrato sono perlopiù NaOH, $Ca(OH)_2$ o KOH, il primo dei quali risulta avere una maggiore efficienza in termini di solubilizzazione del COD, raggiungendo un valore di DR del 30% con il trattamento termo-alcantino (Ruffino, et al., 2016), ossia il doppio rispetto al valore equivalente, citato in precedenza, ottenuto con l'impiego di un quantitativo equivalente di $Ca(OH)_2$. La quantità di reagente necessaria dipende fondamentalmente

dal tenore di secco del fango trattato e tende a crescere con l'aumentare di questa, tuttavia dipende anche dalla tipologia di reagente utilizzata, dal momento che ad esempio l'idrossido di sodio, essendo caratterizzato da una maggiore efficienza, necessita di dosi più basse per il raggiungimento dello stesso valore di DR (Ruffino, et al., 2016). È molto importante che la concentrazione di reagente non sia in eccesso rispetto al necessario in quanto, nonostante fondamentalmente al crescere dell'alcalinità si abbia un incremento dell'efficienza del pre-trattamento, un aumento eccessivo del pH potrebbe generare una riduzione dell'efficienza della digestione nel suo complesso poiché, come descritto nel capitolo relativo al processo di digestione anaerobica nello specifico, la maggior parte dei processi biologici tendono a essere inibiti per pH troppo elevati (Jung, et al., 2016). Nel caso di utilizzo di NaOH ad esempio, l'efficienza della fase di metanogenesi risulta compromessa nel caso la concentrazione di ioni Na^+ nel fango superi la soglia dei 3 g/l, in quanto il reagente in tale quantità risulterebbe tossico per i microorganismi metanigeni (Feijoo, et al., 1995). L'effetto della temperatura si somma a quello derivante dall'incremento dell'alcalinità, dal momento che le strutture complesse della biomassa vengono dapprima attaccate dai reagenti chimici, per poi essere danneggiate ulteriormente dall'effetto del calore derivante dall'aumento della temperatura (Tyagi & Lo, 2012). La temperatura costituisce infatti un parametro estremamente importante per la determinazione dell'efficacia del trattamento, dal momento che all'aumentare di essa il processo tende ad essere più efficiente: è stato riscontrato infatti (vedere capitolo 2) come una variazione di tale parametro da 80 °C a 120 °C possa determinare un aumento della resa di metano nella successiva digestione anaerobica dal 15% al 35% rispetto allo stesso processo eseguito sul fango non trattato (Zhang, et al., 2015). Nonostante la temperatura ideale per aumentare al massimo le prestazioni del trattamento sia parecchio elevata, ossia attorno ai 170-200 °C secondo gran parte degli esperti nel settore (Bougrier, et al., 2006), è preferibile impostare temperature più basse in quanto altrimenti il costo sarebbe eccessivo e, nonostante il maggiore aumento dell'efficacia della digestione, il bilancio economico complessivo risulterebbe meno favorevole rispetto all'impiego di temperature inferiori (Ruffino, et al., 2016).

L'applicazione del trattamento termo-alcalino sul campione di fango di supero TQ utile allo studio sperimentale viene eseguita tramite un reattore discontinuo completamente miscelato (approssimabile a un reattore batch) con un volume utile di 20 l, riscaldato a 90 °C per un tempo di 1,5 h. Per il trattamento del fango si utilizza idrossido di sodio in granuli, il cui dosaggio è del 4% rispetto al secco, ossia 4 g di NaOH ogni 100 g di sostanza solida totale presente nel fango.

4.2 - Carico e scarico dei digestori

Il procedimento di carico e scarico dei digestori viene eseguito giornalmente e, così come tutte le altre fasi della sperimentazione descritte successivamente, è svolto in parallelo e con le stesse modalità per entrambi i digestori. Prima di procedere con lo scarico e il successivo ricarico, viene eseguito un doppio ricircolo per un totale di circa 1 l di fango: lo scopo del ricircolo è quello di assicurare una miscelazione più omogenea, dal momento che, nonostante il reattore risulti completamente miscelato grazie all'organo rotante, il fango ha una leggera tendenza a depositarsi nella zona più bassa del digestore per effetto della gravità. Il procedimento di carico e scarico consiste in una prima fase di estrazione di un volume di fango ($Q_S = 0,5$ l) e in una successiva fase di inserimento di ugual volume di alimento ($Q_A = 0,5$ l), al fine di mantenere costante il volume del fango presente all'interno del reattore. Il volume estratto e alimentato giornalmente corrisponde alla portata necessaria affinché, noto il volume costante del fango all'interno del reattore ($V = 10$ l), sia mantenuto un tempo di ritenzione (HRT) di 20 giorni (equazione 2), ossia un valore pressoché analogo al caso reale dei digestori dell'impianto di trattamento delle acque reflue di Castiglione Torinese.

$$Eq(2): Q_A = Q_S = \frac{V}{HRT}$$

Il fango estratto in questo modo viene conservato e raccolto all'interno di appositi contenitori (figura 2), in quanto sarà indispensabile come campione per le analisi successive utili alla caratterizzazione del fango digerito, quali le misurazioni dei solidi, del rapporto FOS/TAC e del COD. Viene infine effettuata una seconda fase di ricircolo (singolo da 0,5 l circa), così da assicurare nuovamente la miscelazione a seguito della variazione dell'equilibrio del sistema dovuta alla fase di carico e scarico.



Figura 2: campioni di fango primario (a sinistra) e di lisato (a destra) estratti dai rispettivi digestori tramite la fase di scarico.

4.3 - Misurazione del biogas

Il biogas prodotto nei reattori tramite la digestione anaerobica viene raccolto all'interno delle Tedlar bag, ossia degli appositi sacchetti in materiale plastico collegati direttamente al reattore tramite un tubicino in PVC. Le Tedlar bag utilizzate sono due per ogni digestore, così che il biogas abbia a disposizione uno spazio maggiore da occupare in caso di elevate produttività, ma soprattutto per via del fatto che, nel caso uno dei due sacchetti possa presentare dei difetti o rompersi, si possa fare completamente affidamento sull'altro fino al ripristino del primo. La raccolta del gas all'interno delle Tedlar bag è fondamentale per il calcolo della produzione giornaliera e per la determinazione della qualità del biogas. Per misurare la qualità del biogas si utilizza uno specifico strumento (Geotech Biogas 5000 Portable Biogas Analyser) (figura 3) al quale viene collegata direttamente la Tedlar bag tramite un apposito tubo dotato di un filtro. Tale strumento, aspirando il biogas dal sacchetto, è in grado di determinarne la composizione in termini di percentuale di CH₄, CO₂, O₂ e Bal (comprendente tutte le altre sostanze), fornendo quindi una misura quantitativa della qualità del campione di gas. La quantità di gas aspirata è determinabile sulla base del tempo di flusso, nota la velocità di aspirazione di circa 8,3 ml/s; nel caso in questione è stato impostato un tempo di flusso arbitrario di 60 s così da avere un volume aspirato di 500 ml, il quale risulta sufficiente per avere un campione di biogas rappresentativo affinché lo strumento possa determinarne la composizione corretta (un quantitativo di biogas troppo basso infatti genererebbe campioni non rappresentativi e le misure risultanti potrebbero essere errate). È molto importante conoscere la quantità di gas aspirata per il campionamento poiché costituisce una frazione di volume perso che dovrà poi però essere tenuta comunque in conto per il calcolo della produzione giornaliera, in quanto è stata effettivamente prodotta anch'essa dal processo di digestione. Un altro importante parametro da tenere in conto durante il campionamento è la temperatura dell'aria (T), fondamentale per ricondurre i valori di volume misurati (V_d) alle condizioni normali (V_n) (equazione 3), così da renderli confrontabili tra di loro in quanto tutti riferiti alle stesse condizioni termiche (T₀ = 273,15 K).

$$Eq(3): V_n = V_d \cdot \left(\frac{T_0}{T + T_0} \right)$$

La misurazione della qualità del biogas viene eseguita due volte al giorno per ogni reattore: la prima viene effettuata preliminarmente al doppio ricircolo precedente la fase di carico e scarico del digestore, mentre la seconda viene attuata a seguito del ricircolo singolo successivo alla medesima; tale ridondanza ha lo scopo di verificare che non ci siano alterazioni eccessive nella composizione

del biogas a seguito della fase di carico e scarico, sintomo di probabili errori nel processo. Nonostante i sacchetti collegati ad ogni reattore siano due, non è assolutamente necessario effettuare la misurazione su entrambi i sacchetti, dal momento che si tratta del biogas prodotto dallo stesso processo, che semplicemente è distribuito su due Tedlar bag differenti.



Figura 3: Geotech Biogas 5000 Portable Biogas Analyser.

Una volta determinata la qualità del biogas è possibile passare alla misurazione della quantità di biogas prodotto, ossia la produzione giornaliera in termini di volume. A differenza della misurazione della composizione, per quanto riguarda la produzione giornaliera occorre che il processo sia effettuato su entrambe le Tedlar bag collegate al reattore, dal momento che il volume di gas totale prodotto è dato dalla somma dei volumi contenuti in entrambi i sacchetti; bisogna inoltre aggiungere, come già anticipato in precedenza, il volume di gas aspirato dallo strumento utilizzato per la misurazione della composizione del biogas. I dettagli circa le procedure di misurazione adottate sono riportati nello specifico in appendice (capitolo 12.3).

4.4 - Titolazione FOS/TAC

Il rapporto FOS/TAC è un indicatore della concentrazione degli acidi organici e dell'alcalinità del fango, i quali sono considerati dei parametri estremamente importanti per la valutazione dell'efficacia del processo di digestione anaerobica, dal momento che esso risulta inibito al diminuire del pH e favorito al crescere dell'alcalinità entro un certo limite (come descritto dettagliatamente nel capitolo 2). Tale indicatore viene calcolato come rapporto tra la quantità di acidi organici volatili (FOS - Flüchtige Organische Säuren), misurata come concentrazione equivalente di acido acetico (mg/l), e la capacità di tamponamento alcalina (TAC - Totales Anorganisches Carbonat), misurata come concentrazione equivalente di CaCO_3 (mg/l). Il calcolo del FOS/TAC permette di monitorare il processo di digestione e determinare la natura degli eventuali fattori interferenti con esso, dal momento che, dato un valore medio di tendenza, una deviazione da esso in positivo o in negativo consente di ipotizzare la fonte del problema e di prendere le contromisure adeguate, consistenti nella modifica del carico organico alimentante il reattore; fondamentalmente, nonostante la conseguenza non sia diretta, nel caso di aumento del FOS/TAC si procede con una riduzione del carico organico, mentre in caso di diminuzione del rapporto si può aumentare il carico. Il rapporto FOS/TAC dei campioni di fango viene determinato mediante un titolatore automatico (Analytics Titrator TL 7000-M1/20) (figura 4) che aggiunge acido solforico 0,05 M al campione e ne misura il pH in continuo; tramite l'utilizzo di formule basate sul pH e sul volume di H_2SO_4 dosato (equazione 4) (Lossie & Putz, 2001), lo strumento ricava i valori di FOS e TAC, e quindi calcola il rapporto tra questi.

$$Eq(4): FOS = \left(1,66 \cdot V_{H_2SO_4}^{[pH=5 \rightarrow pH=4,4]} - 0,15\right) \cdot 500$$

$$TAC = \left(V_{H_2SO_4}^{[pH_0 \rightarrow pH=5]} - 0,15\right) \cdot 250$$

$V_{H_2SO_4}^{[pH_1 \rightarrow pH_2]}$ = volume di H_2SO_4 aggiunto da pH_1 a pH_2 (ml)

Siccome la titolazione, affinché possa fornire risultati rappresentativi, deve essere eseguita eliminando la frazione più grossolana dei solidi sospesi del fango, occorre che i campioni siano dapprima centrifugati (a 4000 rpm per 10 min), in modo da separare la componente grossolana dalla frazione utile alla determinazione del FOS/TAC. Una volta terminata la fase di centrifugazione è infatti possibile visualizzare distintamente la linea di separazione tra la componente solida grossolana del campione (depositatasi sul fondo della provetta) e la componente acquosa utile per la

titolazione FOS/TAC; i due campioni sono inoltre facilmente distinguibili tra di loro poiché la frazione acquosa del campione centrifugato di fango primario appare molto più chiara rispetto alla rispettiva del lisato, in quanto quest'ultimo presenta un contenuto più elevato di sostanza organica, che gli conferisce una colorazione più scura.



Figura 4: Analytics Titrator TL 7000-M1/20.

4.5 - Caratterizzazione dei solidi

La caratterizzazione dei solidi presenti nel fango consiste nella determinazione della percentuale dei solidi totali (ST) e della composizione di essi, ossia della distinzione tra la frazione volatile (SV) e la frazione non volatile (SNV). La misurazione del tenore di solidi è molto importante ai fini della sperimentazione, in quanto permette di studiare l'effetto della digestione anaerobica sul fango dal punto di vista della riduzione della frazione solida in uscita, il cui valore è incisivo sul costo di smaltimento del fango stesso e quindi influisce sul bilancio economico totale; come già anticipato in precedenza infatti, una riduzione del tenore di secco durante il processo di digestione anaerobica, nel caso di applicazione su larga scala, comporta una diminuzione non indifferente dei costi complessivi di gestione dell'impianto.

La caratterizzazione dei solidi viene eseguita sui campioni di fango da 0,5 l estratti dai digestori tramite la fase di scarico (in particolare, sulla frazione rimanente conservata nel contenitore a seguito del prelievo di una parte del campione per la centrifugazione e la successiva titolazione FOS/TAC), oltre che su campioni analoghi di fango primario TQ, fango di supero TQ e lisato, in modo da recuperare tutti i dati necessari per il confronto con i rispettivi campioni di digestato. Il processo consiste nella pesata in primo luogo dei campioni grezzi e successivamente degli stessi campioni, prima riscaldati a 105 °C e poi a seguito di combustione 600 °C, così da determinare rispettivamente le perdite, in termini di peso, della frazione liquida e dei solidi volatili presenti in essi. Per poter essere pesati i campioni vengono parzialmente trasferiti all'interno di crogioli, ossia piccoli contenitori in materiale ceramico adatti a resistere ad alte temperature; per ogni singolo campione vengono utilizzati due crogioli differenti e il processo di caratterizzazione viene eseguito separatamente su entrambi. La quantità di campione che deve essere trasferita all'interno del contenitore è totalmente arbitraria, dal momento che la percentuale delle varie frazioni di solidi è una proprietà intrinseca del fango indipendente dalla quantità di sostanza che ne costituisce il campione.

4.6 - Determinazione del COD

La misura del COD (Chemical Oxygen Demand) consiste nella determinazione della sostanza organica nel fango in termini di concentrazione di O₂ (mg/l) necessaria per la completa ossidazione chimica di essa. L'analisi viene svolta a partire dalla componente dei campioni di fango isolata tramite centrifugazione (in particolare, dalla frazione rimanente a seguito del prelievo di una parte del campione per la titolazione FOS/TAC), la quale necessita tuttavia di una filtrazione (tramite un filtro in cellulosa con grado di ritenzione di 0,45 µm) prima di poter procedere con l'analisi vera e

propria: in questo modo per la valutazione non viene considerato il COD totale presente nel fango (tCOD), ma solamente la frazione solubile di esso (sCOD). L'importanza della misurazione nel caso in questione è dovuta al fatto che il valore del sCOD risulta indispensabile per il calcolo del disintegration rate (equazione 1), parametro del quale si è discusso nel dettaglio nel capitolo 4.1.

L'ossidazione dei campioni viene effettuata utilizzando bicromato di potassio ($K_2Cr_2O_7$) con una soluzione di 10 g/l di solfato d'argento (Ag_2SO_4) in H_2SO_4 come catalizzatore (al fine di aumentare la resa della reazione) e viene fatta avvenire all'interno di un termoreattore (VELP ECO 6 Thermoreactor) (figura 5) che mantiene i campioni alla temperatura di 150 °C per un tempo pari a 120 min. La successiva analisi del COD viene effettuata mediante spettrofotometro (Spectronis Helios Gamma) (figura 5), il quale si basa sulla misurazione dell'assorbanza del campione e sul successivo calcolo del contenuto di COD tramite la retta di taratura. Esiste infatti una corrispondenza tra il contenuto di sostanza organica del campione e la colorazione che esso assume in conseguenza alla fase di ossidazione, e quindi il valore di assorbanza misurato in seguito all'intercettazione di esso da parte di un fascio di luce con lunghezza d'onda nota ($\lambda = 610 \text{ nm}$). I dettagli circa le procedure e i metodi di misurazione adottati sono riportati nello specifico in appendice (capitolo 12.6).



Figura 5: VELP ECO 6 Thermoreactor (a sinistra) e Spectronis Helios Gamma (a destra).

5 - Raccolta dei dati

Lo studio sperimentale ha permesso la raccolta di dati necessari al calcolo dei vari parametri utili per l'esecuzione di un confronto tra la situazione attuale del processo, ossia la digestione diretta dei fanghi (fango primario TQ e fango di supero TQ), e il caso in cui il processo stesso venga modificato secondo le modalità della sperimentazione stessa, ossia sottoponendo il fango di supero TQ a trattamento termo-alcantino a priori rispetto alla digestione. Come anticipato nei capitoli precedenti, la sperimentazione è stata svolta in parallelo sui due digestori (uno per il fango primario TQ e uno per il lisato) secondo le stesse modalità, pertanto anche i dati relativi ai due reattori sono stati raccolti in parallelo ed elaborati separatamente secondo il medesimo sistema, svolgendo gli stessi calcoli e individuando gli stessi parametri per entrambi. Nonostante ciò, occorre sottolineare che in realtà la sperimentazione sui due digestori non è iniziata in contemporanea: in particolare il reattore che tratta il lisato è stato avviato 14 giorni prima rispetto a quello contenente il fango primario; la finestra temporale presa in considerazione per la raccolta dei dati utili agli obiettivi qui descritti tuttavia, essendo stati essi raccolti in parallelo, è la stessa per entrambi e ha la durata di 68 giorni, ossia dal giorno 133 al giorno 200 per il digestore del primario, e dal giorno 147 al giorno 214 per quello del lisato. La raccolta dei dati inoltre non è perfettamente continua, ma si hanno alcuni giorni all'interno della finestra temporale in cui essi non sono stati raccolti; ciò non rappresenta tuttavia un problema ai fini dello studio sperimentale in quanto, essendo tali giorni in percentuale bassa rispetto alla totalità, la continuità dei dati non viene persa e pertanto la rappresentatività del campione non ne risente.

I dati grezzi ricavati dalla sperimentazione riguardano essenzialmente qualità e quantità di biogas prodotto, indicatori FOS, TAC e FOS/TAC, percentuale di ST, SV e SNV, e quantità di sCOD. Per quanto riguarda invece i parametri necessari per la valutazione dell'efficacia del processo occorre fare riferimento alla produzione di biogas (o più in particolare di CH_4), alla riduzione del contenuto di solidi e ai costi e alle produzioni in termini energetici, andando ad effettuare quindi un bilancio di massa sui solidi e un bilancio energetico sul processo nel complessivo. È inoltre importante monitorare i dati raccolti durante la fase sperimentale in corso d'opera, in particolare i dati relativi alla titolazione FOS/TAC, così da individuare eventuali anomalie e correggerle prima che possano compromettere l'intera sperimentazione. Nei capitoli successivi sarà approfondita l'analisi dei dati raccolti e l'elaborazione di questi al fine di ricavarne i parametri utili per il raggiungimento degli obiettivi prefissati dallo studio.

6 - Elaborazione dei dati relativi al fango primario

Analizzando i dati relativi al biogas prodotto dalla digestione del fango primario, in particolare facendo riferimento alla distribuzione relativa alle produzioni giornaliere normalizzate (V_n) (figura 6) è possibile determinare un valore medio di 2372,6 ml (equazione 5).

$$Eq(5): \bar{V}_n = \frac{V_c}{N}$$

V_c = produzione giornaliera cumulata

N = numero di giorni

Tale valore risulta senza dubbio più rappresentativo dei singoli valori puntuali al fine della valutazione della quantità di biogas prodotta giornalmente, in quanto questi ultimi non sempre sono rappresentativi della produzione relativa ad un singolo giorno: i valori più consistenti sono infatti riferiti a produzioni relative a più giorni di fila, dovute ad un accumulo di biogas derivante dal fatto che, per uno o più giorni precedenti il giorno in questione, non ci siano state misurazioni, e pertanto le Tedlar bag contenenti il gas non sono state svuotate (generalmente infatti i valori sono maggiori al lunedì, dal momento che durante il weekend le misurazioni non venivano effettuate). Per quanto riguarda invece la produzione giornaliera cumulata (V_c) sulla totalità della finestra temporale considerata per la sperimentazione ($N = 68$ d) si raggiunge un volume complessivo di 161,34 l circa. L'analisi dei valori relativi alla qualità del biogas, ossia alla percentuale di CH_4 , mostra valori compresi tra il 57% circa e il 66% circa, con una media che si attesta attorno al 61%. Siccome il volume di gas, a pressione costante ($P = 1$ atm), è funzione unicamente della temperatura, le produzioni di biogas a cui si fa riferimento non sono quelle misurate direttamente (V_d), bensì quelle normalizzate (V_n), ossia riferite alla temperatura $T_0 = 0^\circ$ C, calcolate nota che sia la temperatura atmosferica (T) (equazione 3).

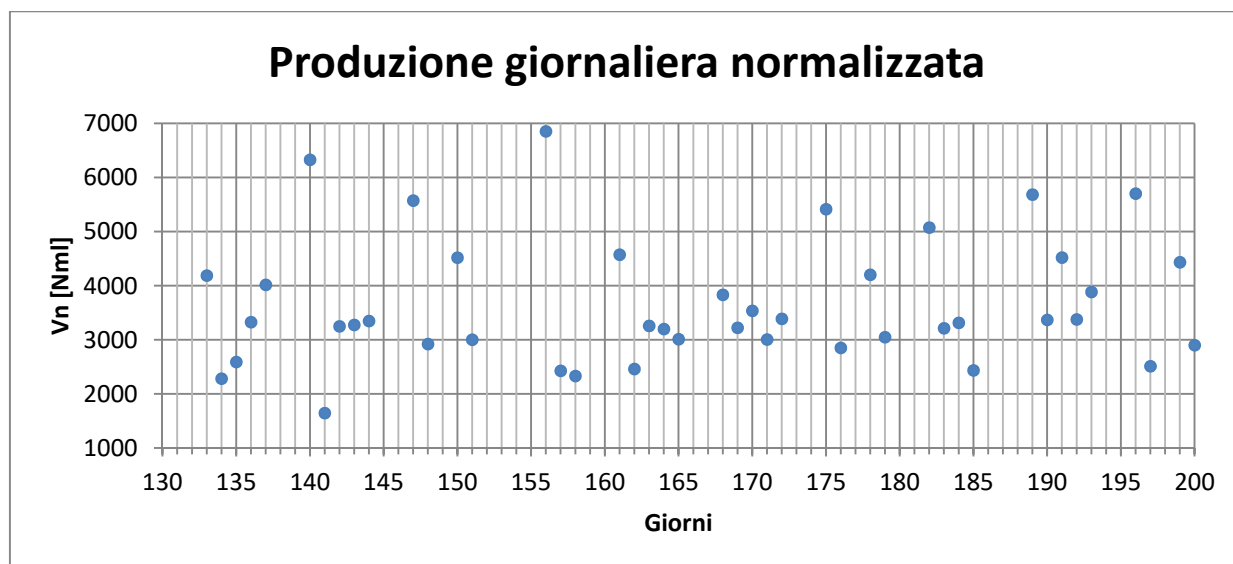


Figura 6: distribuzione della produzione giornaliera normalizzata (V_n) riferita al fango primario.

I dati più importanti per il monitoraggio del processo di sperimentazione nel lungo termine sono quelli ricavati dalla titolazione FOS/TAC, i quali dovrebbero mantenere un intervallo di variazione minimo affinché si possa affermare che il processo si stia sviluppando correttamente. Osservando i valori puntuali dell'indice FOS/TAC (figura 7) è possibile osservare che le variazioni sono contenute (0,06 - 0,14) e che il valore medio è di 0,1. La sola analisi di questo indice non è tuttavia sufficiente per la verifica dell'efficacia della digestione nel tempo, in quanto i valori che influenzano realmente la reazione sono il contenuto acido e l'alcalinità. Occorre quindi fare riferimento, oltre che al FOS/TAC, alle singole grandezze da cui tale indice è ricavato, ossia il FOS ($\text{mg/l CH}_3\text{COOH}$), indice dell'acidità, e il TAC (mg/l CaCO_3), indice della capacità di tamponamento alcalina.

La distribuzione relativa al FOS (figura 8) mostra valori che vanno da 127,52 $\text{mg/l CH}_3\text{COOH}$ a 309,29 $\text{mg/l CH}_3\text{COOH}$, con una media sulla totalità della finestra temporale considerata di 227 $\text{mg/l CH}_3\text{COOH}$. Per quanto riguarda invece il TAC (figura 9), i dati si distribuiscono tra un valore minimo di 2099,75 mg/l CaCO_3 e un valore massimo di 2363,5 mg/l CaCO_3 , con una media di 2234,49 mg/l CaCO_3 . Nel caso in cui l'analisi dei dati durante la sperimentazione avesse evidenziato un andamento crescente o decrescente nei valori del FOS/TAC, la misura precauzionale da prendere sarebbe consistita in una modifica del carico organico presente nell'alimento, ossia della portata in ingresso al digestore: un aumento del FOS avrebbe comportato fondamentalmente una diminuzione del carico organico, mentre viceversa, un aumento del TAC, avrebbe portato all'incremento di esso.

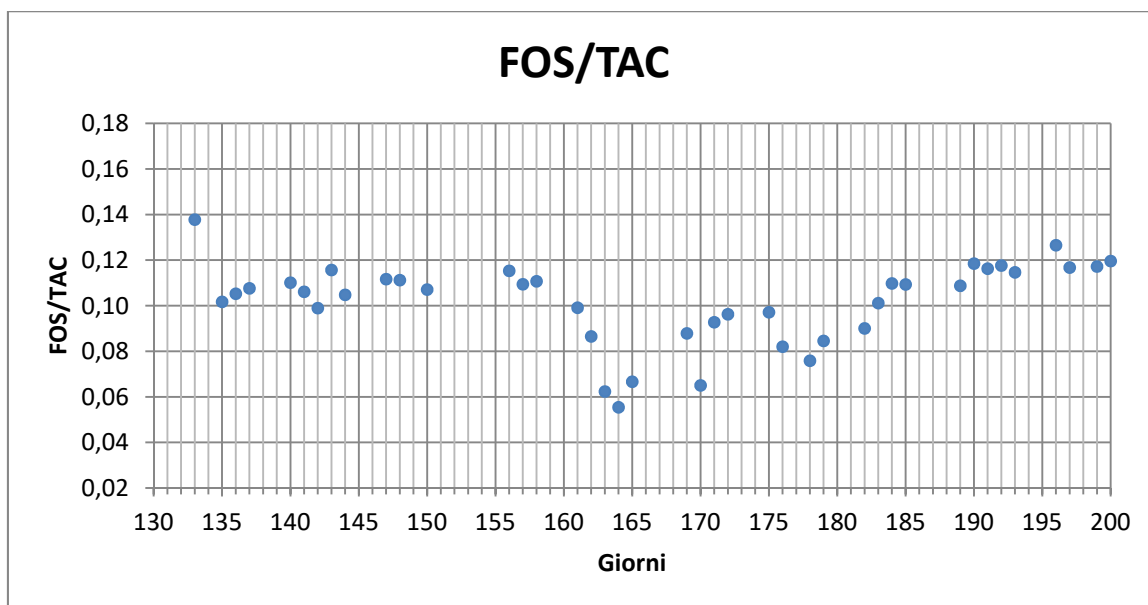


Figura 7: distribuzione dell'indice FOS/TAC riferita al fango primario.

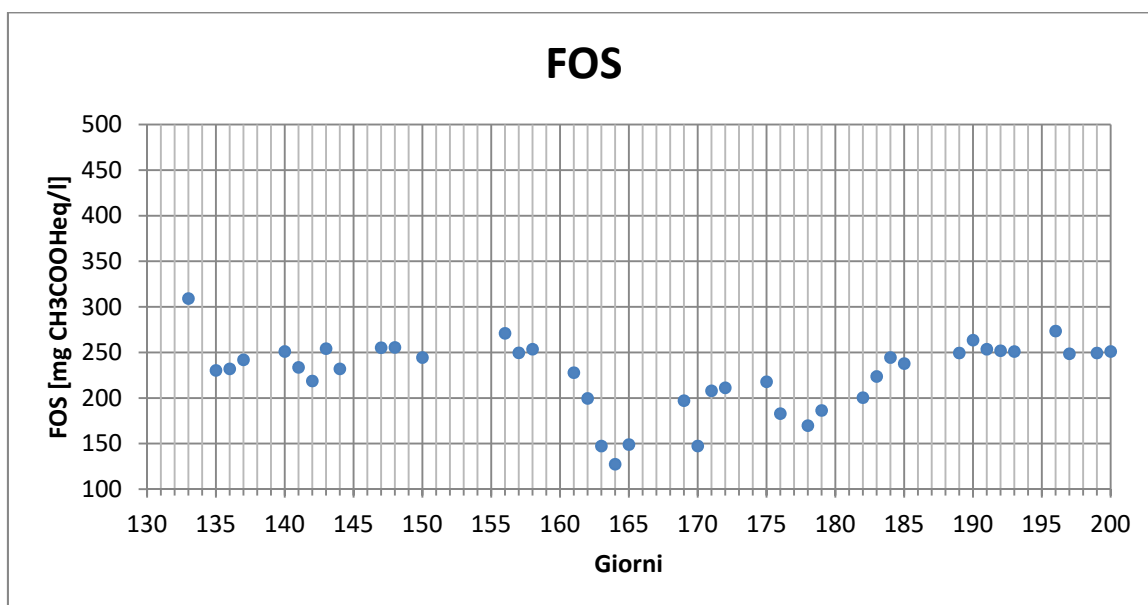


Figura 8: distribuzione del parametro FOS (Flüchtige Organische Säuren) riferita al fango primario.

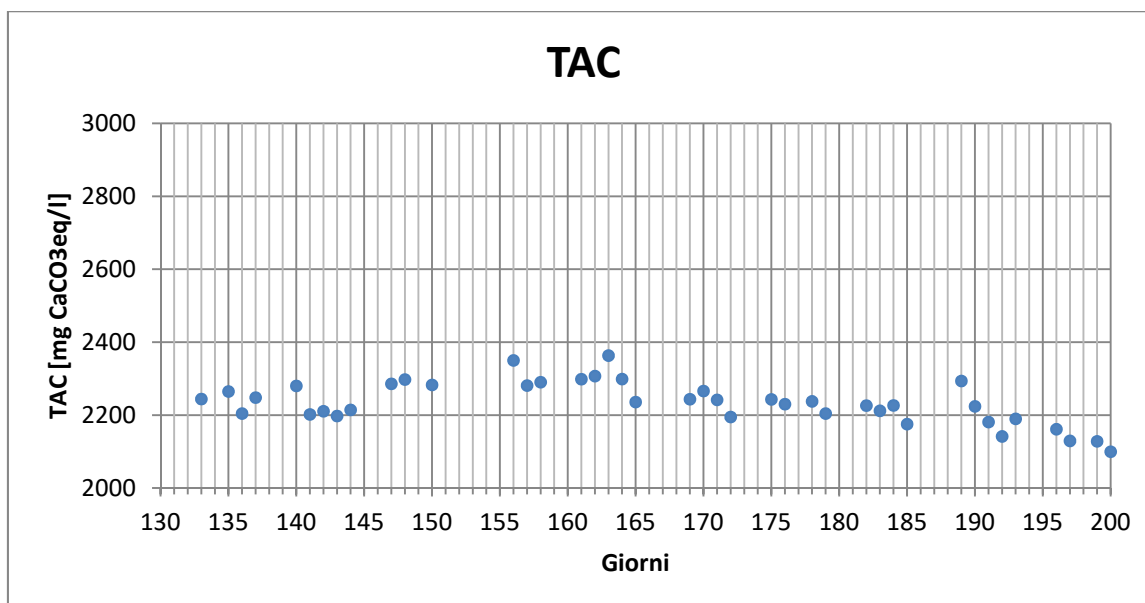


Figura 9: distribuzione del parametro TAC (Totales Anorganiches Carbonat) riferita al fango primario.

Analizzando i dati relativi alla caratterizzazione dei solidi è possibile visualizzare le principali differenze tra l'alimento e il fango digerito, così da poter eseguire un confronto tra i valori e studiarne la variazione generata dal processo di digestione. Le grandezze aventi effettiva validità per la caratterizzazione dei fanghi sono solamente quelle percentuali (equazione 6) in quanto, nonostante siano ricavate dai valori assoluti derivanti dai campioni (ossia ST, SNV e SV), non sono dipendenti dalla massa di fango e sono quindi legate solamente alle sue caratteristiche intrinseche.

$$Eq(6): \quad ST\% = \frac{ST}{PN}$$

$$SNV\% = \frac{SNV}{PN}$$

$$SV\% = ST\% \cdot \frac{SV}{ST}$$

ST = solidi totali (g)

SNV = solidi non volatili (g)

SV = solidi volatili (g)

PN = peso netto del campione (g)

Siccome ogni campione è rappresentato da due unità, le grandezze percentuali di riferimento per ognuno di essi sono date dalla media dei valori relativi alle due unità in questione. Durante le misurazioni sono stati riscontrati alcuni valori palesemente errati, riconoscibili in quanto

eccessivamente alti o bassi rispetto agli altri valori, tanto da risultare insensati da un punto di vista fisico; essi sono stati ovviamente scartati in fase di elaborazione, in quanto altrimenti avrebbero compromesso i risultati della sperimentazione.

Le prime analisi da considerare sono quelle effettuate sul fango TQ: siccome i diversi alimenti impiegati nel corso della finestra temporale considerata per la sperimentazione sono pochi, data la modalità di lavoro, per fare un confronto tra l'alimento e il fango digerito il calcolo del valore medio dei vari parametri riguardanti la composizione dei solidi non avrebbe avuto senso. Per quanto riguarda il contenuto percentuale di ST i 4 campioni a disposizione forniscono valori compresi tra 2,31% e 2,48%, mentre i valori relativi al contenuto percentuale di SV vanno da 1,73% a 1,80%. Il valore medio del rapporto SV/ST si attesta invece su 72,96% e i rispettivi valori minimo e massimo sono 71,38% e 74,66% (tabella 1).

Tabella 1: caratterizzazione dei solidi dell'alimento (fango primario) in relazione ai giorni di riferimento.

	ST%	SV%	SV/ST
gg 1-2	2,31%	1,73%	74,66%
gg 3-22	2,48%	1,80%	72,66%
gg 24-56	2,39%	1,75%	73,16%
gg 57-68	2,48%	1,77%	71,38%

Analizzando il fango digerito è invece possibile notare una diminuzione dei valori sia per quanto riguarda i ST che i SV, così come il rapporto SV/ST; la digestione anaerobica infatti consuma la sostanza organica contenuta nei SV per la generazione di biogas (conversione della sostanza organica volatile in CO₂ e CH₄), causando un'inevitabile diminuzione del tenore di SV e quindi di conseguenza una diminuzione dei ST e del rapporto SV/ST. Per quanto riguarda i ST (figura 10) i valori sono diminuiti distribuendosi in un intervallo che va da un massimo di 1,80% ad un minimo di 1,64%, la cui distribuzione, se si analizzano i singoli tratti caratterizzati dallo stesso alimento (riconoscibili nei grafici tramite suddivisione mediante rette verticali verdi), appare leggermente decrescente nel tempo. Simile è la distribuzione dei SV (figura 11), i cui valori si distribuiscono tra 1,18% e 1,03% e sono sempre caratterizzati da una leggera tendenza alla riduzione nel tempo. La diminuzione dei SV al procedere della digestione, quando l'alimento rimane costante (e quindi si hanno gli stessi valori di SV e ST in ingresso), è dovuta al progressivo aumento della rimozione di essi da parte del processo, il quale tende a convertirli in biogas con una produzione specifica crescente secondo una cinetica di primo ordine (si veda il calcolo del SMP); conseguenza di ciò è anche la riduzione dei ST (in quanto una parte di essi è rappresentata dai SV) e del rapporto SV/ST.

Il rapporto SV/ST in particolare, è contraddistinto da una distribuzione con un tasso di decrescita molto evidente (figura 12), che va da un valore massimo di 65,48% a un valore minimo di 58,29% e il cui valore medio è di 62,6%.

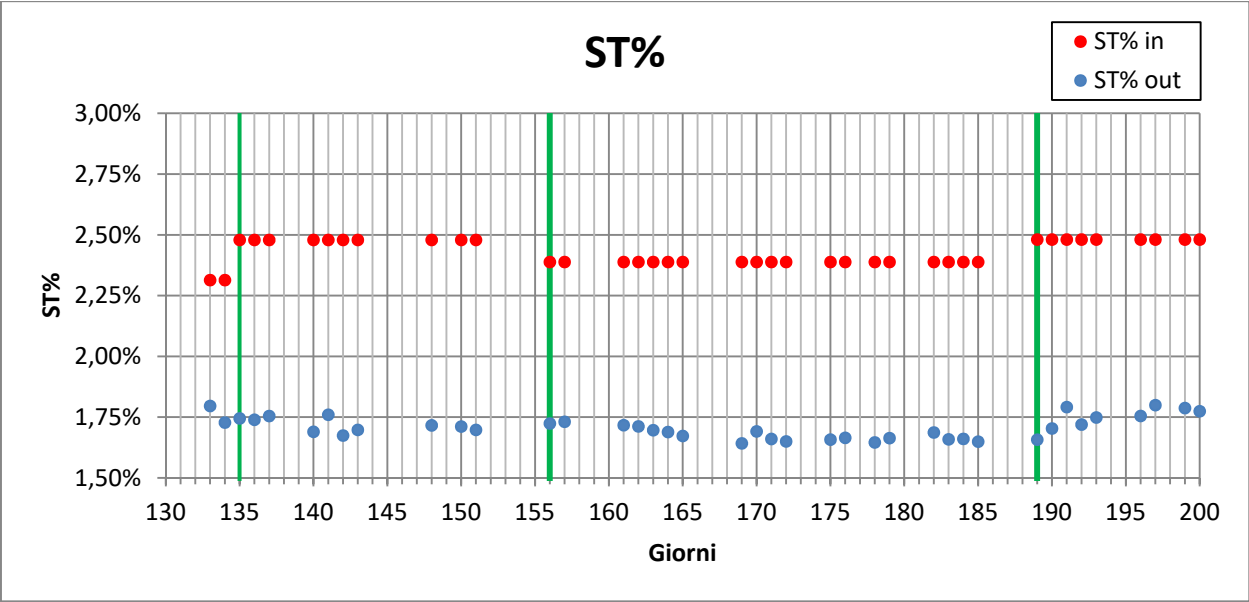


Figura 10: distribuzione del contenuto di solidi totali (ST) riferita al fango primario.

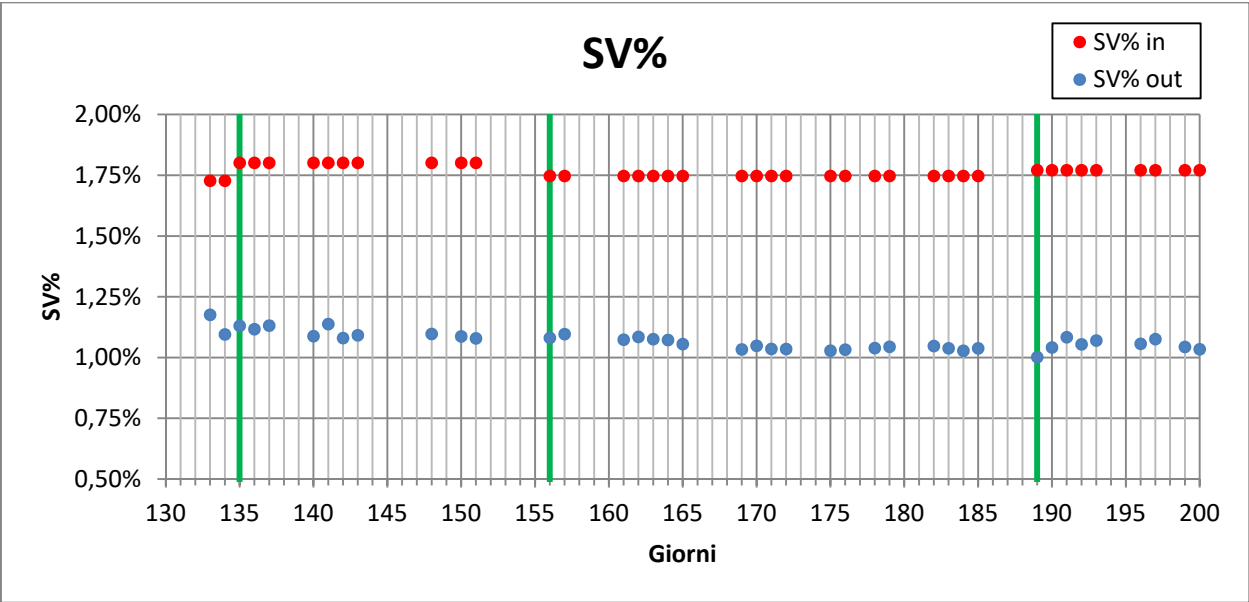


Figura 11: distribuzione del contenuto di solidi volatili (SV) riferita al fango primario.

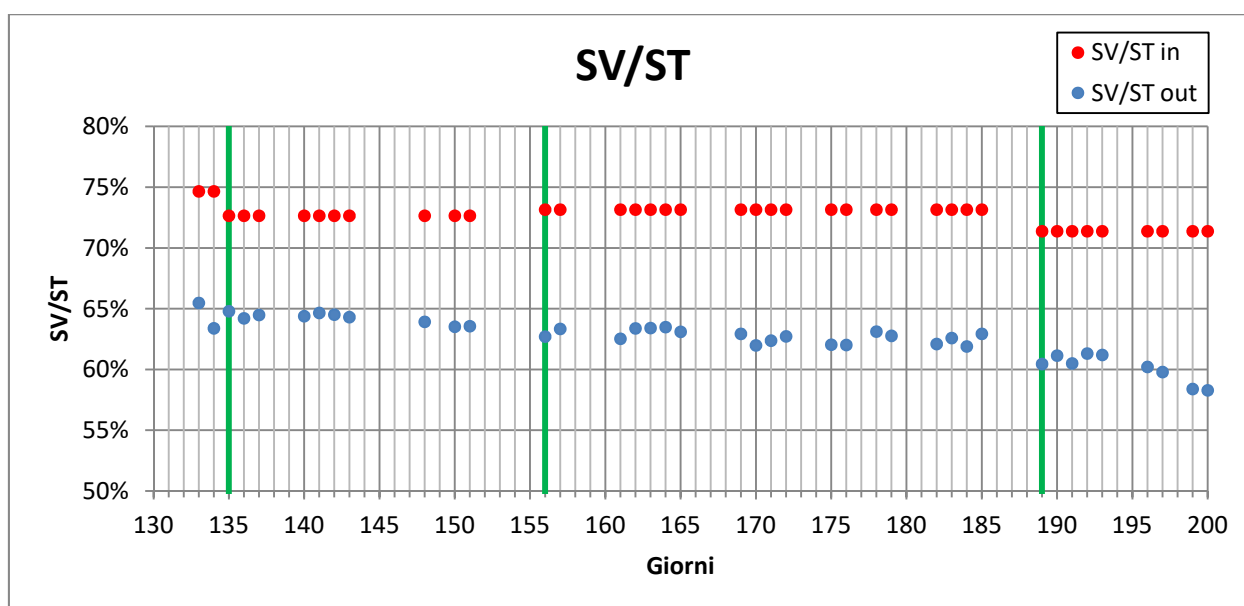


Figura 12: distribuzione del rapporto SV/ST riferita al fango primario.

6.1 - Produzione specifica

La produzione specifica di metano (SMP) è un indice dell'efficienza di conversione dei solidi volatili in biogas, calcolato come il volume di CH_4 prodotto dalla digestione per unità di massa di SV ($\text{m}^3\text{CH}_4/\text{kgSV}$). Tale parametro è ricavabile noti che siano la produzione normalizzata di biogas (V_n) e la percentuale di metano contenuto in esso, oltre che la portata di solidi volatili in ingresso nel digestore, la quale è calcolabile dalla portata del fango di alimentazione (Q), conoscendone la percentuale di SV (equazione 7).

$$Eq(7): SMP = \frac{(V_n \cdot \text{CH}_4\%)}{Q \cdot \text{SV}\%}$$

Le produzioni normalizzate giornaliere sono note grazie alle misurazioni effettuate sul biogas descritte in precedenza, così come i valori percentuali di CH_4 contenuto nel gas. La percentuale di SV dell'alimento ($\text{SV}\%$) è invece nota grazie alla caratterizzazione dei solidi del fango di alimentazione, mentre la portata in ingresso è quella impostata per il carico dei digestori ($Q = 0,5 \text{ l/d}$). È fondamentale sottolineare che l'alimento utilizzato per il calcolo del SMP riferito ad un certo giorno non debba essere quello caricato il giorno stesso, ma quello del giorno precedente; ciò è giustificato dal fatto che il biogas prodotto durante un certo giorno x derivi dalla digestione del fango contenuto all'interno del reattore prima che avvenisse il carico giornaliero, pertanto l'alimento del giorno x non ha in alcun modo contribuito alla produzione del biogas raccolto quello

stesso giorno. Nel caso in cui il giorno precedente non sia stata effettuata l'alimentazione (come accade ad esempio il lunedì), occorre fare riferimento all'ultimo giorno precedente ad esso in cui il procedimento di carico e scarico è stato effettuato.

Utilizzando nei calcoli le grandezze riferite ai singoli giorni si ottiene la produzione specifica di CH₄ giornaliera (SMP_g), la quale è riferita unicamente al giorno sul quale è stato eseguito il calcolo, senza che venga tenuto conto dei dati relativi ai giorni precedenti. La produzione specifica di CH₄ giornaliera media cumulata (SMP_p) invece è il rispettivo parametro che, giorno per giorno, tiene conto di tutta la portata alimentata e di tutto il volume di biogas prodotto a partire dall'inizio della finestra temporale presa in considerazione per lo studio sperimentale fino al giorno in questione. Per il calcolo del SMP_p pertanto si utilizzano i valori cumulati di portata (Q_c) e volume di gas (V_c), ricavati semplicemente dalla somma dei termini puntuali giorno per giorno, nonché i valori medi giornalieri del contenuto di SV, ossia le grandezze ottenute facendo la media dei SV% riferiti a tutti i giorni fino al giorno corrente (SV%_{mp}) (equazione 8). Anche in questo caso, per il medesimo motivo, occorre fare riferimento al giorno precedente per quanto riguarda Q_c e SV%_{mp}, riferendosi quindi all'alimento totale cumulato nel digestore fino al giorno prima.

$$Eq(8): SMP_{p_i} = \frac{\left(V_{c_i} \cdot \left(\frac{(CH_4\%)_{1 \rightarrow i}}{i} \right) \right)}{\left(\frac{Q_{c(i-1)}}{i} \right) \cdot SV\%_{mp(i-1)}}$$

Analizzando i valori del SMP_g (figura 13) è possibile osservare una distribuzione dei valori all'interno di un intervallo compreso tra circa 0,11 m³CH₄/kgSV e 0,3 m³CH₄/kgSV, in cui tuttavia alcuni valori presentano uno scarto molto ampio rispetto al valore medio (0,21 m³CH₄/kgSV). La distribuzione che tuttavia risulta più importante ai fini della sperimentazione è quella relativa ai valori di SMP_p (figura 14), i quali tendono ad assestarsi intorno a un valore di circa 0,25 m³CH₄/kgSV. Tale valore è da considerarsi un indicatore rappresentativo della produzione specifica media di metano del fango primario ed è fondamentale per la valutazione dell'efficienza del processo di digestione. L'andamento della distribuzione deriva dal fatto che le reazioni che portano alla formazione del metano possono essere approssimate secondo la cinetica di primo ordine, ossia la velocità complessiva del processo è direttamente proporzionale alla concentrazione del substrato; tale andamento risulta pertanto crescente per un primo tratto, con una pendenza che tende a diminuire con il passare del tempo, fino al raggiungimento di un assestamento. Il tratto crescente a

monte dell'assestamento non ha tuttavia alcun senso da un punto di vista fisico per quanto riguarda lo studio sperimentale in questione, in quanto deriva dal fatto che il calcolo del SMP è stato eseguito sulla sola finestra temporale considerata per la sperimentazione, ossia prendendo il punto iniziale di essa come punto di partenza per il calcolo, quando invece quest'ultimo dovrebbe essere il punto di inizio effettivo della sperimentazione. Per avere un andamento corretto della distribuzione occorrerebbe infatti considerare l'intera sperimentazione e prendere il reale punto di inizio di essa come punto di partenza per il calcolo del SMP; in tal modo l'andamento crescente della distribuzione si osserverebbe nella fase iniziale della sperimentazione, mentre nel primo tratto della finestra temporale considerata per la sperimentazione si osserverebbe un andamento simile a quello relativo alla seconda parte, ossia una tendenza all'assestamento. Per quanto riguarda i valori nel tratto di assestamento è possibile osservare segmenti caratterizzati da leggere oscillazioni, i quali sono dovuti al fatto che l'alimento in ingresso (e quindi il valore di SV%) non è sempre lo stesso, ma varia più volte nel corso della finestra temporale considerata. Per la rappresentazione della distribuzione di SMP_p non sono stati considerati i valori relativi ai giorni, all'interno della finestra temporale scelta per la sperimentazione, in cui le operazioni di carico e scarico del digestore non sono state effettuate. Il motivo di questa scelta è da riscontrarsi nel fatto che la presenza di essi contribuisca ad aumentare notevolmente lo scarto della distribuzione, in quanto tali valori tendono, rispetto ai giorni precedenti, a essere più bassi nei giorni in questione e a crescere poi nei giorni successivi in cui le operazioni di carico e scarico riprendono. Ciò è dovuto semplicemente al fatto che l'alimento di riferimento per i calcoli è quello del giorno prima: nei giorni in cui non sono state effettuate le operazioni di carico e scarico infatti è come se nei calcoli venisse considerato un carico in più, dal momento che si va a mettere in relazione l'aumento di carico del giorno prima con l'aumento di volume del giorno stesso (V_c), che tuttavia, non essendoci stato né lo scarico né la misurazione del biogas, è nullo; ne deriva quindi una diminuzione del SMP_p , il quale tende appunto a diminuire con l'aumentare di Q_c . Allo stesso modo, non appena le operazioni di carico e scarico riprendono, si torna ad avere un incremento del volume di biogas prodotto (V_c), ma la portata di riferimento (Q_c), essendo quella del giorno prima, non ha subito alcun aumento, pertanto il valore del SMP_p , che tende invece a crescere con l'aumentare di V_c , subisce un'impennata.

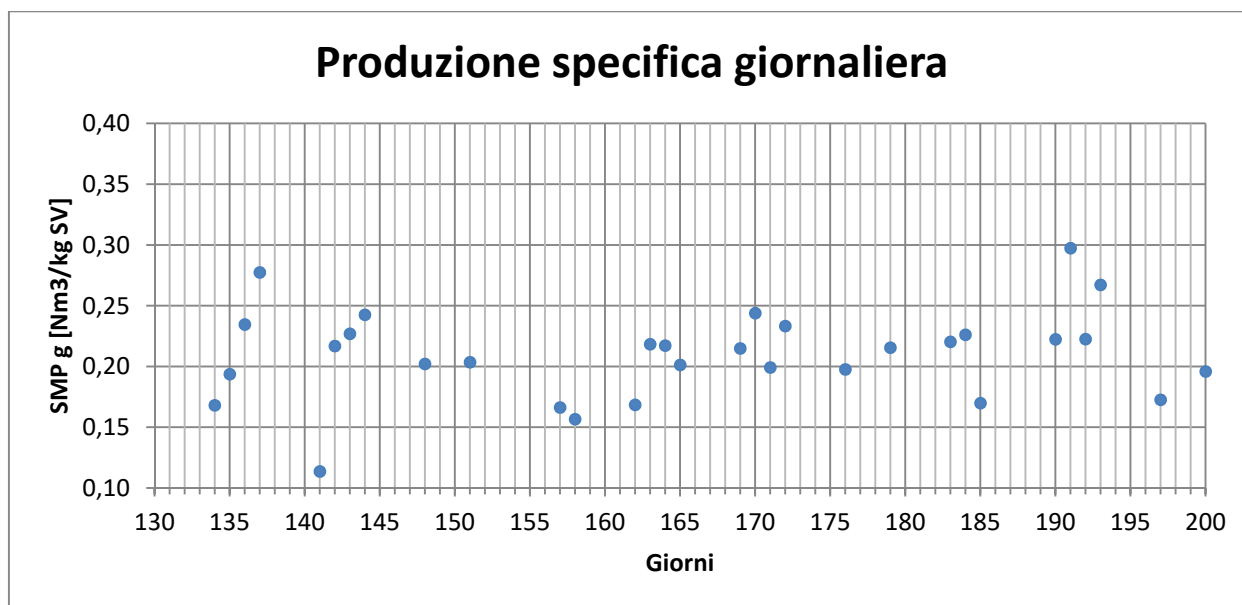


Figura 13: distribuzione della produzione specifica di CH₄ giornaliera (SMP_g) riferita al fango primario.

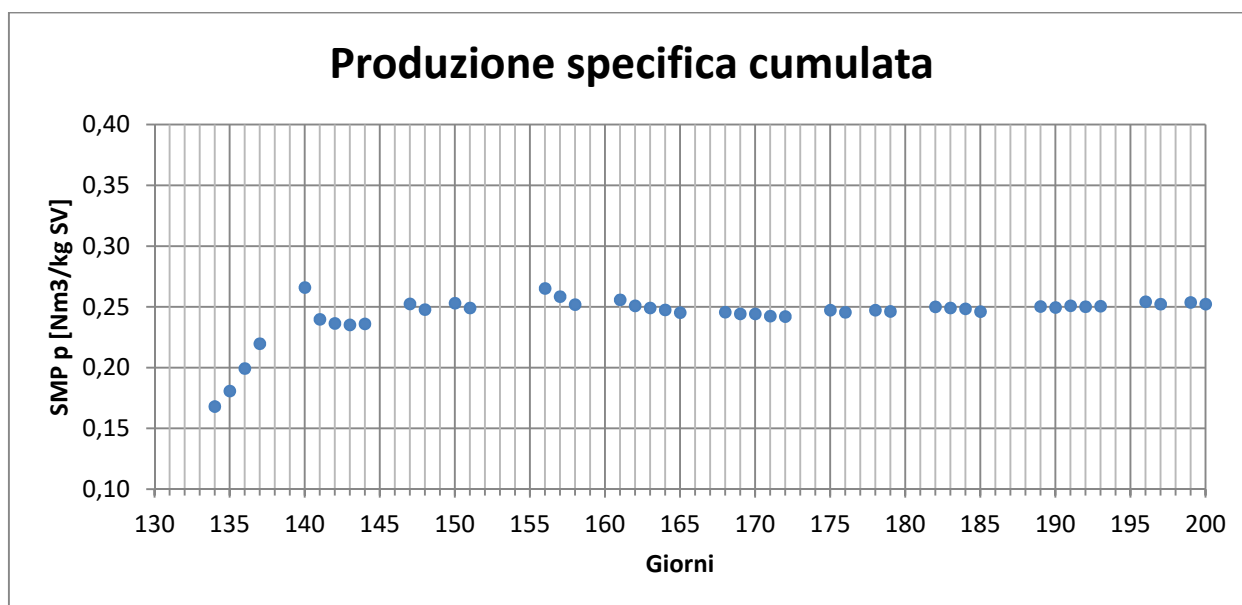


Figura 14: distribuzione della produzione specifica di CH₄ giornaliera media cumulata (SMP_p) riferita al fango primario.

6.2 - Bilancio di massa

Il bilancio di massa viene eseguito sui solidi volatili del sistema, allo scopo di determinare la frazione di SV eliminati tramite la digestione e di verificare la coerenza tra i termini in ingresso e in uscita dal sistema stesso (figura 15). Nonostante i SV non rappresentino la totalità dei solidi entranti e uscenti dal sistema, il bilancio non è stato eseguito sui ST, e quindi tenendo conto anche della frazione non volatile, in quanto la frazione volatile è la sola che contribuisce alla formazione di biogas, pertanto un bilancio di massa sui ST non si sarebbe rivelato in alcun modo interessante ai fini dello studio in questione. Il bilancio consiste, in una prima fase, nel calcolo del flusso di massa di SV in ingresso (carico) e nei due flussi in uscita, ossia quello riguardante il residuo solido (scarico) e quello relativo al biogas prodotto.

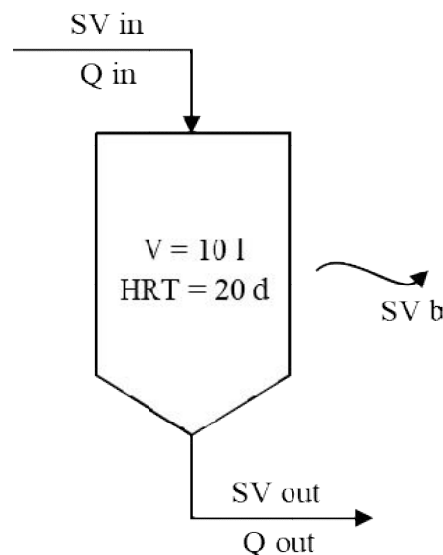


Figura 15: schema generale del bilancio di massa dei solidi volatili su un digestore.

Per quanto riguarda i flussi di massa corrispondenti alle fasi di carico e scarico, il calcolo dei valori di flusso giornalieri (SV_{in} e SV_{out}) è immediato, dal momento che, imposto un valore di densità del fango equivalente a quello dell'acqua ($\rho = 1000 \text{ g/l}$) occorre semplicemente conoscere i valori delle portate di carico e scarico (Q_{in} e Q_{out}) e le rispettive percentuali di SV ($SV\%_{in}$ e $SV\%_{out}$) (equazione 9).

$$\begin{aligned} Eq(9): \quad SV_{in} &= (Q_{in} \cdot \rho) \cdot SV\%_{in} \\ SV_{out} &= (Q_{out} \cdot \rho) \cdot SV\%_{out} \end{aligned}$$

Le portate sono costanti ($Q_{in} = Q_{out} = 0,5 \text{ l/d}$), mentre i valori di $SV\%_{in}$ e $SV\%_{out}$ sono noti dalla caratterizzazione dei solidi rispettivamente del fango di alimentazione e del fango digerito. Il calcolo del flusso di massa di SV corrispondente alla produzione di biogas (SV_b) viene invece determinato utilizzando una formula ricavata dalla composizione chimica sperimentale del gas stesso (equazione 10) (Bolzonella, 2017), noti che siano la produzione giornaliera normalizzata di biogas (V_n) e la composizione di esso, in termini di contenuto percentuale di CH_4 e CO_2 .

$$Eq(10): SV_b = \frac{V_n \cdot ((CH_4\% \cdot mm_{CH_4}) + (CO_2\% \cdot mm_{CO_2}))}{V_m}$$

mm = massa molare (g/mol)

V_m = volume molare del biogas (l)

I valori di tutti i dati necessari si hanno dalle misurazioni effettuate in precedenza sul biogas, inoltre si conoscono anche le varie costanti necessarie per la risoluzione dell'equazione, ossia la massa molare delle sostanze di cui il biogas è composto ($mm(CH_4) = 16,04 \text{ g/mol}$; $mm(CO_2) = 44,01 \text{ g/mol}$) e il volume molare del biogas in condizioni normali, considerando il gas prodotto come se fosse un fluido ideale ($V_m = 22,4 \text{ l}$ con $T = 0 \text{ }^\circ\text{C}$). Siccome per ogni campione si hanno due misurazioni per quanto riguarda la percentuale di CH_4 e CO_2 , i valori giornalieri calcolati di flusso di massa di SV relativo alla produzione di biogas (SV_b) sono due, per i quali viene poi calcolato il valore medio al fine di avere un valore unico da utilizzare poi per i successivi calcoli relativi al bilancio. Partendo dai valori giornalieri dei flussi di massa calcolati secondo i metodi descritti in precedenza, è possibile definire i relativi valori cumulati (SV_{c-in} , SV_{c-out} e SV_{c-b}), ricavabili semplicemente dalla somma dei rispettivi valori puntuali giorno per giorno. Tali dati sono certamente più rappresentativi rispetto a quelli puntuali, in quanto forniscono un quadro sullo sviluppo del processo su tutta la finestra temporale considerata per la sperimentazione, tenendo conto non solo della situazione del singolo giorno in questione, ma anche di quelli che lo hanno preceduto, configurandosi quindi come una distribuzione di dati tra di loro correlati che più si sviluppa nel tempo, ossia più cresce il numero di dati coinvolti, e più i valori diventano rappresentativi per l'analisi d'insieme, con margini di errore sempre minori.

Una volta determinate le portate cumulate in ingresso e in uscita dal digestore è possibile passare alla fase di calcolo più importante del bilancio, ossia la determinazione dell'errore percentuale cumulato di conversione dei SV in biogas ($E\%$) e del rapporto tra la produzione specifica sperimentale e quella teorica ($n\%$). Il primo dei due termini consiste nello scarto, in forma

percentuale, tra la massa di solidi volatili realmente persa dal fango durante la digestione (la differenza tra SV_{c-in} e SV_{c-out}) e la massa di solidi volatili che ha contribuito alla formazione del biogas (SV_{c-b}) (equazione 11).

$$Eq(11): E\% = \frac{SV_{c-in} - (SV_{c-out} + SV_{c-b})}{SV_{c-in}}$$

SV_{c-in} = massa di SV in ingresso (g)

SV_{c-out} = massa di SV in uscita nel digestato (g)

SV_{c-b} = massa di SV in uscita nel biogas (g)

Tale valore dovrebbe essere idealmente nullo, in quanto in teoria la massa di SV persa dal fango dovrebbe aver totalmente contribuito alla formazione di biogas, tuttavia la differenza tra i due termini non è mai realmente nulla, a causa di errori inevitabili dovuti alle varie approssimazioni eseguite e al fatto che le condizioni reali di riferimento sono comunque sempre differenti da quelle ideali. Appurato ciò, il valore di $E\%$ viene considerato accettabile entro un intervallo di $\pm 10\%$; un valore positivo di $E\%$ sta a significare che il flusso di massa in ingresso risulta maggiore rispetto a quello complessivo in uscita, mentre viceversa un valore negativo indica un flusso in ingresso minore rispetto alla massa totale in uscita. Quest'ultimo caso è tendenzialmente sintomo di errori più grossolani, in quanto perdite complessive di massa sono più comprensibili in un bilancio rispetto ad aumenti di massa. Il parametro $n\%$ viene calcolato come il rapporto tra la produzione specifica media di CH_4 reale (SMP_p) e il rispettivo valore teorico (SMP_t) (equazione 12) e indica la percentuale di massa di SV che ha contribuito alla formazione di CH_4 .

$$Eq(12): n\% = \frac{SMP_p}{SMP_t}$$

La produzione specifica media teorica di metano (SMP_t) rappresenta il volume di CH_4 prodotto dalla digestione per unità di massa di SV, nel caso ideale in cui la totalità dei solidi volatili venisse convertita in biogas; tale parametro è sicuramente maggiore rispetto al SMP_p , in quanto nella realtà non tutti i solidi volatili presenti nell'alimento partecipano alla formazione del biogas e la presenza di parte di essi è infatti riscontrabile nel fango digerito. Per poter ricavare la SMP_t (equazione 13) occorre prima calcolare la produzione specifica di biogas (PS_b) (equazione 14) e la percentuale teorica di metano prodotto ($CH_4\%_t$) (equazione 15). Questi valori (tabella 2) vengono calcolati a

loro volta a partire dalla composizione elementare dell'alimento tramite apposite formule (Van Lier, et al., 2002) ricavate dall'equazione di Buswell (equazione 16) (Symons & Buswell, 1932).

$$Eq(13): SMP_t = CH_4\%_t \cdot PS_b$$

$$Eq(14): PS_b = \frac{V_m \cdot n}{12n + a + 16b + 14c}$$

$$Eq(15): CH_4\%_t = \frac{1}{2} + \frac{a}{8n} - \frac{b}{4n} - \frac{3c}{8n}$$

$$Eq(16): C_nH_aO_bN_c = \left(n - \left(\frac{a}{4} \right) - \left(\frac{b}{2} \right) + \left(\frac{3c}{4} \right) \right) H_2O \rightarrow \left(\left(\frac{n}{2} \right) - \left(\frac{a}{8} \right) + \left(\frac{b}{4} \right) + \left(\frac{3c}{8} \right) \right) CO_2 + \left(\left(\frac{n}{2} \right) + \left(\frac{a}{8} \right) - \left(\frac{b}{4} \right) - \left(\frac{3c}{8} \right) \right) CH_4$$

Tabella 2: valori dei parametri PS_b (Nm³gas/kgSV), $CH_4\%_t$ e SMP_t (Nm³CH₄/kgSV).

	Primario	Lisato
$PS_b =$	1,06	0,96
$CH_4\%_t =$	0,58	0,54
$SMP_t =$	0,62	0,52

La composizione del fango di alimentazione può essere scritta come $C_nH_aO_bN_c$, i cui valori dei pedici dipendono dalla tipologia di alimento (tabella 3). Il rapporto tra la produzione specifica sperimentale e quella teorica è un parametro importante ai fini della valutazione dell'efficacia della digestione sia in termini di produzione di biogas, dal momento che è un indicatore di quanto il processo reale si avvicini alle condizioni di funzionamento ideali, sia in termini di rimozione dei solidi ($n\%$ è infatti direttamente proporzionale al consumo dei SV), il cui tenore risulta utile per quanto riguarda poi i costi delle fasi successive, volte allo smaltimento del fango digerito, negli impianti di trattamento delle acque reflue. Parallelamente ad un'alta produzione di metano infatti un tenore elevato di rimozione dei solidi contribuisce ad aumentare l'efficienza della linea fanghi del processo di trattamento delle acque nel suo complesso, configurandosi quindi come un parametro estremamente rilevante. Per quanto riguarda i calcoli di $E\%$ e $n\%$ è importante sottolineare che, come a proposito della produzione specifica e per le stesse motivazioni, i termini riferiti al fango di alimentazione da considerare (SV_{c-in}) sono quelli relativi al giorno prima rispetto a quello corrente.

Tabella 3: valori numerici dei pedici riferiti alla composizione del fango di alimentazione.

	Primario	Lisato
n =	10,58	6,79
a =	18,19	11,78
b =	4,06	3,22
c =	1	1

Analizzando la distribuzione dell'errore percentuale cumulato (E%) (figura 16) si può osservare un andamento dapprima parecchio decrescente per un breve tratto, poi crescente per la porzione successiva e infine caratterizzato, per il più lungo tratto finale, da una leggera diminuzione dei valori corrispondente ad un assestamento. Anche in questo caso, come per la distribuzione del SMP_p , i valori relativi ai giorni in cui le operazioni di carico e scarico del digestore non sono state effettuate sono stati scartati. Le motivazioni di tale scelta sono pressoché le stesse: dal momento che per il calcolo vengono considerati i flussi di massa cumulati e in particolare i valori di ingresso sono riferiti al giorno precedente, in tali giorni è come se venisse considerato un carico in più rispetto a quelli avvenuti, pertanto si ha una portata maggiore di SV_{c-in} e conseguentemente un valore più elevato di E%. La distribuzione si assesta attorno ad un errore percentuale pari a circa +5,3%, rientrando all'interno dell'intervallo di accettabilità di $\pm 10\%$ (indicato nei grafici mediante rette orizzontali rosse).

Per quanto riguarda invece la distribuzione del rapporto tra la produzione specifica sperimentale e quella teorica (n%) (figura 17) l'andamento di essa porta ad un assestamento dei valori intorno al 40% circa ed è simile a quello del SMP_p : i due termini sono infatti direttamente proporzionali e la costante di proporzionalità è data dall'inverso della produzione specifica teorica ($SMP_t = 0,62 \text{ m}^3\text{CH}_4/\text{kgSV}$) (tabella 2). Anche in questo caso, per le stesse motivazioni discusse in riferimento al SMP_p , il primo tratto crescente della curva non è da considerare in quanto fisicamente privo di senso nei termini dello studio sperimentale. Occorre inoltre precisare che, come per quanto riguarda la distribuzione di E% e per le analoghe motivazioni, i valori riferiti ai giorni in cui le operazioni di carico e scarico non sono state effettuate sono stati scartati.

Facendo riferimento infine alla diminuzione del substrato, la riduzione progressiva del contenuto di solidi volatili è osservabile dalla figura che mostra l'andamento di SV_{c-in} e SV_{c-out} nel tempo (figura 18); tale valore, rappresentato dalla differenza dei due rispettivi valori di SV in ingresso e in uscita, tende ad aumentare nel tempo dal momento che si ha una differenza di pendenza positiva tra le due rispettive distribuzioni. Le distribuzioni hanno un andamento lineare ed è pertanto possibile ricavare facilmente le equazioni che le descrivono (equazione 17), note le quali è possibile quantificare i

valori delle rispettive pendenze ($m_{p-in} = 5,48$; $m_{p-out} = 2,93$). Il consumo totale di SV sull'intera finestra temporale considerata ammonta a 180,55 g, ossia una media giornaliera di circa 2,7 g.

$$Eq(17): (SV_{cin}): y = 5,48 \cdot x - 711,75$$

$$(SV_{cout}): y = 2,93 \cdot x - 385,50$$

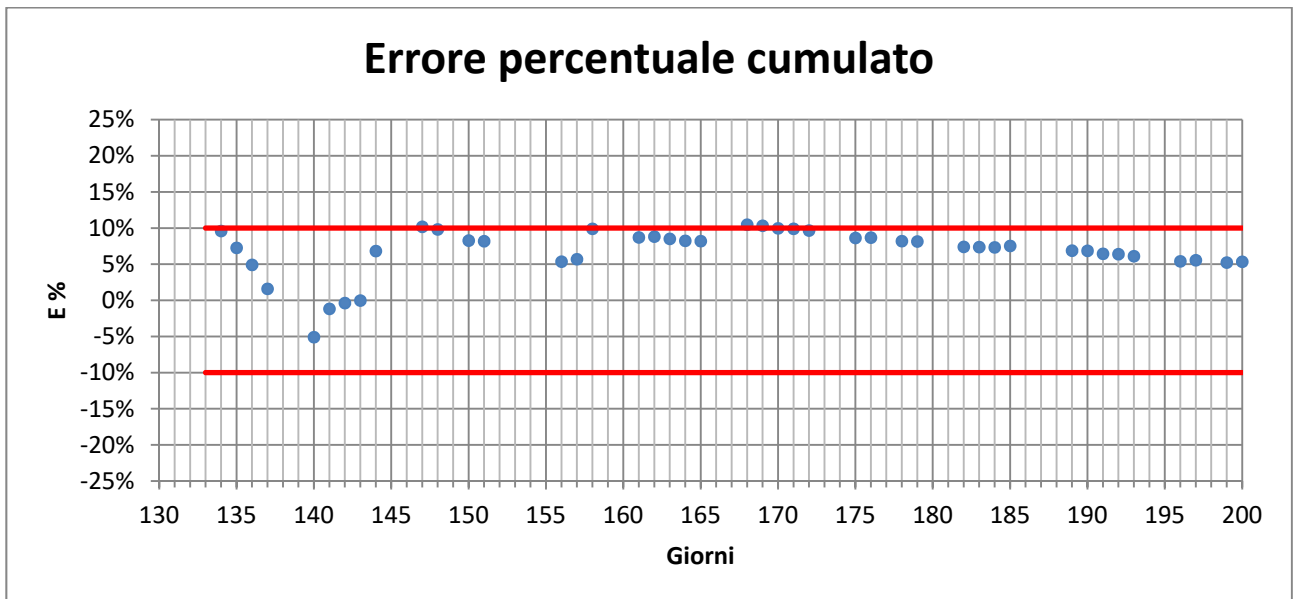


Figura 16: distribuzione dell'errore percentuale cumulato di conversione dei SV in biogas (E%) riferita al fango primario.

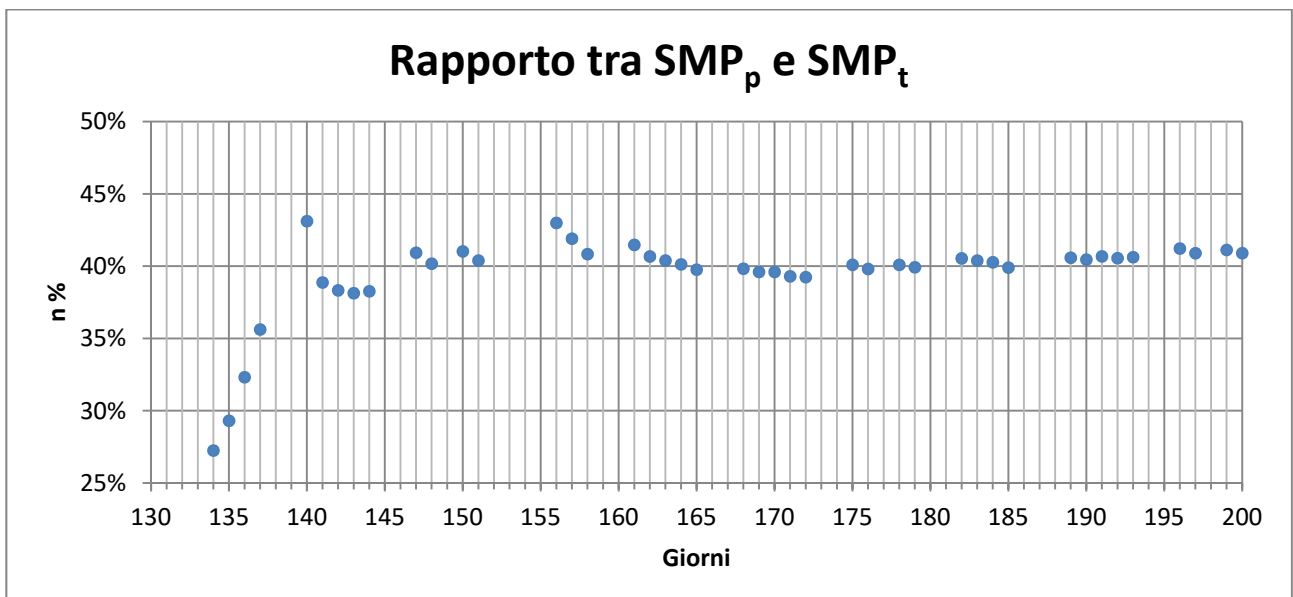


Figura 17: distribuzione del rapporto tra SMP_p e SMP_t (n%) riferita al fango primario.

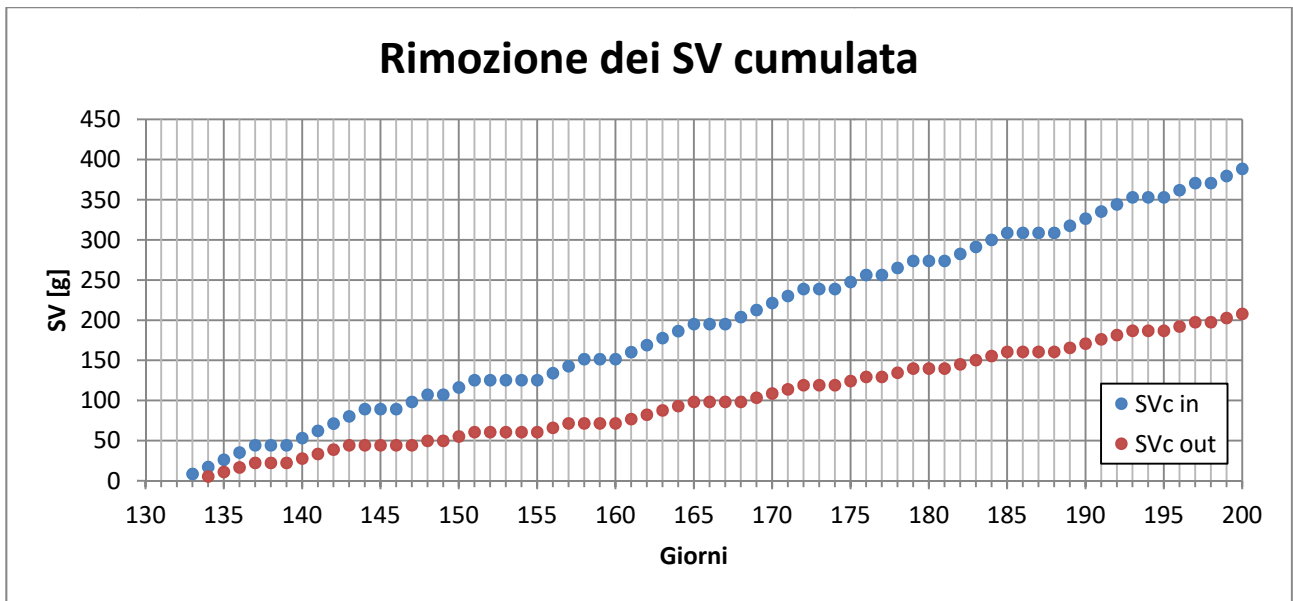


Figura 18: distribuzioni dei SV cumulati in ingresso (SV_{c-in}) e in uscita (SV_{c-out}) dal sistema riferite al fango primario.

6.3 - Bilancio energetico

Il bilancio energetico viene impostato per i singoli reattori al fine di calcolare i flussi di energia termica in entrata e in uscita durante il processo di digestione anaerobica (figura 19), così da determinare l'efficienza della reazione in termini di recupero energetico, parametro che si configura come uno dei più importanti per lo studio sperimentale in questione. Il bilancio prevede la considerazione di più termini di ingresso (energia consumata) e un unico termine in uscita (energia prodotta), dato dall'energia termica recuperata utilizzando il biogas prodotto come combustibile (E_{out}). I parametri di ingresso sono invece rappresentati dall'energia necessaria per il riscaldamento dell'alimento (E_1), dall'energia consumata in termini di perdite di calore (E_2); l'energia consumata totale (E_{in}) è data semplicemente dalla somma di tali parametri di ingresso.

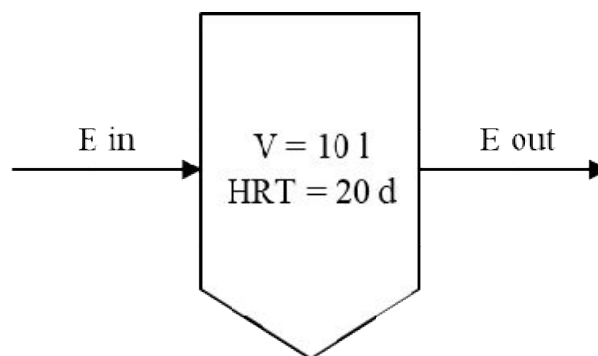


Figura 19: schema generale del bilancio energetico su un digestore.

L'energia necessaria per il riscaldamento del fango (E_1) viene calcolata a partire dalla capacità termica di esso (C_t), nota che sia la variazione di temperatura che ne consegue (ΔT) (equazione 18): tale differenza è facilmente ricavabile, dal momento che si conoscono sia la temperatura di partenza ($T_0 = 15\text{ °C}$), sia quella a cui il fango necessita di essere portato affinché possa avvenire la reazione di digestione ($T_d = 38\text{ °C}$). La capacità termica viene invece calcolata a partire dalla massa dell'alimento (m), ricavata a sua volta conoscendone la portata (Q) e la densità (ρ), e dal suo calore specifico (c): i valori di densità e calore specifico impostati per il fango sono quelli propri dell'acqua ($\rho = 1\text{ kg/l}$; $c = 4186\text{ J/kg}\cdot\text{K}$), in accordo con le approssimazioni fatte finora.

$$\begin{aligned} Eq(18): E_1 &= C_t \cdot \Delta T = Q \cdot \rho \cdot c \cdot (T_d - T_0) \\ C_t &= m \cdot c \\ m &= Q \cdot \rho \\ \Delta T &= (T_d - T_0) \end{aligned}$$

Per quanto riguarda invece le perdite di energia (E_2), esse sono state calcolate sottoforma di frazione del valore assoluto dell'energia spesa per il riscaldamento dell'alimento (equazione 19), impostando una percentuale di energia persa pari al 10% ($C_d = 0,1$), tenendo conto del fatto che le perdite di energia per dissipazione nei reattori all'interno dei quali avvengono i processi di digestione anaerobica si aggirano mediamente intorno al 5-10% (Ruffino, et al., 2015).

$$Eq(19): E_2 = |E_1| \cdot C_d$$

L'energia termica recuperata dal biogas prodotto (E_{out}) viene infine determinata noti che siano il volume di metano, il potere calorifico inferiore di esso (PCI) e il rendimento di conversione energetica ($\eta\%$) (equazione 20).

$$Eq(20): E_{out} = (V_n \cdot \overline{CH_4\%}) \cdot PCI \cdot \eta\%$$

Il primo termine viene calcolato a partire dalla produzione specifica normalizzata di biogas (V_n) e dal contenuto di CH_4 presente in esso, entrambi dati noti dalle misurazioni eseguite sul biogas; per quanto riguarda invece gli altri parametri si tratta di valori costanti, dal momento che il PCI del

metano è noto ($PCI = 35,88 \text{ MJ/m}^3$) e il rendimento di conversione energetica è stato impostato sulla base dell'efficienza del sistema di cogenerazione impiegato nell'impianto di trattamento delle acque reflue di Castiglione Torinese ($\eta\% = 0,42$) (SMAT). A questo punto, noti i termini di ingresso e di uscita del bilancio, è possibile valutare l'efficienza della reazione in termini di recupero energetico, sottoforma di energia assoluta guadagnata (ΔE) e di energia percentuale recuperata ($\Delta E\%$) (tabella 4). Il primo parametro viene calcolato come semplice differenza tra l'energia prodotta e l'energia totale consumata (equazione 21), mentre il secondo valore è rappresentato dalla frazione di energia prodotta rispetto al consumo totale (equazione 22).

$$Eq(21): \Delta E = E_{out} - E_{in}$$

$$Eq(22): \Delta E\% = \frac{E_{out}}{E_{in}}$$

Tabella 4: valori relativi alla portata complessiva (l/68d), alla produzione di metano (NI/d) e ai termini energetici (MJ/d)

Q	E ₁	E ₂	E _{in}	V _n	CH ₄ %	E _{out}	ΔE	ΔE%
22 l/68d	3,060 MJ/d	0,306 MJ/d	3,366 MJ/d	157,150 NI/d	61,0%	1,448 MJ/d	-1,918 MJ/d	43,02%

L'analisi dei dati relativi alla produzione di energia (E_{out}) mostra un ricavo energetico complessivo di 1,448 MJ sulla totalità della finestra temporale, a fronte di una spesa energetica totale di 3,366 MJ; ne deriva pertanto un guadagno energetico assoluto negativo, pari a -1,918 MJ. Il fatto che il valore di ΔE sia negativo sta ad indicare che l'energia producibile dalla combustione del biogas generato nel processo non è sufficiente a coprire totalmente le spese energetiche necessarie, pertanto sarebbe concettualmente più corretto definire tale termine come l'opposto della perdita energetica piuttosto che come il guadagno energetico. I dati relativi all'energia percentuale recuperata ($\Delta E\%$) (figura 20) mostrano invece un assestamento verso un valore di circa 43%, il quale si configura pertanto come l'indice dell'efficienza media del processo in termini di recupero energetico.

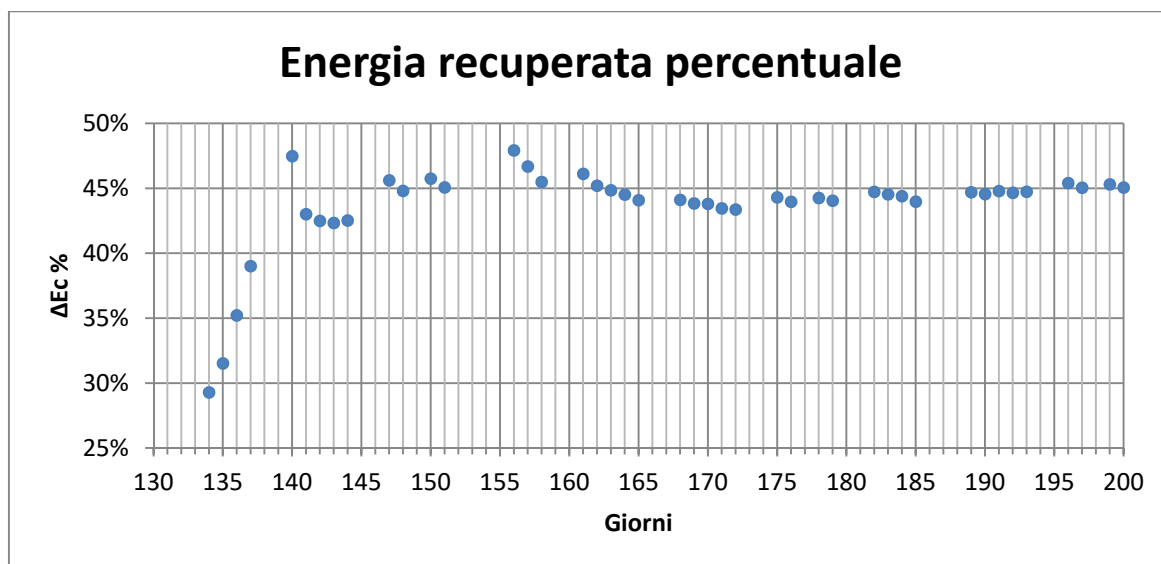


Figura 20: distribuzione dell'energia termica recuperata percentuale cumulata ($\Delta E_c \%$) riferita al fango primario.

7 - Elaborazione dei dati relativi al lisato

L'analisi dei dati relativi al biogas mostra una distribuzione delle produzioni giornaliere normalizzate (V_n) (figura 21) caratterizzata da valori compresi fondamentalmente tra un minimo di circa 2000 ml e un massimo che non supera i 4500 ml, in cui i valori più elevati sono riferiti a produzioni relative a più giorni di fila, dovute al mancato svuotamento quotidiano delle Tedlar bag. La produzione giornaliera cumulata (V_c) raggiunge un valore di circa 133,37 l nel corso della finestra temporale considerata ($N = 68$ d), dal quale viene ricavato un valore medio della produzione giornaliera normalizzata pari a 1961,3 ml (equazione 5). Le percentuali di CH_4 contenuto all'interno del biogas sono invece comprese tra il 58% e il 67,5%, con un valore medio leggermente superiore al 63%, indice di una buona qualità del gas.

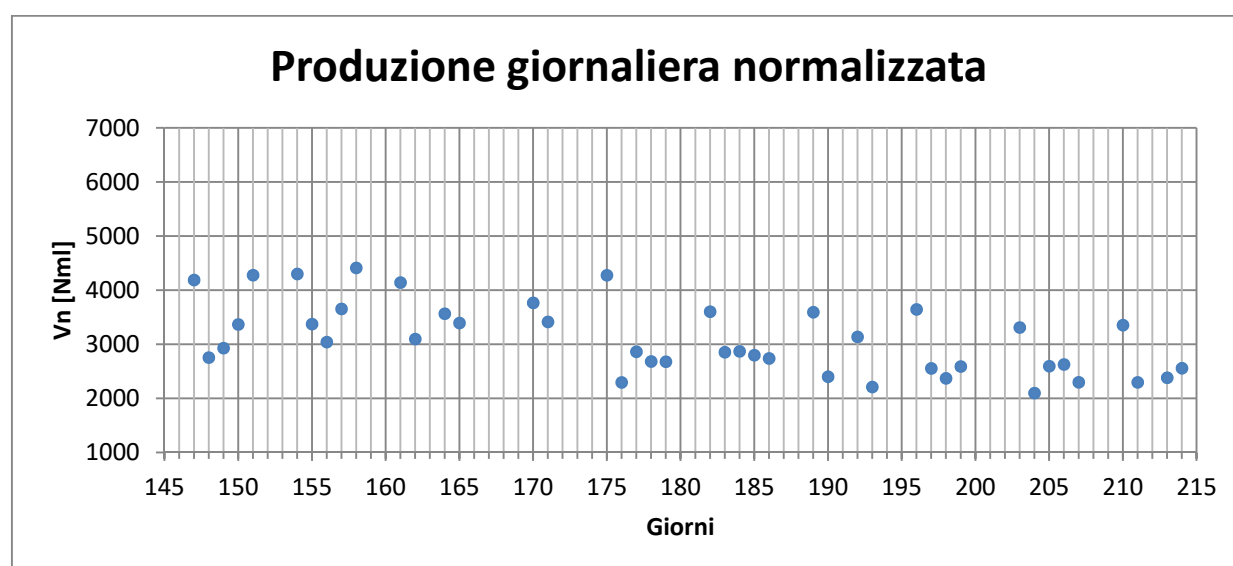


Figura 21: distribuzione della produzione giornaliera normalizzata (V_n) riferita al lisato.

Il monitoraggio dei dati relativi al FOS/TAC (figura 22) mostra una distribuzione di tale indice caratterizzata da variazioni lievi (0,08 - 0,14) e da un valore medio di 0,12. Lo stesso si può affermare delle distribuzioni delle grandezze da cui il rapporto è ricavato: il FOS (figura 23) varia da un minimo di 451,22 mg/l CH_3COOH ad un massimo di 701,88 mg/l CH_3COOH , mentre i valori del TAC (figura 24) sono compresi tra 4513,00 mg/l CaCO_3 e 5594,25 mg/l CaCO_3 . I valori medi delle due distribuzioni sono rispettivamente 621,22 mg/l CH_3COOH e 5279,19 mg/l CaCO_3 .

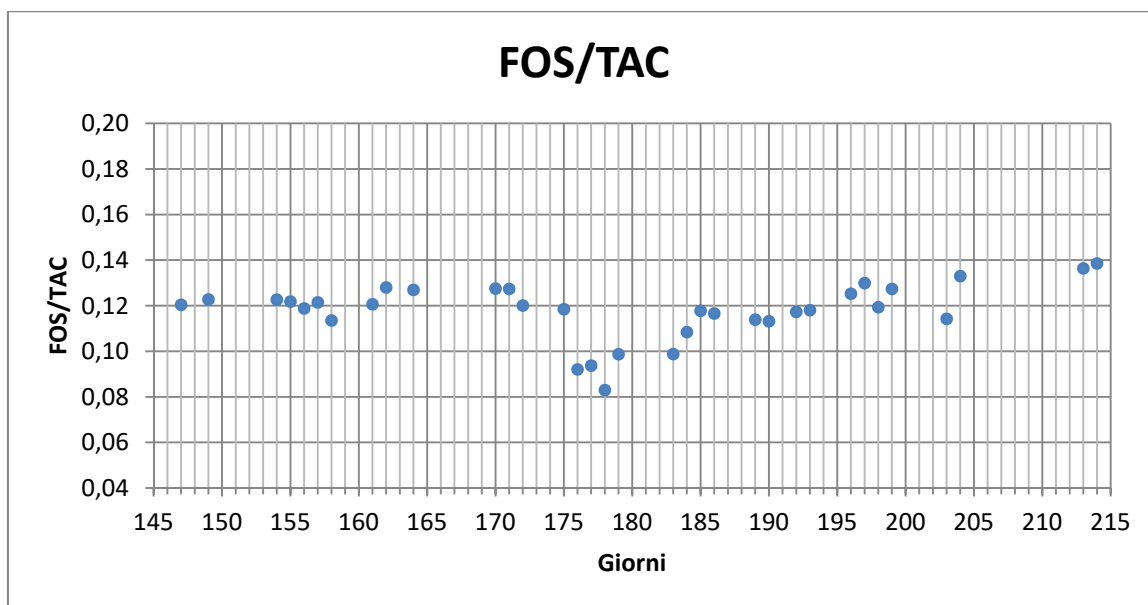


Figura 22: distribuzione dell'indice FOS/TAC riferita al lisato.

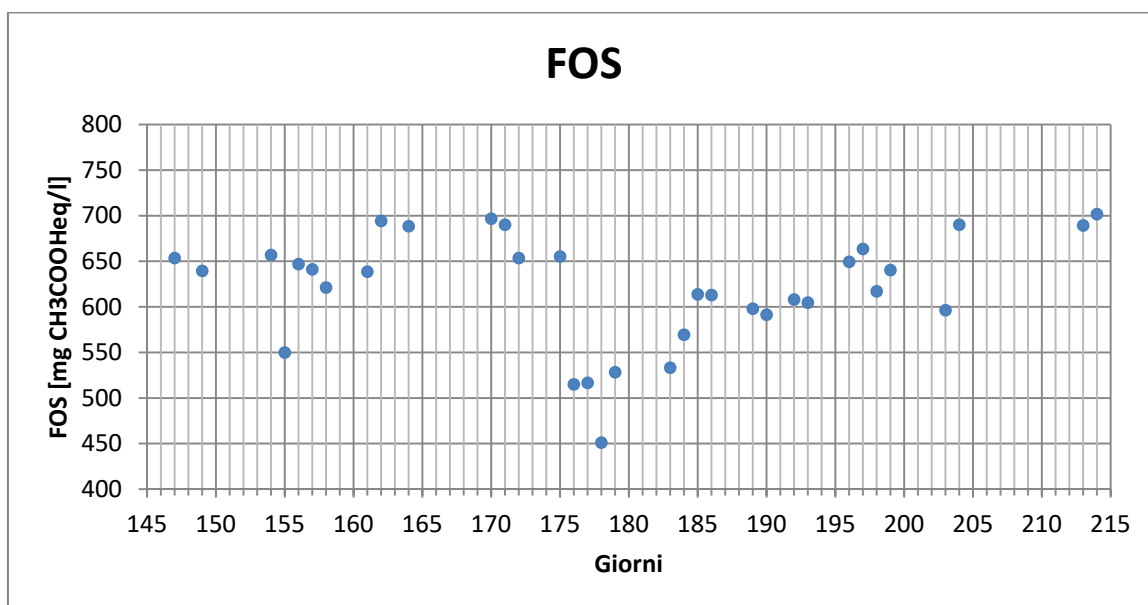


Figura 23: distribuzione del parametro FOS (Flüchtige Organische Säuren) riferita al lisato.

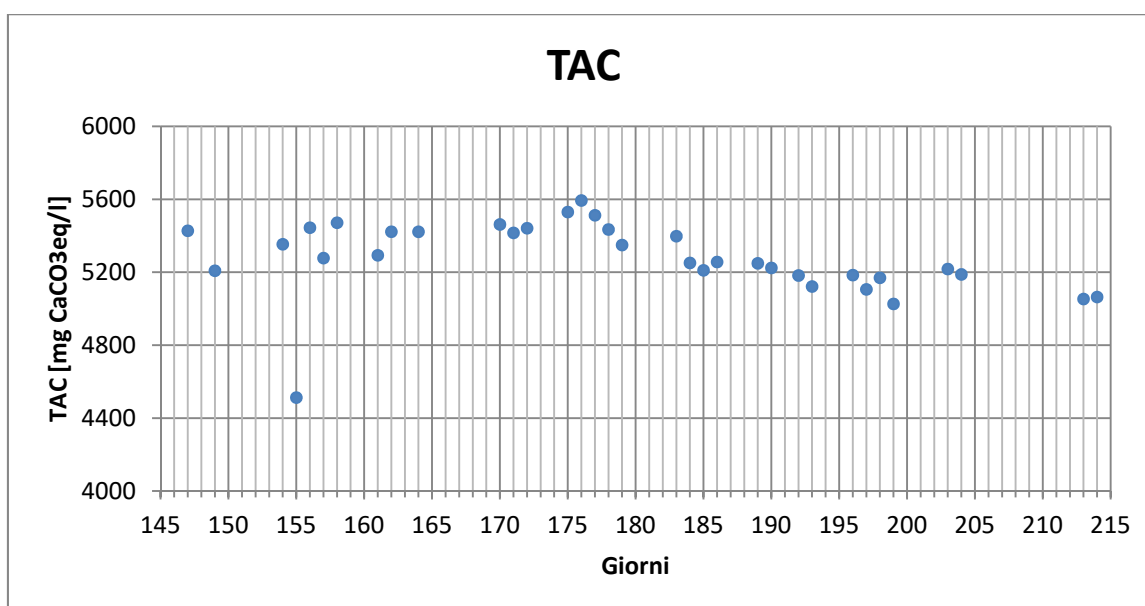


Figura 24: distribuzione del parametro TAC (Totales Anorganiches Carbonat) riferita al lisato.

L'analisi dei dati relativi alle grandezze medie percentuali riferite al contenuto di solidi (ST%, SV% e SNV%) permette di eseguire un confronto sia tra l'alimento e il fango digerito, sia anche tra il fango a priori e a posteriori rispetto al trattamento termo-alcantino. I campioni relativi al fango di supero TQ e al lisato non digerito sono molto limitati (si hanno infatti solo 2 campioni per ognuna delle due tipologie), ma comunque sufficienti per fare delle considerazioni sull'efficacia del pre-trattamento. Partendo dal fango di supero TQ, il contenuto di ST dei due campioni è rispettivamente 3,13% e 2,85%, mentre i rispettivi valori di SV% sono 2,25% e 1,92%; ne derivano valori di SV/ST pari a 71,72% e 67,46%. I rispettivi valori del lisato non si discostano molto da quelli del fango di supero: i valori di ST% corrispondono a 3,18% e 2,71%, mentre quelli del contenuto di SV sono pari a 2,20% e 1,75%. Si può notare invece una leggera diminuzione del rapporto SV/ST, il quale è caratterizzato da valori di 69,14% e 64,51% (tabella 5).

Tabella 5: caratterizzazione dei solidi dell'alimento (lisato) in relazione ai giorni di riferimento.

	ST%	SV%	SV/ST
gg 1-25	3,18%	2,20%	69,14%
gg 26-68	2,71%	1,75%	64,51%

L'analisi del fango digerito mostra un netto calo di tutti i valori riferiti alle grandezze analizzate: i valori relativi ai ST (figura 25) si distribuiscono infatti in un intervallo compreso tra 2,63% e 2,10%, con una media di 2,29%, mentre la distribuzione dei SV (figura 26) si attesta tra un minimo

di 1,11% e un massimo di 1,49%, con un valore medio pari a 1,25%. Entrambe le distribuzioni sono caratterizzate da un andamento leggermente decrescente nei tratti caratterizzati dall'impiego dello stesso alimento, dovuto al progressivo aumento della rimozione dei solidi volatili durante il processo di digestione. Anche il rapporto SV/ST del fango digerito si dimostra inferiore rispetto a quello dell'alimento (figura 27): il valore minimo della distribuzione è 52,71%, mentre il valore massimo è 56,37% e la media risulta essere 54,76%. Il calo complessivo di tali grandezze è dovuto al consumo della sostanza organica contenuta nei SV da parte della digestione anaerobica, come spiegato nel dettaglio nel capitolo precedente.

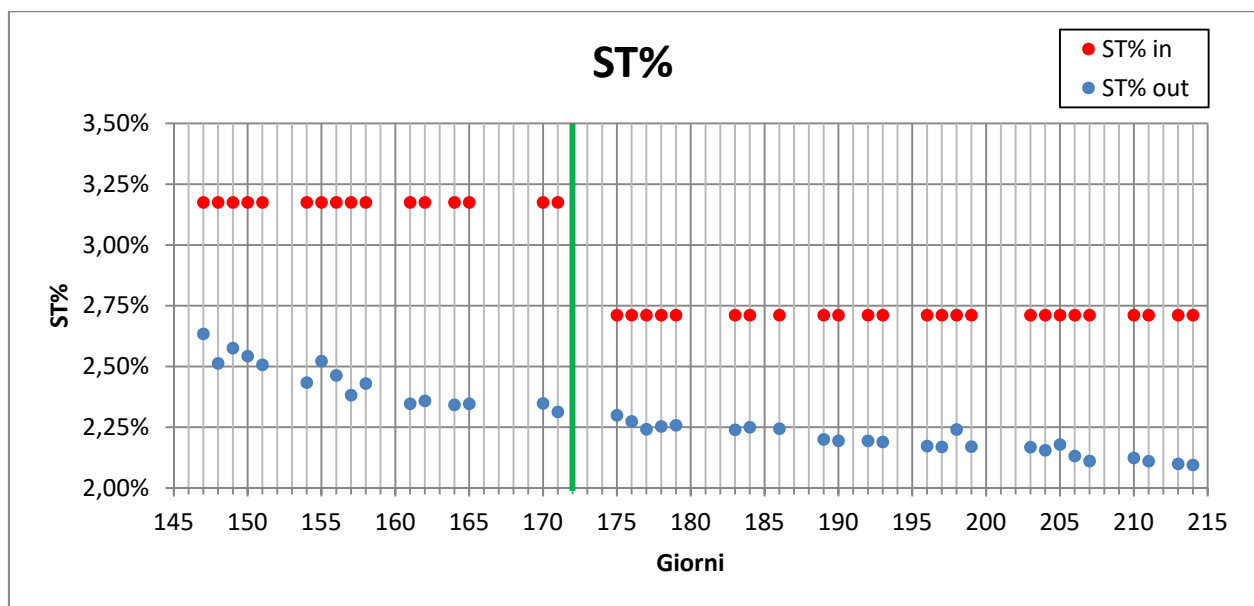


Figura 25: distribuzione del contenuto di solidi totali (ST) riferita al lisato.

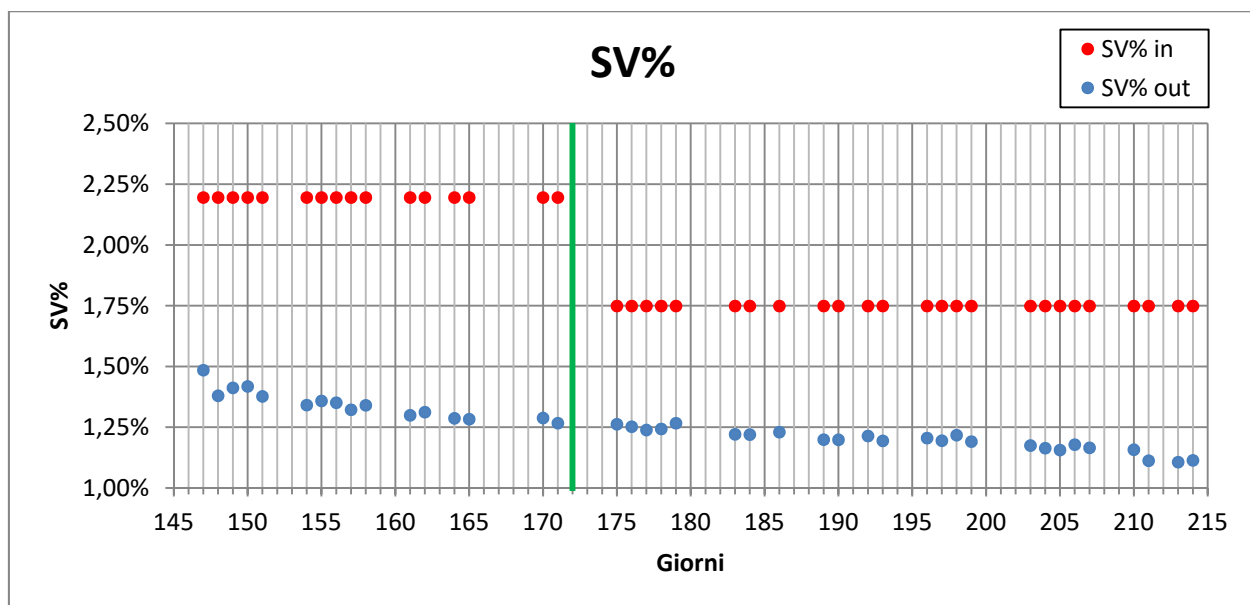


Figura 26: distribuzione del contenuto di solidi volatili (SV) riferita al lisato.

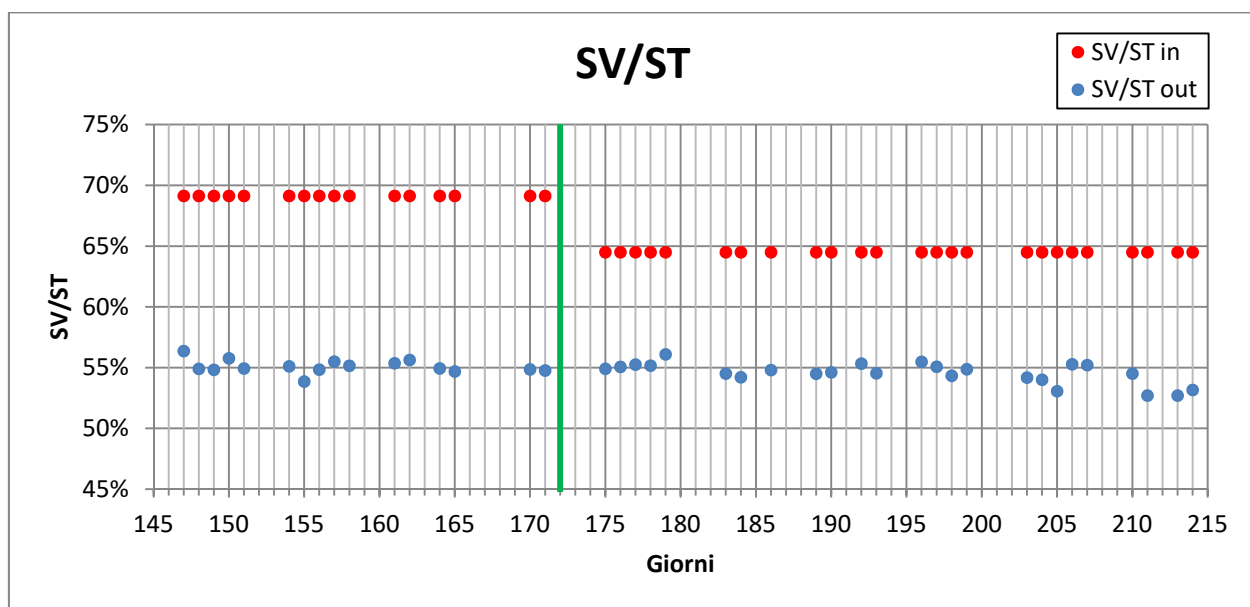


Figura 27: distribuzione del rapporto SV/ST riferita al lisato.

7.1 - Produzione specifica

Siccome il procedimento per il calcolo del SMP riferito al lisato è analogo a quello adottato per quanto riguarda il fango primario, per ciò che concerne i parametri considerati, le equazioni impiegate e i dettagli tecnici del procedimento si rimanda al capitolo 6.1. Lo stesso discorso è valido per i richiami teorici riferiti alla produzione specifica di metano e per le differenze a livello concettuale tra i due valori di SMP calcolati, ossia la produzione specifica di CH_4 giornaliera (SMP_g) e la produzione specifica di CH_4 giornaliera media cumulata (SMP_p).

La distribuzione relativa al SMP_g (figura 28) mostra valori compresi tra un minimo di circa $0,15 \text{ m}^3\text{CH}_4/\text{kgSV}$ e un massimo di $0,25 \text{ m}^3\text{CH}_4/\text{kgSV}$ ed è caratterizzata da un valore medio di $0,19 \text{ m}^3\text{CH}_4/\text{kgSV}$. Analizzando invece la distribuzione dei valori di SMP_p (figura 29) è possibile riscontrare un assestamento attorno al valore $0,20 \text{ m}^3\text{CH}_4/\text{kgSV}$, termine che si configura pertanto come rappresentativo della produzione specifica media di metano del lisato. Tale valore risulta più alto del rispettivo riferito al fango di supero TQ, il quale è di circa $0,12 \text{ m}^3\text{CH}_4/\text{kgSV}$ (SMAT); ciò è dovuto all'effetto del trattamento alcalino che, innalzando il grado di digeribilità del fango, ne aumenta il SMP, rendendo così più efficiente il processo di digestione anaerobica nei confronti di esso. Le discussioni in riferimento all'andamento della distribuzione del SMP_p del lisato sono le stesse affrontate nel capitolo relativo al calcolo del SMP_p del fango primario, dal momento che la grandezza a cui si fa riferimento è la medesima.

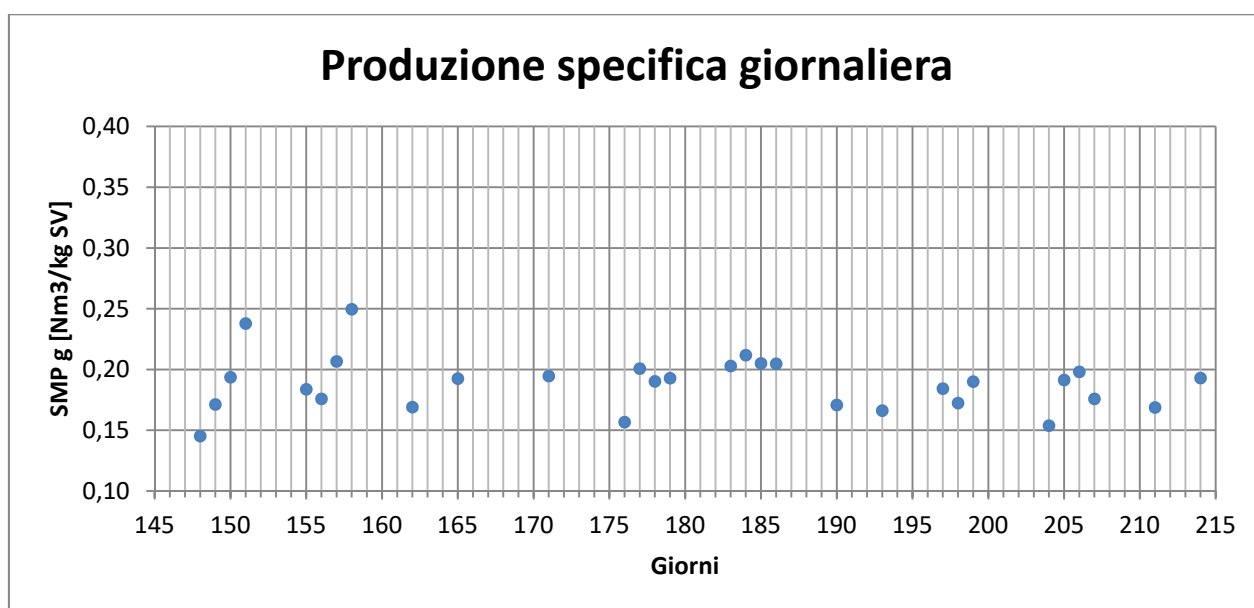


Figura 28: distribuzione della produzione specifica di CH_4 giornaliera (SMP_g) riferita al lisato.

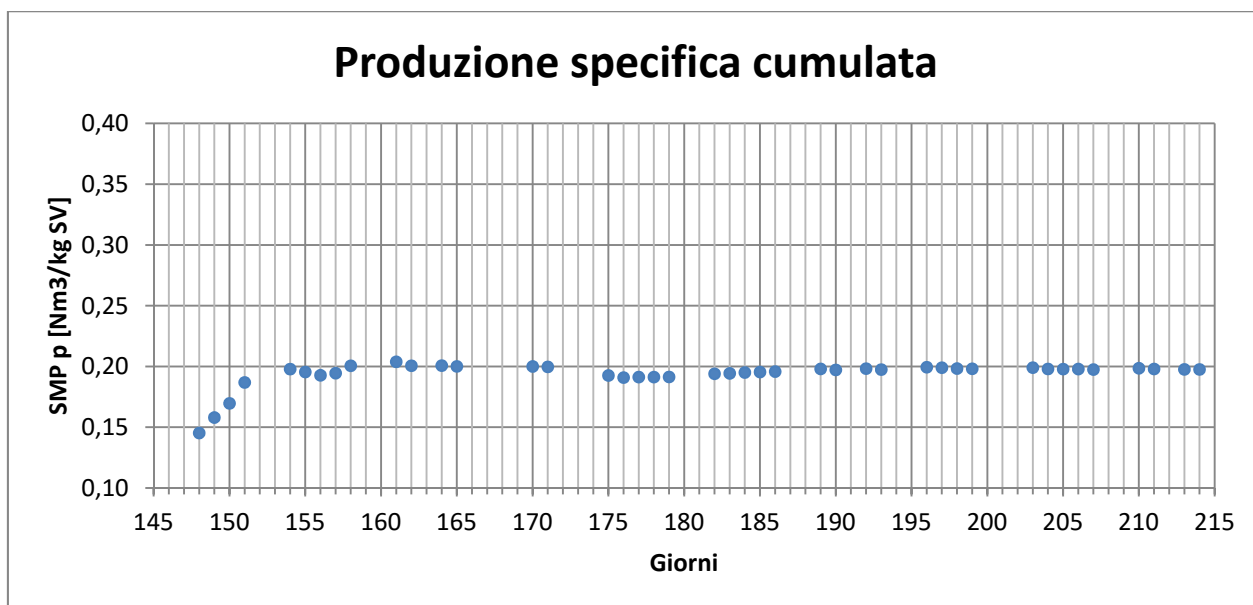


Figura 29: distribuzione della produzione specifica di CH_4 giornaliera media cumulata (SMP_p) riferita al lisato.

7.2 - Bilancio di massa

Il bilancio di massa eseguito sul digestore del lisato segue lo stesso procedimento e le stesse modalità di calcolo del rispettivo bilancio eseguito per il digestore del fango primario, per cui occorre fare riferimento al capitolo 6.2 per apprenderne i dettagli tecnici e la teoria su cui si basa il procedimento.

La distribuzione dell'errore percentuale cumulato ($E\%$) (figura 30) si assesta attorno ad un valore di $+9,4\%$, rientrando appena all'interno dell'intervallo di accettabilità di $\pm 10\%$, mentre la distribuzione del rapporto tra la produzione specifica sperimentale e quella teorica ($n\%$) (figura 31) raggiunge un andamento asintotico intorno ad un valore leggermente maggiore del 35% , data una produzione specifica teorica di $0,52 \text{ m}^3\text{CH}_4/\text{kgSV}$ (tabella 2).

La figura che mostra l'andamento di SV_{c-in} e SV_{c-out} nel tempo (figura 32) fornisce infine un riferimento circa la diminuzione progressiva del contenuto di SV presenti nel fango: la differenza di pendenza tra le due rispettive distribuzioni, calcolabile note le pendenze di queste ($m_{L-in} = 5,81$; $m_{L-out} = 3,45$) dall'equazione che descrive le distribuzioni stesse (equazione 23), è infatti considerabile un indicatore della riduzione dei solidi volatili. Tale valore infatti, essendo positivo, indica un aumento della differenza tra il contenuto di SV dell'alimento e quello del fango digerito nel tempo. Il consumo di SV sulla totalità della finestra temporale considerata è di $170,88 \text{ g}$, corrispondente quindi a una media giornaliera di circa $2,5 \text{ g}$.

$$Eq(23): (SV_{cin}): y = 5,81 \cdot x - 820,97$$

$$(SV_{cout}): y = 3,45 \cdot x - 491,82$$

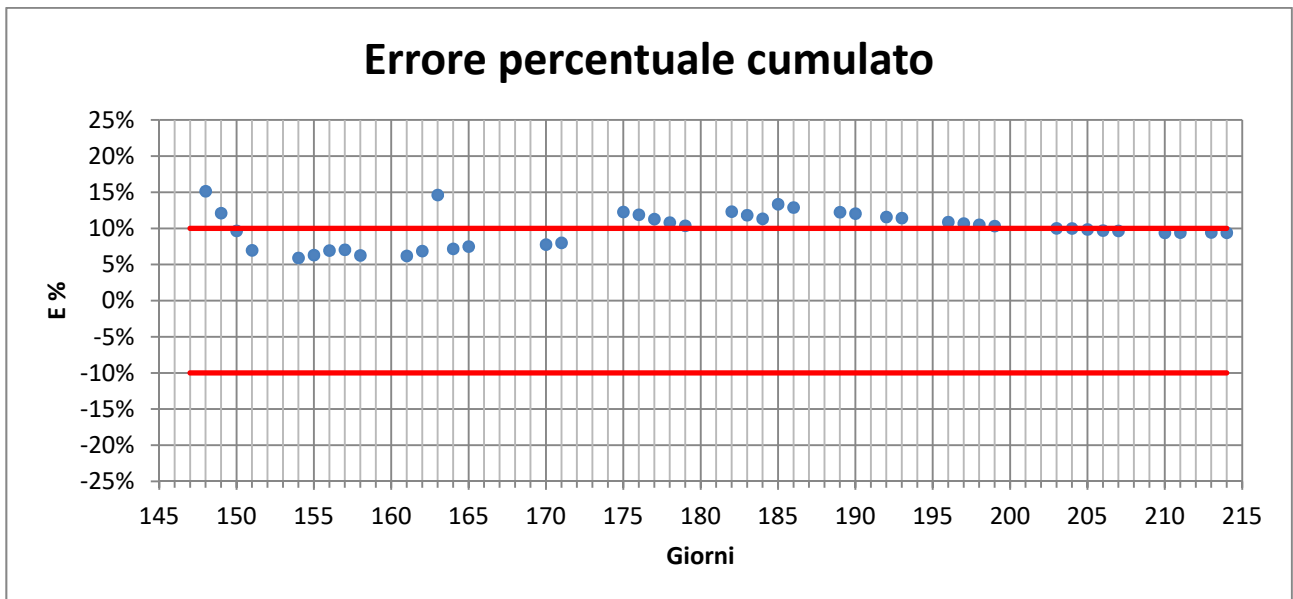


Figura 30: distribuzione dell'errore percentuale cumulato di conversione dei SV in biogas (E%) riferita al lisato.

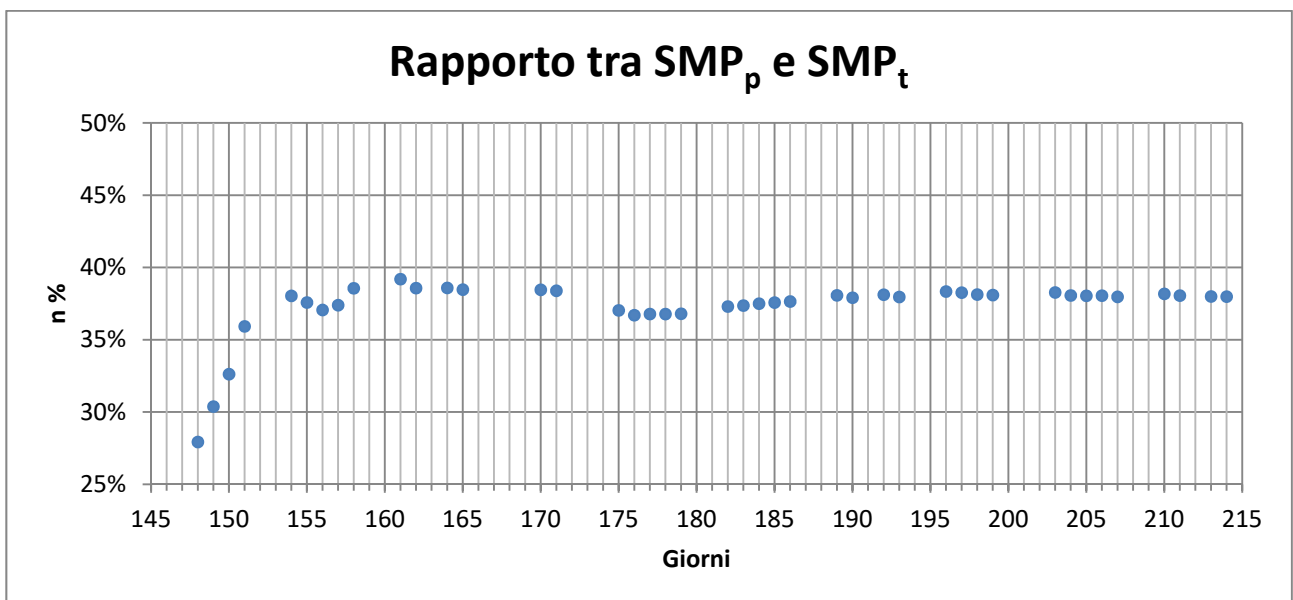


Figura 31: distribuzione del rapporto tra SMP_p e SMP_t (n%) riferita al lisato.

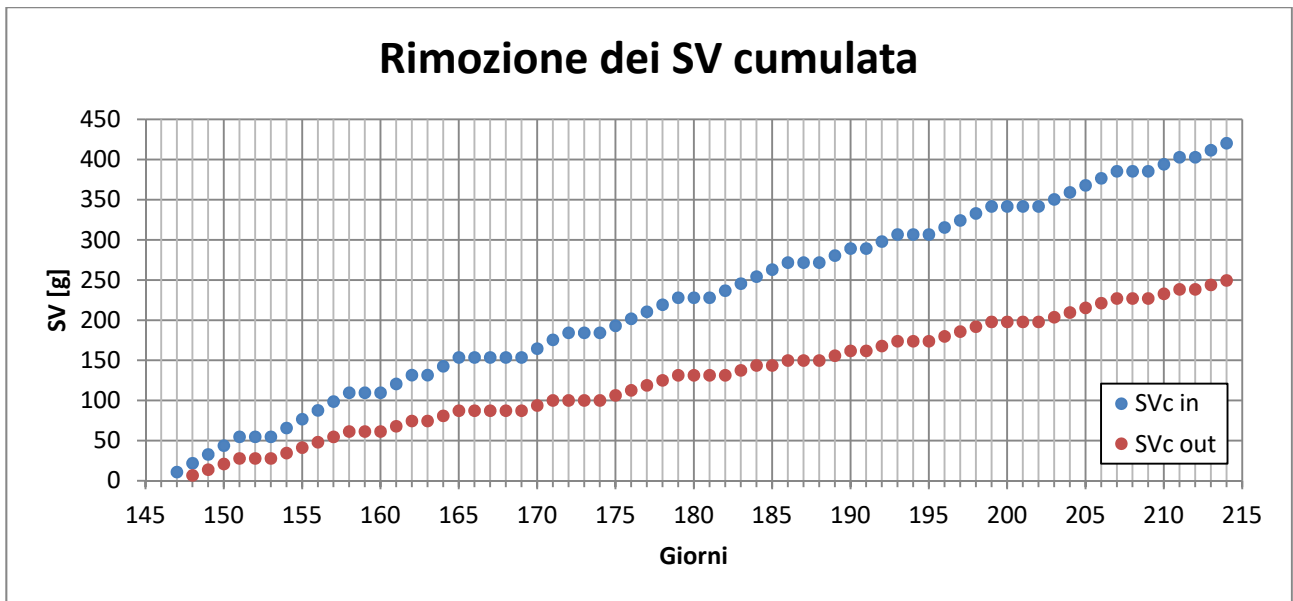


Figura 32: distribuzioni dei SV cumulati in ingresso (SV_{c-in}) e in uscita (SV_{c-out}) dal sistema riferite al lisato.

7.3 - Bilancio energetico

Il bilancio energetico eseguito sul reattore del lisato segue le medesime procedure impostate per lo stesso riferito al fango primario (si faccia quindi riferimento al capitolo 6.3 per i dettagli), tuttavia presenta una differenza per quanto riguarda il termine energetico in ingresso (E_{in}). Esso è infatti dato dalla somma di tre termini, in quanto oltre ai valori relativi all'energia necessaria per il riscaldamento dell'alimento (E_1) e all'energia consumata in termini di perdite di calore (E_2) è presente il termine riferito all'energia necessaria per trattare il fango prima che questo venga utilizzando come alimento (E_t). Il calcolo di tale valore viene sviluppato come somma di due termini: un primo termine (E_{1-t}) corrispondente al calore necessario per il riscaldamento del fango e un secondo termine (E_{2-t}) rappresentativo delle dissipazioni (equazione 24).

$$Eq(24): E_t = E_{1-t} + E_{2-t}$$

I termini E_{1-t} ed E_{2-t} vengono calcolati con equazioni rispettivamente simili alle formule per il calcolo E_1 ed E_2 , differenti però per quanto riguarda alcuni parametri in ingresso (equazione 25). In particolare, la variazione della temperatura è maggiore in quanto la temperatura alla quale il fango deve essere riscaldato non è più quella relativa alla digestione mesofila, bensì quella alla quale viene eseguito il trattamento termo-alcalino ($T_t = 90\text{ }^{\circ}\text{C}$). La temperatura di partenza è invece la

stessa considerata per il fango primario ($T_0 = 15\text{ }^{\circ}\text{C}$) e rimangono invariate anche la portata (Q), la densità ($\rho = 1\text{ kg/l}$) e il calore specifico ($c = 4186\text{ J/kg}\cdot\text{K}$) del fango. La percentuale di energia persa non varia rispetto alla digestione ($C_t = C_d = 0,1$), mentre il volume del reattore nel quale viene eseguito il trattamento termo-alcantino ($V = 20\text{ l}$) è differente rispetto a quello dei digestori, come già specificato nel capitolo 4.1.

$$Eq(25): E_{1_t} = V \cdot \rho \cdot c \cdot (T_t - T_0) \cdot \frac{Q}{V}$$

$$E_{2_t} = |E_{1_t}| \cdot C_t$$

Facendo riferimento all'energia necessaria per il riscaldamento del fango (E_1) (tabella 6) i valori riscontrati per il lisato sono negativi, in quanto esso non necessita di ulteriore calore per il raggiungimento della temperatura necessaria per la digestione, ma al contrario ne possiede in eccesso. Il lisato infatti presenta una temperatura di partenza molto più alta rispetto a quella relativa al fango primario ($T_0 = 15\text{ }^{\circ}\text{C}$), presa in considerazione nel bilancio precedente, la quale è anche maggiore rispetto alla temperatura necessaria per la digestione anaerobica. Ciò è dovuto al fatto che il lisato conserva il valore di temperatura ottenuto tramite il trattamento termo-alcantino ($T_0 = T_t = 90\text{ }^{\circ}\text{C}$), dal momento la digestione viene considerata come se avvenisse direttamente in coda a tale processo. Ne deriva un valore di $\Delta T < 0$ che porta appunto al calcolo di valori di E_1 negativi, i quali stanno quindi ad indicare che il calore posseduto dal fango prima della digestione non solo è sufficiente per far avvenire il processo, ma è addirittura in eccesso.

Tabella 6: valori relativi alla portata complessiva (l/68d), alla produzione di metano (NI/d) e ai termini energetici (MJ/d)

Q	E_1	E_2	E_t	E_{in}	V_n	CH ₄ %	E_{out}	ΔE	$\Delta E\%$
22 l/68d	-4,571 MJ/d	0,457 MJ/d	7,252 MJ/d	3,138 MJ/d	129,178 NI/d	63,1%	1,223 MJ/d	-1,915 MJ/d	38,97%

Analizzando i dati relativi alla produzione di energia (E_{out}) è possibile constatare un ricavo energetico complessivo pari a 1,223 MJ da cui deriva un guadagno energetico di -1,915 MJ che, essendo negativo, sarebbe concettualmente più corretto definire con il termine di perdita (come già accennato in precedenza). Quest'ultimo valore è il risultato del bilancio tra il ricavo citato prima e la spesa energetica complessiva, pari a 3,138 MJ. La distribuzione dell'energia percentuale recuperata ($\Delta E\%$) (figura 33) tende ad assestarsi attorno ad un valore di circa 40%, il quale viene considerato pertanto come il valore indice dell'efficienza media di recupero energetico della digestione del lisato.

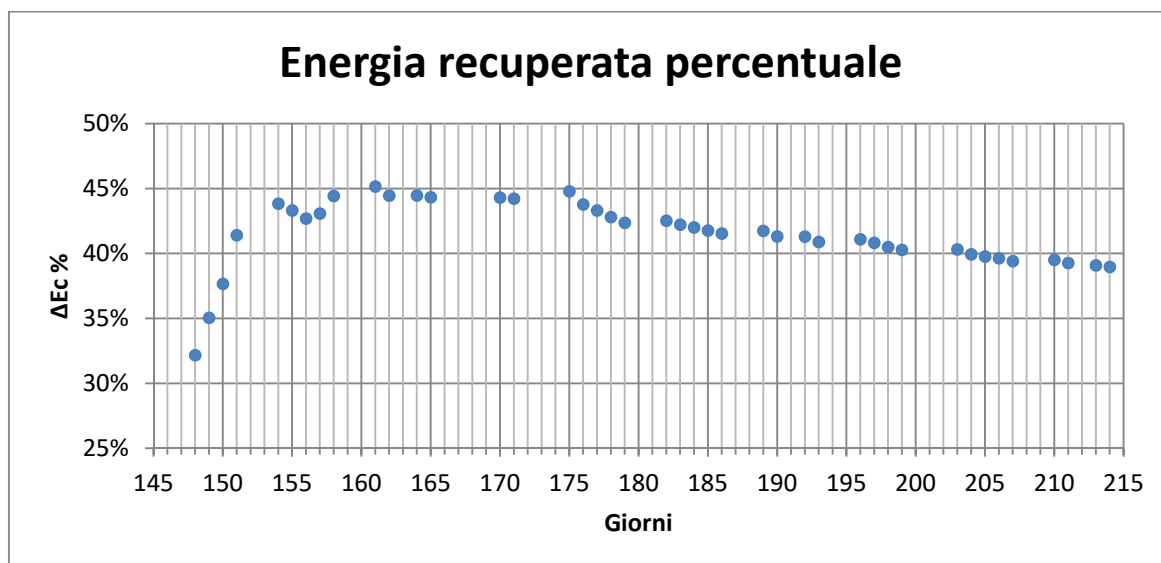


Figura 33: distribuzione dell'energia termica recuperata percentuale cumulata (ΔE_c %) riferita al lisato.

7.4 - Confronto dei risultati con altri studi

Facendo riferimento, tra gli studi sperimentali descritti nel capitolo 2, a quelli che sono stati applicati su un substrato identificabile come fango di supero, è possibile eseguire un confronto tra i risultati da essi ottenuti e quelli che sono invece stati ricavati in merito allo studio sperimentale sul quale è basata questa tesi. L'applicazione del trattamento termo-alcantino sul fango di supero TQ prelevato dall'impianto di trattamento delle acque reflue di Castiglione Torinese a seguito del pre-ispessimento, impostando una temperatura di 90 °C e una durata di 90 min, ha portato ad una leggera riduzione del contenuto di solidi totali (da 2,99% a 2,95%) e della percentuale volatile di essi (da 69,59% a 66,83%), nonché, in seguito alla digestione, ad un incremento del SMP del 40% (ossia da 0,12 m³CH₄/kgSV a 0,20 m³CH₄/kgSV) e a una percentuale di rimozione del SV del 35%. Il confronto con i risultati del primo studio sperimentale analizzato (Vlyssides & Karlis, 2004) mostra come i valori ottenuti con la sperimentazione riportata nella tesi siano più bassi, sia per quanto riguarda il SMP (inferiore del 28,6%) che il tasso di rimozione dei SV (inferiore del 23,9%). Lo stesso si può dire se si effettua il confronto con i risultati ottenuti dal secondo studio analizzato (Kim, et al., 2013), dove l'indice di rimozione dei SV risulta addirittura maggiore del 32%; nonché effettuando il paragone con quelli relativi al sesto caso descritto (Carrère, et al., 2012), per il quale il valore di SMP calcolato risulta maggiore del 65,6% rispetto a quello ottenuto nell'ambito della sperimentazione relativa a questa tesi. Un ulteriore confronto può essere effettuato con i risultati relativi ad uno studio sperimentale, effettuato su un fango di supero, avente in comune con lo studio

in questione la temperatura alla quale è stato applicato il pre-trattamento ($T = 90\text{ C}$): la durata di esso è stata impostata a 10 h e l'aumento dell'alcalinità è stato realizzato aggiungendo NaOH al substrato fino al raggiungimento di un valore di pH pari a 11 (Xu, et al., 2014). In questo caso il fango, caratterizzato da una concentrazione di solidi di 30,85 g/l (di cui 20,8 g/l volatili), a seguito della digestione ha raggiunto un valore di DR pari 42,3%, un SMP di circa $0,39\text{ m}^3\text{CH}_4/\text{kgSV}$ (con un incremento della produzione di biogas del 52,78%) e un tasso di rimozione dei SV equivalente a 46,2%. Dal confronto risulta pertanto, anche questa volta, uno scenario sfavorevole per quanto riguarda la sperimentazione legata alla tesi, in quanto è presente una differenza del 48,7% tra i valori del SMP e del 24,2% per quanto riguarda i valori dei SV rimossi, entrambe a vantaggio dello studio appena descritto.

Una precisazione importante che occorre fare è che le differenze emerse dal confronto dei diversi casi caratterizzati dall'esecuzione del trattamento termo-alcalino sulla medesima tipologia di substrato (il fango di supero) sono fortemente condizionate, oltre che dalle caratteristiche proprie del substrato (ad esempio quelle relative alla caratterizzazione dei solidi), dai parametri impostati in fase di definizione del trattamento, come la durata di esso, la temperatura e la quantità di reagente alcalino aggiunto. Ne deriva pertanto che, in condizioni di temperature più elevate e tempi di reazione più prolungati, i parametri risultanti dall'analisi del fango a seguito del pre-trattamento e della successiva digestione (in particolare DR, SMP e il tasso di rimozione dei SV) risultino mediamente più alti, indicando una maggiore efficienza del processo; nella maggior parte dei casi sperimentali analizzati infatti, lo scopo principale della sperimentazione consisteva nello studio delle condizioni tali da permettere il raggiungimento di efficienze di trattamento il più elevate possibile, a prescindere dai consumi energetici.

8 - Applicazione su larga scala

L'incremento dell'efficienza della digestione del fango di supero conseguente all'applicazione del trattamento termo-alcantino rappresenta un aspetto estremamente importante ai fini dell'utilizzo della digestione anaerobica negli impianti su larga scala, dal momento che l'alimento impiegato in essi è rappresentato da un mix di entrambi i fanghi di depurazione utilizzati come alimento nello studio sperimentale, pertanto il miglioramento della digeribilità di una delle due frazioni determina inevitabilmente un incremento dell'efficienza complessiva del processo. Inoltre, come sottolineato nel capitolo 7.3, il lisato in uscita dal trattamento termo-alcantino possiede del calore in eccesso rispetto a quello necessario per la digestione, pertanto la miscelazione di esso con il fango primario consente di sfruttare tale energia per il riscaldamento di quest'ultimo prima della digestione, in modo da diminuire la spesa energetica complessiva del processo.

Partendo dai dati ricavati dall'analisi svolta nei capitoli precedenti, è possibile simulare l'applicazione del trattamento-termo alcantino sul fango di supero su larga scala ed effettuare, tramite bilancio energetico, un confronto tra la situazione generale dell'impianto prima e dopo l'impiego di esso a monte della digestione, così da quantificare il miglioramento dell'efficienza in termini di energia recuperata. Tale confronto viene effettuato nello specifico tra quella che è la situazione corrente dell'impianto di trattamento delle acque reflue di Castiglione Torinese (TO, Italia) del gruppo SMAT, dal quale provengono i fanghi impiegati nello studio sperimentale (caso 1) (figura 34), e l'ipotetica situazione dello stesso nel caso in cui il fango di supero, prima di venire miscelato con il fango primario ed essere inviato a digestione, venga sottoposto a trattamento termo-alcantino (caso 2) (figura 35). La comparazione tra i due casi viene eseguita sottoforma di bilancio energetico su un singolo digestore il quale, come già anticipato nel capitolo 1, è caratterizzato da un volume di 12.000 m^3 , un coefficiente di riempimento di 0,8, un tempo di ritenzione medio di 17 d e una portata totale in ingresso di $23,5 \text{ m}^3/\text{h}$ (SMAT).

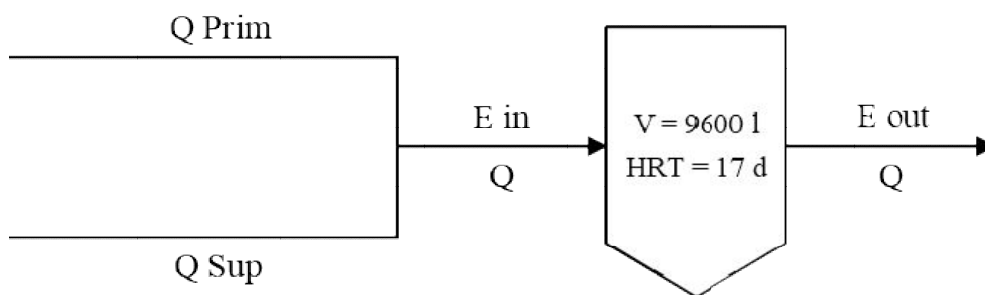


Figura 34: schema dell'impianto di digestione anaerobica nelle condizioni attuali (caso 1).

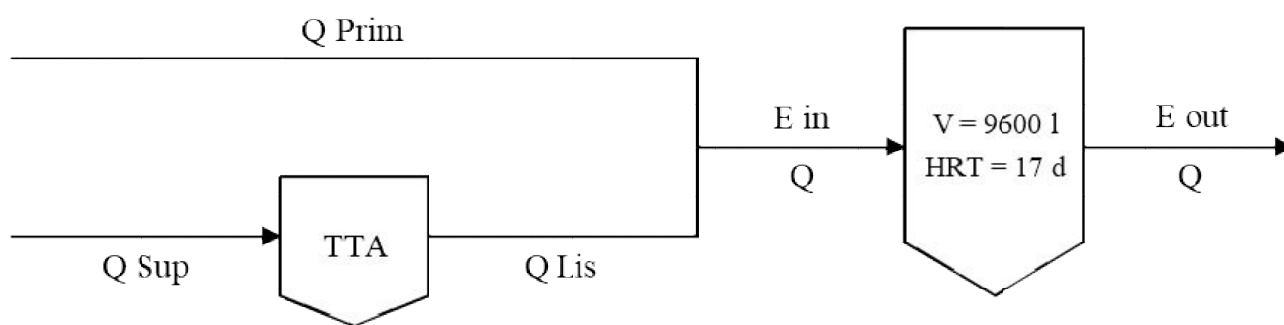


Figura 35: schema dell'impianto di digestione anaerobica con trattamento termo-alcantino a monte del digestore (caso 2).

Il fango in ingresso alla digestione anaerobica è formato da un mix di fango primario e fango di supero, in particolare da fango primario per il 65% e da fango di supero per il restante 35% in termini di ripartizione della sostanza secca (SMAT). Il bilancio energetico viene impostato esattamente allo stesso modo del rispettivo bilancio applicato ai singoli reattori utilizzati in laboratorio: i parametri di ingresso sono rappresentati dall'energia necessaria per il riscaldamento dell'alimento (E_1), dall'energia consumata in termini di perdite di calore (E_2) e, solamente nel caso specifico, dall'energia necessaria per trattare il fango prima che questo venga utilizzato come alimento (E_t); il parametro in uscita è invece dato dall'energia termica recuperata utilizzando il biogas prodotto come combustibile (E_{out}). Le temperature di processo sono esattamente le stesse già viste nel bilancio energetico dei reattori da laboratorio, sia per quanto riguarda la temperatura di partenza ($T_0 = 15 \text{ °C}$ nel caso del fango primario e del fango di supero non trattato, $T_0 = 90 \text{ °C}$ nel caso del lisato), sia la temperatura a cui avviene la digestione ($T_d = 38 \text{ °C}$) e quella relativa al trattamento termo-alcantino ($T_t = 90 \text{ °C}$). Essendo l'alimento un mix di due tipologie di fango le cui percentuali dipendono dal contenuto di sostanza secca, note la portata dell'alimento (Q) e la percentuale di solidi totali caratterizzante i fanghi (tabella 7) è possibile impostare un sistema (equazione 26) che permette di calcolare le portate delle frazioni di fango primario (Q_P) e di fango di supero (Q_S) (equazione 27).

Tabella 7: caratterizzazione dei solidi e SMP ($\text{m}^3\text{CH}_4/\text{kgSV}$) delle diverse tipologie di alimento

	SMP	ST%	SV%	SV/ST
Prim TQ	0,25	2,42%	1,76%	72,96%
Sup. TQ	0,12	2,99%	2,09%	69,59%
Lisato	0,20	2,95%	1,98%	66,83%

$$Eq(26): \begin{cases} ST\%_P \cdot Q_P = ST\%_{tot} \cdot Q \cdot P\% \\ ST\%_S \cdot Q_S = ST\%_{tot} \cdot Q \cdot S\% \\ Q = Q_P + Q_S \\ ST\%_{tot} = ST\%_P + ST\%_S \end{cases}$$

$$Eq(27): \begin{cases} Q_S = \left(\frac{ST\%_P}{ST\%_L + ST\%_P} \right) \cdot \left(\frac{S\%}{P\%} \right) \\ Q_P = Q - Q_S \end{cases}$$

$$P\% = 0,65$$

$$S\% = 0,35$$

Il calcolo dell'energia necessaria per il riscaldamento del fango (E_1) viene impostato come somma di due termini, uno relativo al fango primario e uno relativo al fango di supero (equazione 28); i parametri quali la densità del fango (ρ) e il calore specifico di esso (c) sono gli stessi utilizzati nei calcoli del bilancio energetico relativo ai singoli reattori (capitoli 6.3 e 7.3), ossia quelli propri dell'acqua ($\rho = 1 \text{ kg/l}$; $c = 4186 \text{ J/kg}\cdot\text{K}$).

$$Eq(28): E_1 = \rho \cdot c \cdot (Q_P \cdot (T_d - T_0) + Q_S \cdot (T_d - T_0))$$

T_0 = temperatura iniziale ($^{\circ}\text{C}$)

T_d = temperatura di digestione ($^{\circ}\text{C}$)

Identica rispetto ai bilanci precedenti rimane anche la modalità di calcolo delle perdite di energia (E_2) (equazione 19), mentre la definizione dell'energia necessaria per trattare il fango di supero mediante trattamento termo-alcalino (E_t), viene calcolata noti che siano la portata del fango di supero (Q_S) e la percentuale di energia persa per dissipazione ($C_t = 10\%$) (equazione 29).

$$Eq(29): E_t = (1 + C_t) \cdot (Q_S \cdot \rho \cdot c \cdot (T_t - T_0))$$

Sommando i tre termini energetici così calcolati si ottiene l'energia consumata totale (E_{in}), mentre l'energia termica recuperata dal biogas prodotto (E_{out}) viene determinata noti che siano il volume di metano prodotto giornalmente (V_m), il potere calorifico inferiore di esso (PCI) e il rendimento di conversione energetica ($\eta\%$) (equazione 30); questi ultimi due parametri sono sempre gli stessi impiegati per i calcoli relativi al bilancio energetico dei digestori da laboratorio (PCI = 35,88 MJ/m³; $\eta\% = 0,42$).

$$Eq(30): E_{out} = V_m \cdot PCI \cdot \eta\%$$

In questo caso, a differenza dei bilanci energetici eseguiti in precedenza appena citati, il volume di metano prodotto giornalmente non è subito noto, in quanto non si conoscono né la produzione giornaliera di biogas in questione, né la composizione di esso; per il calcolo di V_m (equazione 31) occorre infatti fare riferimento alla produzione specifica media di CH_4 relativa all'alimento e al contenuto di solidi volatili medio di quest'ultimo. Tali termini sono a noi noti per quanto riguarda i fanghi impiegati per lo studio sperimentale, in quanto ricavati dall'analisi e dall'elaborazione dei dati ottenuti dallo studio stesso (tabella 7).

$$Eq(31): V_m = SMP \cdot Q \cdot \rho \cdot SV\%$$

Noti a questo punto i dati relativi all'energia consumata totale (E_{in}) e all'energia prodotta (E_{out}) (tabella 8) è possibile calcolare il guadagno energetico (ΔE) (equazione 21) e l'energia percentuale recuperata ($\Delta E\%$) (equazione 22).

Tabella 8: valori relativi alle portate (m^3/d), alle produzioni di metano (Nm^3/d) e ai termini energetici (GJ/d)

	Q_s	Q_p	E_1	E_2	E_t	E_{in}	V_{m_s}	E_{out_s}	V_{m_p}	E_{out_p}	$E_{out_{s+p}}$	ΔE	$\Delta E\%$
	m^3/d	m^3/d	GJ/d	GJ/d	GJ/d	GJ/d	Nm^3/d	GJ/d	Nm^3/d	GJ/d	GJ/d	GJ/d	
Caso 1	136,02	428,69	54,37	5,44		59,81	341,13	5,14	1886,23	28,42	33,57	-26,24	56,12%
Caso 2	137,03	427,68	11,35	1,13	47,32	59,81	542,64	8,18	1881,77	28,36	36,53	-23,27	61,09%

Una volta effettuati tutti i calcoli relativi al bilancio si può finalmente eseguire un confronto in termini quantitativi tra la situazione attuale dell'impianto (caso 1) (figura 34), ossia la digestione dell'alimento senza che la frazione di esso costituita da fango di supero sia prima trattata tramite trattamento termo-alcalino, e la situazione dell'impianto simulante l'impiego di tale trattamento a monte della digestione (caso 2) (figura 35), dalla quale ci si aspetta prestazioni migliori in termini di produzioni di metano e di recupero energetico. Una prima analisi può essere fatta sul valore di E_1 , ossia l'energia necessaria per il riscaldamento dell'alimento: esso risulta parecchio maggiore per quanto riguarda il caso 1 (54,37 GJ) piuttosto che il caso 2 (11,35 GJ). Il motivo di ciò è già stato spiegato nel dettaglio nel capitolo 7.3 e fondamentalmente deriva dal fatto che la temperatura della frazione del lisato presente nell'alimento del caso 2 ($T_0 = 90\text{ }^\circ\text{C}$) è molto più alta sia rispetto alla temperatura della frazione del fango di supero dell'alimento del caso 1 ($T_0 = 15\text{ }^\circ\text{C}$), sia rispetto alla

temperatura alla quale avviene la digestione ($T_d = 38\text{ }^{\circ}\text{C}$), pertanto il termine dell'equazione (equazione 28) riferito al fango di supero risulta negativo e, sommato con il rispettivo termine riferito al fango primario, genera come risultato un valore di E_l per forza inferiore rispetto al caso 1.

La spesa energetica totale (E_{in}) risulta invece equivalente in entrambi i casi, ammontando a 59,81 GJ; ciò deriva dal fatto che l'energia in eccesso posseduta dal lisato a seguito del trattamento termo-alcalino è stata completamente recuperata e sfruttata per il riscaldamento della frazione del fango primario prima della digestione, comportando quindi un pareggio del bilancio termico per il caso 2. I ricavi energetici sono invece più elevati per quanto riguarda il caso 2: l'energia prodotta (E_{out}) ammonta infatti a 36,53 GJ, contro 33,57 GJ per il caso 1. Anche il guadagno (ΔE) è maggiore nel caso 2: esso risulta infatti pari a -23,27 GJ, mentre quello relativo al caso 1 è -26,24 GJ. Essendo tali valori negativi (come già osservato nel bilancio energetico riferito ai reattori da laboratorio) non è propriamente corretto parlare di guadagni, dal momento che in entrambi i casi il recupero energetico non è stato sufficiente a coprire l'intera spesa in termini di calore; tuttavia il termine relativo al caso 2, essendo minore in valore assoluto (e quindi considerato maggiore se ci si riferisce ad esso in termini di guadagno), indica un quantitativo di energia persa più basso rispetto al caso 1. Ciò porta a concludere che, nonostante l'equivalenza della spesa energetica, il ricavo più elevato del caso 2 ne abbia comportato una crescita del guadagno (ossia, per essere più precisi, una diminuzione delle perdite) complessivo rispetto al caso 1. Come già anticipato in precedenza, esiste una proporzionalità diretta tra la produzione energetica e il volume giornaliero di CH_4 prodotto, dal momento che è proprio il metano stesso a generare l'energia termica a seguito della combustione: osservando infatti i valori di V_m relativi al fango di supero ($V_m = 341,13\text{ Nm}^3/\text{d}$) e al lisato ($V_m = 542,64\text{ Nm}^3/\text{d}$) è possibile notare come il termine riferito a quest'ultimo appaia maggiore rispetto al primo, comportando quindi una portata di CH_4 maggiore per il caso 2 rispetto al caso 1.

Il confronto più importante tra i due casi è tuttavia quello effettuabile tra i valori dell'energia percentuale recuperata ($\Delta E\%$): mentre per il caso 1 si ha un recupero energetico del 56% circa, il valore del caso 2 si dimostra maggiore, ossia tendente al 61%. Il fatto che il secondo termine sia più alto rispetto al primo è prevedibile in quanto, come osservato in precedenza, il guadagno energetico del caso 2 risulta maggiore rispetto a quello relativo al caso 1. I valori, essendo i guadagni negativi in tutti e due i casi, sono entrambi al di sotto del 100%, tuttavia il confronto tra i due casi ci permette di affermare che l'applicazione del trattamento termo-alcalino sul fango di supero a priori rispetto alla digestione ha permesso di incrementare il recupero energetico complessivo di una percentuale pari a circa il 5%. Tale incremento è infatti dovuto all'aumento della produzione di metano (V_m) e, per diretta conseguenza, della produzione di calore (E_{out}), ossia quelli che sono identificabili come gli effetti principali del trattamento termo-alcalino sulla frazione di fango di

supero presente nell'alimento, il quale è fondamentalmente la causa di tutte le differenze tra il caso 1 e il caso 2 descritte in precedenza nel corso di questo capitolo.

9 - Opzioni di miglioramento

Il confronto tra le due casistiche analizzate nel capitolo precedente ha portato alla conclusione che l'applicazione del trattamento termo-alcantino sul fango di supero TQ, prima che questo venga miscelato con il fango primario per essere utilizzato come alimento per la digestione anaerobica, ne aumenta la produzione specifica di CH_4 , comportando pertanto un incremento della generazione di metano e quindi della produzione di energia, il che è traducibile con un incremento del 5% del recupero energetico rispetto alla situazione non contemplante il trattamento termo-alcantino. L'aumento dell'energia recuperata è quindi fondamentalmente correlato con l'incremento del valore del SMP, parametro che, come già descritto nei capitoli precedenti, mette in relazione la produzione di metano generata dalla digestione con il contenuto di solidi volatili dell'alimento impiegato per il processo stesso (equazione 7): mantenendo costante la produzione specifica di CH_4 e aumentando il contenuto di solidi volatili presenti nell'alimento si ha pertanto un aumento del volume di metano prodotto dalla digestione. Tale correlazione mette in evidenza come, anche una volta raggiunto un valore idealmente massimo di SMP, si possa comunque migliorare ulteriormente il processo di digestione anaerobica in termini di efficienza di recupero energetico, andando ad agire sul contenuto di SV. In realtà sarebbe anche possibile raggiungere valori di SMP più elevati andando semplicemente a modificare i parametri del trattamento termo-alcantino (aumentando la temperatura di reazione o la durata del processo), tuttavia, come già spiegato nel capitolo dedicato, un incremento delle prestazioni del trattamento comporterebbe un dispendio energetico eccessivo e sarebbe controproducente per quanto riguarda il bilancio energetico complessivo; per questo motivo il processo in questione deve mantenere i parametri che gli sono stati impostati, i quali consentono appunto di raggiungere un valore di SMP del lisato tale che l'energia spesa per il raggiungimento di esso sia il più possibile minore rispetto al calore generato dalla combustione del metano prodotto dal lisato. Per aumentare il contenuto di SV presenti nel fango di alimentazione occorre agire direttamente sul contenuto totale di solidi: incrementando il valore di ST infatti si ha un inevitabile aumento dei SV, dal momento che questi ultimi rappresentano una frazione dei primi, nota peraltro grazie al rapporto SV/ST.

L'aumento del tenore di ST del fango viene effettuato tramite il processo di pre-ispessimento, al quale sono sottoposti i fanghi in uscita dalla linea acque degli impianti di trattamento delle acque reflue prima di essere sottoposti a digestione (il pre-ispessimento è infatti la prima fase della linea

fanghi dell'impianto di trattamento). Nell'impianto SMAT di Castiglione Torinese i fanghi in uscita dalla linea acque, aventi un contenuto medio di ST di circa 1%, vengono ispessiti tramite sedimentazione in apposite vasche di decantazione, le quali separano dal fango una parte dell'acqua in esso contenuta, permettendo il raggiungimento di un contenuto medio di ST pari a circa 2,75% (SMAT). I fanghi così caratterizzati sono pertanto quelli inviati direttamente a digestione anaerobica (o al trattamento termo-alcantino, nel caso di applicazione di questo sul fango di supero), nonché quelli costituenti i campioni di fango TQ prelevati per lo studio sperimentale. Dal momento che nella situazione attuale, al netto della presenza del trattamento termo-alcantino, la fase di pre-ispessimento è già presente all'interno della linea fanghi, per incrementare il contenuto di solidi del fango in ingresso alla digestione anaerobica occorre che l'efficienza di tale prima fase venga migliorata, in modo che il contenuto di ST del fango uscente dal processo (e quindi entrante alla digestione) risulti maggiore. Ciò si traduce in un'azione diretta sul trattamento stesso, la quale consisterebbe nella sostituzione delle unità di decantazione presenti con sistemi caratterizzati da differenti metodi di ispessimento dei fanghi, e quindi da differenti valori di efficienza in termini di incremento del contenuto di solidi; esempi di sistemi di questo tipo sono rappresentati dagli ispessitori a centrifuga (THK) o dalle nastropresse (GBT). Gli ispessitori a centrifuga sono fondamentalmente delle centrifughe che permettono di separare dal fango una frazione di acqua, consentendo quindi di scartare quest'ultima e avere così un fango maggiormente concentrato in termini di tenore di secco; sono caratterizzati dal raggiungimento di un tenore medio di ST pari a circa il 4% (Gable, 2014). Le nastropresse sono invece delle sorte di telai caratterizzati dalla presenza di due teli coniugati attraverso i quali passa il fango da disidratare e viene pressato tramite appositi rulli con funzione di drenaggio, così da subire una riduzione del contenuto di acqua e un conseguente aumento del contenuto di secco; il tenore di ST raggiunto in questo caso si aggira mediamente attorno a 4,3% (Gable, 2014). Questi sistemi di trattamento possono rappresentare una valida alternativa, perlomeno in via teorica, rispetto al pre-ispessimento tramite vasca di decantazione, siccome per quanto riguarda entrambi i casi l'incremento medio del contenuto di solidi ($\Delta ST\%_d$) risulta maggiore se confrontato a quello relativo alla decantazione (2,75%), facilmente calcolabile dai valori noti del contenuto medio di ST a priori ($ST\%_0$) e a posteriori ($ST\%_f$) del processo (equazione 32).

$$Eq(32): \Delta ST\%_d = \frac{ST\%_f}{ST\%_0}$$

Per verificare l'aumento della produzione di metano, e quindi di conseguenza del recupero energetico, nel caso di sostituzione del sistema di decantazione attualmente presente con le alternative descritte, è stato impostato un bilancio energetico del processo di digestione anaerobica simulante la situazione in cui il contenuto di solidi dei fanghi di alimentazione è equivalente a quello che avrebbe nel caso i cui il trattamento di pre-ispessimento attuale fosse sostituito da THK o GBT. Tale bilancio è stato eseguito esattamente allo stesso modo di quello descritto nel capitolo precedente, avente lo scopo di confrontare la situazione dell'impianto a priori e a posteriori rispetto all'impiego del trattamento termo-alkalino per il fango di supero a monte della digestione; in tal modo è possibile eseguire un confronto rappresentativo tra la situazione ottimale tra le due precedentemente citate (ossia il secondo caso) e le due rispettive situazioni che vedono l'applicazione dei metodi THK e GBT, così da valutarne quantitativamente l'aumento di efficienza in termini di recupero energetico. I parametri considerati, le equazioni e i procedimenti utilizzati per i calcoli sono esattamente i medesimi (cambiano solamente i valori relativi al contenuto di SV dell'alimento); anche in questo caso infatti le due diverse frazioni di fango sono state trattate separatamente ed è stato impostato un riferimento diretto tra i fanghi impiegati per il carico dei digestori utilizzati in laboratorio e i fanghi alimentanti il digestore reale, esattamente come il bilancio eseguito nel capitolo precedente. Il calcolo del contenuto di SV medio dei fanghi costituenti l'alimento è stato eseguito a partire dal rispettivo tenore di ST medio, noto il parametro SV/ST dall'elaborazione dei dati raccolti tramite lo studio sperimentale. I valori del tenore di ST relativi all'impiego dei processi THK e GBT ($ST\%_f$) sono stati calcolati a partire dal contenuto di ST iniziale ($ST\%_0$), noti che siano il rispettivo tasso di incremento medio del contenuto di solidi dei due metodi ($\Delta ST\%_{THK}$ e $\Delta ST\%_{GBT}$) e lo stesso parametro riferito alla decantazione ($\Delta ST\%_d$) (equazione 33). Tramite quest'ultimo dato è infatti possibile ricavare il contenuto di solidi del fango a priori rispetto al pre-ispessimento (equazione 32), utilizzabile poi per il ricavo del rispettivo valore a posteriori del trattamento sostitutivo, noto il tasso di incremento di ST riferito ad esso.

$$Eq(33): ST\%_f = \frac{ST\%_0 \cdot \Delta ST\%_{THK}}{\Delta ST\%_d}$$

$$ST\%_f = \frac{ST\%_0 \cdot \Delta ST\%_{GBT}}{\Delta ST\%_d}$$

Confrontando i dati ricavati dai calcoli sono immediatamente note le differenze in termini di produzione energetica (E_{out}) e di recupero energetico percentuale ($\Delta E\%$): in entrambi i casi infatti

sia il THK che il GBT presentano valori più elevati rispetto al metodo tradizionale prevedente il pre-ispessimento tramite decantazione. La produzione energetica raggiunge infatti, per quanto riguarda rispettivamente i metodi THK e GBT, valori di 53,22 GJ e 57,21 GJ, i quali sono maggiori rispetto al valore di E_{out} relativo alla decantazione (36,53 GJ) ricavato con il bilancio impostato nel capitolo 8. Lo stesso discorso può essere fatto in riferimento a $\Delta E\%$: mentre nel precedente bilancio il recupero energetico risultava tendente al 61%, nel caso del pre-ispessimento tramite THK tale valore sale a 89% e nel caso di impiego del GBT supera addirittura il 95%. Il fatto che questi valori di E_{out} e $\Delta E\%$ siano così elevati è dovuto essenzialmente alla maggiore produzione di metano (V_m), derivante a sua volta dai più alti valori di $\Delta ST\%$ che caratterizzano i due metodi alternativi; si può infatti notare come tra i due diversi processi quello presentante valori di produzione e di recupero energetico più elevati sia il GBT, proprio in quanto il valore di $\Delta ST\%$ ad esso riferito (4,3%) è maggiore in confronto al rispettivo del THK (4%).

Come già sottolineato in precedenza, l'applicazione di uno di questi metodi per la fase di pre-ispessimento in sostituzione alle vasche di decantazione, pur costituendo un'alternativa molto valida in via teorica, in quanto consentirebbe un incremento notevole del guadagno energetico ottenibile dalla digestione anaerobica, non necessariamente può risultare applicabile in maniera conveniente all'impianto in questione (in riferimento sia all'impianto SMAT di Castiglione Torinese da noi considerato per lo studio, sia a qualsiasi altro impianto). Il bilancio appena eseguito tiene infatti conto della sola energia termica coinvolta nel tratto della linea fanghi che si estende dal pre-ispessimento alla digestione anaerobica, senza però considerare ad esempio il carico di energia elettrica necessario e, facendo riferimento al bilancio economico complessivo che ne deriva, i costi di gestione delle varie unità dell'impianto. Ciò porta a concludere che, nonostante il bilancio energetico limitato alla finestra impiantistica da noi considerata risulti positivo in termini di guadagno, non necessariamente una sostituzione di processo come quelle proposte possa invece portare risultati positivi per quanto riguarda il bilancio economico nel suo complesso (per la cui verifica occorrerebbe uno studio più approfondito in riferimento all'impianto di trattamento nel suo insieme). Oltretutto, l'applicazione di tali metodi all'interno di un bilancio economico solamente in considerazione al loro tasso di incremento del tenore di secco costituisce una valutazione puramente teorica: non è certo infatti che essi possano essere applicati in modo pratico al caso in questione, dal momento che non sono stati considerati un grande numero di parametri tecnici riferiti sia al fango da trattare (ad esempio portate e composizione) che alle caratteristiche proprie dell'impianto (disponibilità di spazio, disposizione delle varie unità dell'impianto, ...), i quali potrebbero pertanto costituire un fattore limitante per l'impiego reale di tali processi.

10 - Recupero del biometano

Il recupero del biometano è da considerarsi come una possibile alternativa alla cogenerazione nell'impiego del metano prodotto dalla digestione anaerobica. Tale soluzione viene presa in considerazione a seguito dell'emanazione del Decreto Biometano (DM. 02/03/2018), entrato in vigore in data 20/03/2018 con lo scopo di incentivare l'utilizzo del biometano avanzato come carburante nel settore dei trasporti al fine di rendere possibile il raggiungimento delle quote d'obbligo fissate dall'Unione Europea per il 2020 sull'utilizzo dei biocarburanti (Dir. 2009/29/CE). Sono definiti biocarburanti i combustibili aventi origine da materie prime rinnovabili, sulla base delle quali il carburante che ne deriva viene definito avanzato o meno, in accordo con quanto indicato nell'allegato 3 (parte A e B) del DM. 02/03/2018, il quale riprende quanto descritto nel decreto riguardante l'aggiornamento delle condizioni, dei criteri e delle modalità di attuazione dell'obbligo di immissione in consumo dei biocarburanti (DM. 10/10/2014). Facendo riferimento in particolare al biometano, esso consiste nel metano derivante dalla purificazione del biogas generato a partire da materie prime rinnovabili. La differenza fondamentale tra i biocarburanti definiti avanzati e quelli non considerati tali risiede nel fatto che questi ultimi, a differenza dei primi, richiedono l'impiego di terreni per la loro produzione, presupponendo pertanto un aumento dell'uso del suolo in parallelo alla riduzione delle emissioni di gas serra; per questo motivo il Decreto Biometano ha lo scopo di incentivare maggiormente l'impiego dei biocarburanti avanzati, i quali sono maggiormente ecosostenibili rispetto a quelli non avanzati. Il sistema di incentivazione dei biocarburanti viene gestito mediante il rilascio di Certificati di Immissione in Consumo (CIC), assegnati ai produttori che decidono di recuperare tale combustibile al fine di consegnarlo al Gestore dei Servizi Energetici (GSE), secondo le modalità descritte nel DM. 02/03/2018. In particolare, il valore di un CIC è fissato a 375 € (DM. 02/03/2018, Art. 6, c. 1b) e la quantità di CIC rilasciati dipende dalla tipologia di carburante: per i biocarburanti non avanzati viene rilasciato 1 CIC ogni 10 Gcal producibili, mentre per i biocarburanti avanzati si applica il cosiddetto double counting, ossia il rilascio di 1 CIC corrisponde alla produzione teorica di 5 Gcal (DM. 02/03/2018, Art. 5, c. 5). Il calcolo della produzione energetica teorica dei biocarburanti, utile alla determinazione della quantità di CIC da rilasciare, viene determinato in accordo con le specifiche indicate nell'allegato 1 del DM. 10/10/2014; inoltre occorre sottolineare che gli incentivi non vengono necessariamente applicati sulla totalità del carburante prodotto, ma solamente su una percentuale di esso, in dipendenza dalla tipologia di impianto e dalle materie prime impiegate per la produzione del combustibile, in accordo con l'allegato 2 del DM. 02/03/2018. Il rilascio degli incentivi ai produttori ha una durata di 10 anni dall'inizio del ritiro del biocarburante (DM. 02/03/2018, Art. 6, c. 7) e viene attuato in fase di acquisto di esso da parte di GSE: il ritiro del

combustibile viene effettuato ad un prezzo pari al prezzo medio mensile del mese di cessione registrato sul mercato a pronti del gas naturale (MPGAS) ridotto del 5% (DM. 02/03/2018, Art. 6, c. 1a), al quale occorre aggiungere il prezzo relativo al numero di CIC rilasciati (Art. 6, c. 1b); il prezzo medio mensile aggiornato è disponibile sul sito del Gestore dei Mercati Energetici (GME).

Facendo riferimento al caso specifico trattato in questa tesi, essendo il biogas prodotto a partire dai fanghi di depurazione come materia prima, il metano che deriva dalla purificazione di esso viene considerato un biocarburante avanzato (DM. 02/03/2018, All. 3, Parte A) e ha pertanto diritto all'applicazione degli incentivi con la formula del double counting sul 100% della quantità prodotta (DM. 02/03/2018, All. 2). Definito ciò, nota dai calcoli effettuati in precedenza la produzione giornaliera di biogas (V_m), è possibile ricavare il guadagno derivante nel caso in cui venga presa in considerazione l'opzione del recupero del biometano in alternativa alla cogenerazione e all'impiego di esso per il parziale autosostentamento energetico dell'impianto. A partire dal volume di metano prodotto è innanzitutto possibile ricavare immediatamente la produzione energetica teorica (E) in accordo con quanto definito dall'allegato 1 del DM. 10/10/2014 (equazione 34), noto che sia il PCI del metano ($PCI = 50 \text{ MJ/kg} = 35,88 \text{ MJ/m}^3$).

$$Eq(34): E = V_m \cdot PCI$$

Tale parametro permette di calcolare il valore di mercato del metano prodotto (G_m), noto il prezzo medio mensile del gas naturale (p) dal sito del GME (equazione 35).

$$Eq(35): G_m = E \cdot p$$

Siccome il prezzo medio mensile è variabile di mese in mese in dipendenza dalle dinamiche del mercato energetico, il valore preso in considerazione per i calcoli deriva dalla media dei termini riferiti agli ultimi 8 mesi ($p = 6,59 \text{ €/GJ}$), ossia dal 02/2018 al 09/2018; esso non può pertanto configurarsi come un indicatore assoluto del prezzo medio del gas naturale in riferimento ad una previsione di calcolo dei guadagni per un periodo temporale diverso da quello al quale è riferito, tuttavia è stato scelto tale valore in quanto considerato il più rappresentativo tra quelli disponibili per poter effettuare una valutazione che possa avvicinarsi il più possibile alla situazione di mercato del periodo attuale. Sommando il guadagno giornaliero dovuto agli incentivi (G_i) al guadagno giornaliero dovuto al valore di mercato (G_m) al netto del tasso di riduzione descritto nel DM.

02/03/2018, Art. 6, c. 1a ($r = 5\%$) si ottiene il guadagno giornaliero complessivo derivante dalla cessione del metano ai fini del recupero dei biocarburanti (G_{totd}) (equazione 36).

$$Eq(36): G_{totd} = G_m \cdot (1 - r) + G_i$$

Il guadagno dovuto agli incentivi viene calcolato a partire dal numero di CIC giornalieri corrispondenti alla produzione di CH_4 in questione (N_{CIC}) e dal valore fissato di ogni CIC ($c = 375$ €), noto, come detto in precedenza, dal DM. 02/03/2018, Art. 6, c. 1b (equazione 37).

$$Eq(37): G_i = N_{CIC} \cdot c$$

Per il calcolo di N_{CIC} occorre fare riferimento alla frazione di energia teorica prodotta avente diritto all'applicazione degli incentivi ($p = 100\%$, in accordo con il DM. 02/03/2018, All. 2) e alla quantità di CIC corrispondenti all'unità di energia (n), nota dal fatto che per il caso in questione il rilascio degli incentivi prevede 1 CIC ogni 5 Gcal (equazione 38).

$$Eq(38): N_{CIC} = n \cdot (E \cdot p)$$

$$n = 0,0478$$

Infine, nota la durata del diritto agli incentivi ($t = 10$ y) è possibile ricavare, a partire dal guadagno giornaliero complessivo, il guadagno totale del corso dell'intero periodo di incentivazione (G_{tot10y}) (equazione 39).

$$Eq(39): G_{tot10y} = G_{totd} \cdot (365 \cdot t)$$

Lo svolgimento dei calcoli mostra come, a partire da una produzione giornaliera di metano di $2424,41 \text{ m}^3$, si possa ottenere un guadagno giornaliero complessivo di 2104,25 €, di cui circa il 74% è garantito dagli incentivi ($G_i = 1559,29$ €) consistenti in un rilascio giornaliero di 4,16 CIC, mentre la vendita del gas secondo il prezzo di mercato (tenendo conto della riduzione del 5%) comprende solamente il 26% circa del guadagno totale. Ne deriva pertanto un guadagno complessivo nell'arco

di 10 anni pari a circa 7,7 milioni di €. Nel caso in cui il recupero del biometano sia applicato a fronte della sostituzione del trattamento di pre-ispessimento del fango tramite decantazione con i metodi alternativi discussi nel capitolo precedente (THK e GBT), il guadagno che ne deriva risulterebbe maggiore, dal momento che la produzione stessa di metano sarebbe più elevata. Facendo riferimento al THK infatti, essendo la produzione giornaliera complessiva di CH₄ pari a 3531,78 m³, il guadagno complessivo giornaliero ammonterebbe a 3065,38 €, ossia il 45,7% in più rispetto alla condizione di partenza, generando un guadagno pari a quasi 11,2 milioni di € in 10 anni. Ancora più elevati sarebbero i valori relativi al GBT: a fronte di un volume di metano giornaliero di 3796,67 m³ infatti il guadagno raggiungerebbe i 3295,29 € al giorno (il 56,6% in più rispetto al caso del pre-ispessimento tramite decantazione), arrivando a circa 12,0 milioni di € nel corso dei 10 anni per i quali sono garantiti gli incentivi.

Le osservazioni in merito ai risultati dei calcoli portano a sottolineare come l'alternativa del recupero del biometano alla cogenerazione sia da prendere in considerazione in quanto non solo contribuisce ad incentivare l'utilizzo dei biocarburanti nel settore dei trasporti, ma si configura anche come una fonte non trascurabile di guadagno in termini economici per il produttore stesso del combustibile. Tuttavia risulta difficile effettuare un bilancio economico sulle due modalità di impiego del metano discusse e stabilire in modo corretto quale possa risultare effettivamente più conveniente sulla base dei dati a disposizione, dal momento che occorrerebbe conoscere dettagliatamente i costi totali dell'energia in ingresso e in uscita dall'impianto, nonché effettuare una stima sui risparmi in termini di costi energetici dovuti all'impiego del biogas per l'autosostentamento del processo. I dati circa i costi dell'energia totale partecipante al bilancio energetico dell'impianto nel suo complesso non sono noti, in quanto la determinazione di essi comporterebbe la conoscenza di ogni singola fonte di consumo energetico presente nell'impianto, nonché delle varie fonti di provenienza dell'energia impiegata e delle dinamiche relative al mercato dell'energia elettrica in tempo reale, fattori delle cui specifiche non si è in possesso.

11 - Conclusione

Lo studio sperimentale svolto in questa tesi ha dimostrato come l'applicazione di un pre-trattamento termo-alcalino sul fango di supero in uscita dall'impianto di trattamento delle acque reflue di Castiglione Torinese abbia contribuito all'incremento della digeribilità del fango e al conseguente aumento dell'efficienza in termini di recupero energetico della digestione anaerobica su larga scala di un mix di fanghi costituito da fango primario (per il 65% di contenuto di ST) e fango di supero (per il restante 35%). L'applicazione del pre-trattamento ad una temperatura di 90 °C con un dosaggio di NaOH del 4% rispetto al secco (con una durata di 1,5 h) ha infatti generato un aumento della produzione specifica media di CH₄ del fango di supero da 0,12 m³CH₄/kgSV a 0,20 m³CH₄/kgSV. L'elaborazione dei dati ricavati tramite le misurazioni del biogas e dei solidi presenti nel digestato a seguito della digestione anaerobica (alla temperatura di 38 °C) del lisato ha permesso di calcolare un rapporto tra SMP sperimentale e SMP teorico pari al 35% e una rimozione giornaliera media di SV di 2,5 g/d, mentre l'energia recuperata tramite la combustione del metano prodotto dal processo ammonta a 40%. Per quanto riguarda invece l'elaborazione dei dati ottenuti a seguito della digestione del fango primario alla medesima temperatura, la produzione specifica media sperimentale di CH₄ ammonta a 0,25 m³CH₄/kgSV e il rapporto tra questa e la rispettiva teorica è del 40%; ne deriva una rimozione media dei SV pari a 2,7 g/d e un recupero energetico del 43%. Il confronto tra la digestione su larga scala del mix delle due tipologie di fango analizzate, nel caso dell'assenza del pre-trattamento del fango di supero a monte del processo e nel caso della presenza di esso, ha dimostrato come nel secondo caso l'efficienza di recupero energetico aumenti del 5% rispetto al primo, passando dal 56% circa al 61%, grazie anche al fatto che il calore in eccesso posseduto dal lisato a seguito del trattamento termo-alcalino venga sfruttato, tramite la miscelazione delle due tipologie di fango, per il riscaldamento del fango primario prima della digestione, così che l'energia in ingresso necessaria per il processo sia minore. Un ulteriore aumento dell'efficienza di recupero energetico può essere raggiunto sostituendo il processo di decantazione per il pre-ispessimento dei fanghi a monte della digestione (il quale permette di raggiungere un tenore di secco medio del 2,75%) con un sistema caratterizzato da una maggiore efficienza, come un ispessitore a centrifuga (THK) o una nastropressa (GBT). Il primo, caratterizzato dal raggiungimento di un tenore di secco del 4%, comporterebbe una crescita della percentuale di energia recuperata dal 61% al 89%, mentre il secondo, per il quale il tenore di secco può arrivare al 4,3%, porterebbe al raggiungimento di una percentuale di recupero energetico del 95%. Infine è da sottolineare come una valida alternativa all'impiego del metano prodotto dalla digestione per la cogenerazione e l'autosostentamento energetico del processo possa essere il recupero del biometano, il quale dà diritto all'ottenimento di incentivi in accordo con il DM.

02/03/2018. La consegna al Gestore dei Servizi Energetici del metano prodotto comporterebbe un guadagno giornaliero totale (prezzo di mercato + incentivi) pari a 2104,25 €, il quale aumenterebbe a 3065,38 € o 3295,29 € nel caso di impiego rispettivamente dei sistemi di pre-ispessimento THK o GBT al posto della decantazione.

12 - Appendice

12.1 - Impostazione del trattamento termo-alcantino

Il procedimento per il trattamento termo-alcantino consiste nel carico del reattore con il fango di supero TQ e nell'aggiunta della dosaggio di NaOH corrispondente (secondo quanto descritto nel capitolo dedicato), alla quale fase segue la chiusura ermetica del reattore e l'avvio del meccanismo di miscelazione continua (pressoché strutturato analogamente rispetto a quello dei digestori) e della resistenza elettrica per il riscaldamento dell'acqua. Durante il processo, a seguito di una prima fase immediatamente successiva all'avvio, in cui la temperatura aumenta dal valore iniziale (temperatura ambientale) al valore desiderato (90 °C), è opportuno monitorare il valore della tensione generata dalla resistenza, disattivando e riattivando la resistenza in caso di necessità, dal momento che un aumento eccessivo della tensione genererebbe un incremento troppo elevato della temperatura, portando ad ottenere risultati non pertinenti con la sperimentazione. Lo spegnimento della resistenza comporta infatti una diminuzione della tensione e quindi una progressiva riduzione della temperatura, dal momento che i due valori sono tra di loro correlati; pertanto, siccome il reattore non è dotato di un sistema di controllo e mantenimento automatico della temperatura (presente invece nei digestori), è importante gestire la resistenza elettrica durante la totalità del processo facendo in modo di mantenere la condizione termica del reattore in un intorno accettabile al valore di 90° C. Ne deriva pertanto che la temperatura di processo non è propriamente costante a 90° C, ma oscilla intorno a tale valore, tuttavia viene considerata come fosse costante poiché le oscillazioni sono mantenute al minimo. Al termine del tempo stabilito per il processo (1,5 h) la resistenza viene disattivata e il meccanismo di miscelazione viene arrestato, quindi il reattore viene aperto e il fango contenuto in esso, divenuto lisato, viene estratto e inserito all'interno degli appositi fusti, pronto per essere impiegato come alimento per il relativo digestore.

12.2 - Procedimento di carico e scarico dei digestori

Lo scarico viene eseguito, tramite il rubinetto posto al di sotto del digestore, con una portata di 0,5 l/d che deve essere il più possibile precisa, così da evitare che ci siano differenze tra il volume scaricato e il volume caricato, e di conseguenza variazioni nel volume di fango all'interno del reattore, e quindi nel tempo di ritenzione. Pertanto ci si serve di una bilancia per pesare la quantità di fango estratta (ipotizzando la densità del fango approssimabile a quella dell'acqua, ossia 1000 g/l) e, se questa risulta essere in eccesso (ossia maggiore di 0,5 kg), la quantità eccedente viene semplicemente reimpressa nel reattore. Come lo scarico, per lo stesso motivo anche il carico deve essere eseguito con un valore preciso di portata, pertanto ci si serve allo stesso modo della bilancia anche per questa fase. L'alimento utilizzato per il carico del digestore viene prelevato dagli appositi fusti conservati nella cella frigorifera i quali, prima di venire aperti per il prelievo del fango, devono essere agitati, in quanto non essendo il fusto miscelato, il fango tende a depositarsi sul fondo mentre questo si trova fermo nella cella frigorifera; versando il contenuto del fusto non preventivamente agitato all'interno della caraffa utilizzata per l'iniezione dell'alimento nel reattore, si rischierebbe infatti di avere un alimento con un contenuto di acqua eccessivo e di conseguenza con proprietà fisiche e chimiche alterate. Durante questa fase, in cui i fusti contenenti l'alimento si trovano fuori dalla cella frigorifera, occorre assicurarsi che il fango contenuto in essi non rimanga eccessivamente a contatto diretto con l'atmosfera e la sua temperatura non si innalzi troppo, altrimenti ne deriva anche in questo caso un'alterazione dell'attività batterica e delle proprietà chimiche. Per quanto riguarda il ricircolo invece vengono scaricati 0,5 l di fango tramite l'apertura del rubinetto posto al di sotto del reattore, i quali, raccolti all'interno di una caraffa, vengono poi reimpressi nel digestore attraverso l'apertura del rubinetto posto al di sopra di esso, servendosi di un imbuto per fare in modo che la totalità del fango entri agevolmente. Durante l'apertura dei rubinetti presenti sul reattore, sia durante il ricircolo che il carico e lo scarico, è importante evitare il più possibile l'ingresso di aria all'interno del reattore, in quanto la presenza di O_2 , come spiegato nel capitolo introduttivo, tende a inibire il processo di digestione anaerobica; pertanto occorre prendere una serie di semplici precauzioni, quali ad esempio mantenere i rubinetti aperti il meno possibile e evitare di aprirli completamente, così da minimizzare l'ingresso di bolle d'aria dovute alla turbolenza del flusso.

12.3 - Procedimento di misurazione del biogas

Le Tedlar bag sono collegate al reattore tramite tubicini in PVC che vanno a collegarsi ad appositi ugelli che consentono la comunicazione dell'interno del reattore con l'esterno. Tali tubicini sono fondamentalmente divisi in due sezioni tramite una valvola che permette il passaggio del flusso di gas quando è aperta, mentre lo blocca in caso di chiusura. Normalmente tale valvola viene lasciata aperta per permettere il flusso del biogas e l'accumulo di esso nel sacchetto, tuttavia è necessario chiuderla nel caso in cui occorra scollegare la Tedlar bag dal reattore, così da evitare di mettere in comunicazione l'interno del reattore con l'atmosfera, con conseguente fuoriuscita di biogas e ingresso di aria nel digestore. Il punto in cui avviene lo scollegamento è infatti situato nella parte terminale della sezione del tubicino a valle della valvola rispetto al flusso (e quindi non nei pressi dell'ugello) e consiste in un incastro a tenuta stagna che collega il tubicino ad una sorta di cannuccia comunicante, tramite una valvola più piccola, con l'interno del sacchetto. In caso di scollegamento è inoltre opportuno e fondamentale isolare il sacchetto stesso, chiudendo altresì la valvola più piccola posta su di esso nel punto di comunicazione con la cannuccia, impedendo quindi la comunicazione tra il sacchetto e l'esterno, che provocherebbe la perdita del biogas raccolto. Quando la Tedlar bag viene invece ricollegata al reattore bisogna riaprire entrambe le valvole, riconsentendo la circolazione del flusso di gas. Le Tedlar bag non hanno aria al proprio interno quando vengono collegate al reattore, pertanto il biogas prodotto del reattore tende a fluire naturalmente all'interno di esse, in quanto si trasferisce da una zona con pressione maggiore rispetto alla pressione atmosferica (la camera interna del digestore) verso una zona con pressione minore rispetto alla pressione atmosferica (il sacchetto). Oltre allo scollegamento, un altro caso in cui sarebbe necessario chiudere le valvole sopracitate è quando il relativo sacchetto, il tubicino o le valvole stesse risultino danneggiate o malfunzionanti, al fine di evitare eventuali perdite di gas o infiltrazioni di aria: in tal caso la chiusura del collegamento tra il reattore e il sacchetto implica l'impossibilità di accumulo di biogas all'interno di quest'ultimo, tuttavia la presenza di una seconda Tedlar bag collegata al digestore permette di continuare la raccolta del gas senza problemi. Per poter effettuare la misurazione della qualità del biogas occorre semplicemente scollegare la Tedlar bag dal reattore (secondo la procedura discussa in precedenza) e collegarla all'apposito tubo presente sullo strumento di campionamento, ricordando di aprire la valvola posta sul sacchetto che permette la fuoriuscita del flusso di gas. A questo punto è necessario seguire la procedura guidata, consistente nell'avvio dell'aspirazione e nella successiva interruzione di essa dopo 60 s (premendo gli appositi tasti); lo strumento quindi salva automaticamente i dati all'interno della propria memoria e richiede la rimozione della Tedlar bag, la quale deve quindi essere scollegata (chiudendo

sempre prima la valvola) così da permettere allo strumento di eseguire un ricircolo d'aria (della durata di 30 s) ed essere quindi pronto per una successiva misurazione.

Per il calcolo del volume di biogas prodotto e immagazzinato nelle Tedlar bag si utilizza invece un recipiente chiuso (non comunicante con l'atmosfera) pieno d'acqua, al quale viene collegato il sacchetto pieno per fare in modo che il volume di gas presente in esso si trasferisca nel recipiente e, per sostituzione, la stessa quantità di acqua in termini di volume fuoriesca dal recipiente stesso per fare posto al gas. Raccogliendo e pesando l'acqua fuoriuscita è possibile determinarne facilmente il volume (nota la densità di 1000 g/l), e quindi il ricavare il volume del biogas contenuto nella Tedlar bag. La sostituzione volumetrica dell'acqua con il biogas è possibile grazie al fatto che la pressione all'interno del recipiente è inferiore rispetto alla pressione atmosferica, mentre quella all'interno del sacchetto risulta maggiore, pertanto si genera un flusso continuo di biogas dalla Tedlar bag verso il recipiente, il quale genera a sua volta un flusso di acqua dal recipiente verso l'esterno, fino all'esaurimento del biogas presente nel sacchetto. Il recipiente è dotato di due tubi, uno in ingresso, al quale occorre collegare la Tedlar bag, e uno in uscita, collegato al recipiente di raccolta dell'acqua che fuoriesce (il quale è aperto e a contatto con l'atmosfera), entrambi dotati di una valvola che deve rimanere aperta durante il processo affinché siano possibili rispettivamente il passaggio del flusso di biogas e del flusso di acqua (così come deve ovviamente rimanere aperta la valvola della Tedlar bag). Affinché il processo possa avviarsi occorre inoltre, come anticipato in precedenza, che la pressione all'interno del recipiente sia minore rispetto alla pressione atmosferica; nel caso in cui non dovesse verificarsi tale scenario basta aspirare l'aria dall'estremità del tubo di uscita dell'acqua (tramite una propipetta), riportando così le condizioni di pressione interna al recipiente ad un valore idoneo affinché il processo possa partire. Il processo termina quando il flusso di acqua in uscita si arresta naturalmente, ossia quando il gas all'interno della Tedlar bag si è trasferito totalmente all'interno del recipiente, svuotando completamente il sacchetto. A questo punto bisogna chiudere tutte le valvole (ad eccezione della valvola del tubo in ingresso, così che il gas all'interno del recipiente possa fuoriuscire) e scollegare il sacchetto vuoto; la mancata chiusura della valvola presente sul tubo in uscita dal recipiente provoca l'alterazione della pressione interna, che raggiunge in tal modo il valore della pressione atmosferica.

12.4 - Procedimento di titolazione FOS/TAC

La centrifugazione viene eseguita a 4000 rpm per 10 minuti e deve necessariamente essere svolta sempre con queste impostazioni perché i diversi campioni centrifugati e in seguito analizzati possano essere confrontabili tra di loro. Per poter essere centrifugati i campioni estratti dai digestori vengono parzialmente trasferiti dal contenitore in cui si trovano all'interno di apposite provette da centrifuga; la quantità di campione da trasferire è arbitraria, tuttavia occorre che sia pressoché la stessa per entrambi i campioni così che il peso lordo delle due provette risulti circa uguale e le due provette si facciano a vicenda da contrappeso all'interno della centrifuga. Il macchinario presenta infatti 4 alloggiamenti e, affinché la rotazione possa avvenire, è fondamentale che per ogni alloggiamento occupato da una provetta esercitante un certo peso, la stessa forza sia applicata nell'alloggiamento situato dirimpetto ad esso, così che durante la centrifugazione la distribuzione del peso sia più omogenea possibile (in caso non si verifichi tale situazione la centrifuga non si avvia). Le due provette vengono quindi riempite con i due relativi campioni e posizionate, una di fronte all'altra, negli appositi alloggiamenti della centrifuga, la quale quindi viene chiusa e avviata. La frazione dei due campioni rimanente all'interno dei contenitori viene conservata e riposta all'interno di un frigorifero (affinché l'attività dei microorganismi presenti nel fango rimanga inibita), in quanto tornerà utile per la caratterizzazione dei solidi.

La titolazione FOS/TAC viene eseguita su campioni da 40 ml formati ciascuno da 20 ml di frazione acquosa del fango, diluita con 20 ml di acqua ultrapura. La frazione acquosa del fango presente nella provetta viene quindi dosata nella giusta quantità all'interno di un becker tramite una pipetta e in seguito viene aggiunta l'acqua ultrapura mediante un dosatore da laboratorio; viene infine inserito un magnete cilindrico all'interno del becker, al fine di garantire la miscelazione del campione. Durante la titolazione il becker sarà infatti posizionato su una piastra in grado di generare un campo magnetico avente la capacità di mettere in rotazione il magnete, il quale in questo modo può assicurare una miscelazione costante del campione durante tutta la durata del processo. Il becker viene quindi posizionato sulla piastra e il campione viene messo a contatto con l'elettrodo a vetro, ossia la sonda per la misurazione del pH, il quale è collegato al titolatore automatico e al dosatore di H_2SO_4 . Prima che sia messo a contatto con il campione è importante che l'elettrodo a vetro sia lavato con acqua distillata, così da minimizzare il più possibile errori di misurazione dovuti alla presenza di impurità sulla sonda; lo stesso procedimento deve essere eseguito alla fine del processo di titolazione. A questo punto viene attivato il campo magnetico (tramite un apposita rotella che consente di regolare la velocità di rotazione del magnete) e viene avviata la titolazione, seguendo la procedura guidata che si presenta sullo schermo del titolatore automatico; prima di

attivare la titolazione è tuttavia importante verificare, osservando lo schermo, che il valore di pH misurato dalla sonda sia stabile. Durante il processo, il dosatore di H_2SO_4 aggiunge acido solforico goccia a goccia e l'elettrodo a vetro misura il pH del campione in continuo, mentre a schermo è mostrata l'evoluzione del processo stesso in termini di variazione del pH e del volume di H_2SO_4 aggiunto. Prima dell'avvio della misurazione è importante verificare sempre che il recipiente contenente l'acido solforico ne contenga una quantità non troppo ridotta, dal momento che, se la totalità dell'acido presente non dovesse essere sufficiente per il dosaggio completo necessario, i risultati ottenuti saranno errati e bisognerà ripetere tutto il processo. Al termine della titolazione i dati risultanti (FOS, TAC, pH iniziale del campione e rapporto FOS/TAC) vengono mostrati a schermo e registrati, e lo strumento è immediatamente pronto per una nuova misurazione. Il campione presente nel becker può essere scartato, in quanto a questo punto non ha più alcuna utilità ai fini della sperimentazione, mentre occorre conservare la relativa frazione acquosa rimanente nella provetta, poiché risulterà utile, in seguito a filtrazione, per la determinazione del COD.

12.5 - Procedimento di caratterizzazione dei solidi

I crogioli vengono innanzitutto pesati vuoti per determinarne la tara, dopodiché viene riempito ciascuno di essi con il fango e quindi pesato nuovamente, determinando così il peso lordo del campione, conoscendo il quale è possibile ricavarne il peso netto, nota la tara. Per le pesate si utilizza una bilancia analitica elettronica con una risoluzione di 0,0001 g (XS Balance mod. BL 224), costruita in modo che il piatto di misura sia racchiuso all'interno di una camera, così da evitare l'ingresso di polvere o altri materiali di piccole dimensioni che, data l'elevata precisione dello strumento, potrebbero alterarne le misurazioni. La camera che isola il piatto di misura consiste in un parallelepipedo presentante sportelli a scorrimento su tutti i lati, i quali vengono aperti durante l'inserimento e la rimozione dell'oggetto da pesare, ma devono rimanere chiusi durante la pesata e l'eventuale calibrazione dello strumento, al fine di evitare il più possibile errori di misurazione. A seguito della determinazione del peso lordo, il campione deve essere riscaldato a 105 °C in modo da far evaporare la totalità dell'acqua presente in esso e avere quindi come residuo la sola frazione solida; esso viene quindi inserito all'interno di un forno impostato alla giusta temperatura e lasciato riscaldare per almeno 3 h. Il campione viene poi quindi nuovamente pesato e, sottraendo la tara dal valore risultante, si ottiene il peso della frazione solida del fango, ossia dei solidi totali (ST). Il campione viene poi nuovamente riscaldato per 24 h, ma questa volta all'interno di un forno a muffola con una temperatura di 600 °C, così da determinare la combustione della frazione volatile dei solidi. Viene quindi effettuata un'ultima pesata del campione, il cui risultato, al netto della tara, rappresenta il peso della frazione non volatile dei solidi totali, ossia i solidi non volatili (SNV); per

il calcolo del peso dei solidi volatili (SV) è quindi necessario semplicemente procedere per differenza, andando a sottrarre il peso dei SNV dal peso dei ST. A questo punto, noti i valori di peso di ST, SNV e SV, tramite semplicissime equazioni (equazione 6) è possibile ricavare il tenore percentuale delle rispettive frazioni dei solidi e, siccome i valori in questione non dipendono dalla massa di fango impiegata per il calcolo, è possibile confrontare direttamente i vari dati. In seguito all'ultima pesata il campione, contenente ormai solo più la frazione solida non volatile, non ha più alcuna utilità per la sperimentazione, pertanto il crogiolo che lo contiene viene svuotato, lavato e poi messo ad essiccare in forno a 105° C, così da asciugarsi completamente ed essere pronto per un successivo riutilizzo.

Durante le varie fasi del processo di caratterizzazione dei solidi, a partire dalla pesata del crogiolo vuoto fino ad arrivare alla pesata del crogiolo riscaldato a 600° C, è molto importante che il contenitore in questione e il relativo campione presente in esso siano esposti il meno possibile all'atmosfera esterna, dal momento che l'umidità o il contatto con materiali in sospensione nell'aria alterano il contenuto di acqua e di conseguenza il peso. Pertanto, durante i momenti in cui non si trovano all'interno del forno o sul piatto di misura della bilancia, i crogioli vengono tenuti all'interno di appositi essiccatori in vetro a tenuta stagna, dotati di una piastra forata in porcellana che funge da base d'appoggio interna, al di sotto della quale viene posta una sostanza igroscopica in granuli (generalmente CaCl_2 o Na_2SO_4) che, assorbendo l'umidità presente all'interno del contenitore, mantiene l'ambiente secco. Gli essiccatori sono dotati di un coperchio removibile (per l'inserimento e la rimozione dei materiali), il quale, affinché l'essiccazione avvenga correttamente, deve essere lasciato aperto il meno possibile.

12.6 - Procedimento di misurazione del COD

Il processo di filtrazione precedente l'analisi del COD è eseguito tramite filtri a siringa dotati di membrane di cellulosa con pori da 0,45 μm , caratterizzati da un foro d'ingresso per l'alloggiamento della siringa contenente il fluido, e da un foro d'uscita, dal quale fluisce verso l'esterno il liquido filtrato. La componente acquosa del fango viene infatti prelevata dalla provetta con una siringa, la punta della quale viene poi inserita nell'apposito alloggiamento del filtro, rimanendo correttamente incastrata; a questo punto, premendo lo stantuffo della siringa, si genera un aumento di pressione nel liquido contenuto in essa, che in tal modo si sposta all'interno del filtro e attraversa la membrana. Il fango filtrato che fuoriesce dall'apposito foro viene raccolto all'interno di una piccola provetta dotata di tappo e andrà a costituire il campione per l'analisi del COD. Per la filtrazione del campione di lisato, prima di utilizzare il filtro da 0,45 μm è necessaria una filtrazione intermedia

con uno o più filtri da 1,2 μm poiché, a causa del più elevato contenuto di solidi sospesi rispetto al campione di fango primario, con il campione di lisato il filtro da 0,45 μm tenderebbe a intasarsi immediatamente senza consentire il passaggio del liquido, pertanto è necessario ridurre tale contenuto tramite un filtro caratterizzato da una maggiore dimensione dei pori.

La filtrazione non viene eseguita su tutti i campioni prelevati tutti i giorni, bensì solamente su alcuni di essi (con una cadenza pressappoco settimanale), dal momento che l'analisi del COD non viene fatta sui campioni rappresentativi di ogni singolo giorno; l'analisi stessa inoltre viene eseguita contemporaneamente su più campioni (per questioni di comodità e convenienza), pertanto i campioni filtrati, raccolti nelle apposite provette, devono essere conservati talvolta anche per diversi giorni prima di essere analizzati. A tal proposito, è fondamentale che durante il periodo di conservazione le proprietà fisiche e chimiche dei campioni non vadano ad alterarsi, quindi essi vengono mantenuti all'interno di un frigorifero e, subito dopo la filtrazione, viene aggiunta all'interno di ognuno una goccia di H_2SO_4 concentrato al 97%, il cui scopo è quello di abbassare il pH del campione e inibire così ulteriormente l'attività dei microorganismi presenti in esso, stabilizzando il sistema. L'aggiunta di acido solforico viene effettuata tramite una pipetta in vetro, dopo aver versato una piccola quantità di H_2SO_4 all'interno di un contenitore vitreo sistemato al di sotto di una cappa aspirante (per motivi di sicurezza); mediante la pipetta si preleva una quantità appena sufficiente di acido dal contenitore e se ne lascia cadere una goccia all'interno della provetta, che viene poi subito chiusa con l'apposito tappo e riposta nel frigorifero.

La preparazione dei campioni per la successiva ossidazione consiste nel trasferimento di un volume di 1 ml di ciascuno di essi dalla provetta in cui è stato inserito a seguito della filtrazione, all'interno di un'altra provetta caratterizzata da forma e dimensione idonea all'alloggiamento nel termoreattore; i campioni vengono poi diluiti con acqua distillata fino al raggiungimento di un volume totale di 1 ml e viene aggiunto a ciascuno di essi 2 ml di $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ in soluzione 0,25 N, oltre che 3 ml di soluzione di catalizzatore (Ag_2SO_4) e 20 μl di HgSO_4 al 20%, il quale consente l'ossidazione completa dei cloruri, che altrimenti reagirebbero con il bicromato di potassio, andando ad alterare la reazione di ossidazione della sostanza organica. A questo punto i campioni così preparati vengono posizionati all'interno del termoreattore e lasciati a reagire per 120 min, ossia il tempo corrispondente al completamento dell'ossidazione. Assieme ai campioni di fango filtrato è importante preparare e sottoporre a ossidazione anche i cosiddetti standard, ossia dei campioni con valore di COD noto, fondamentali per la determinazione del COD dei campioni di fango. Gli standard vengono preparati diluendo in acqua distillata concentrazioni note di una soluzione madre di KHP, ossia biftalato di potassio ($\text{C}_8\text{H}_5\text{KO}_4$), da 5000 mgCOD/l; nel caso in questione vengono preparati 4 standard con concentrazioni rispettivamente di 500 mg/l, 1000 mg/l, 1500 mg/l e 2000

mg/l, anche se teoricamente la linearità della retta di taratura, la quale verrà utilizzata per la determinazione del COD dei campioni, viene mantenuta fino a valori di concentrazione di 3500 mg/l (non è necessaria tuttavia la preparazione di altri standard a concentrazione maggiore rispetto a quelli descritti, in quanto 4 punti sono già sufficienti per la determinazione della retta).

Completata la reazione di ossidazione, i campioni, per i quali è possibile notare variazioni più o meno consistenti a livello cromatico, vengono sottoposti all'analisi del COD vera e propria tramite spettrofotometro: essa consiste nell'attraversamento del campione da parte di un fascio di luce a lunghezza d'onda nota e nella misurazione dell'assorbanza, la quale dipende dalla colorazione assunta dal campione ed è funzione del COD. La correlazione tra l'assorbanza e il COD è approssimabile ad una retta, che viene determinata utilizzando i valori di COD noti degli standard: misurando l'assorbanza di essi è infatti possibile ricavare la retta di taratura, i cui parametri verranno impiegati per il calcolo del COD dei campioni, a partire dai valori di assorbanza di essi misurati dallo spettrofotometro. Per effettuare la misurazione occorre trasferire parzialmente il campione ossidato all'interno di una cuvetta, ossia un apposito contenitore prismatico trasparente utilizzato per le analisi spettrofotometriche, riempiendola fino all'orlo; essa viene poi inserita all'interno dello spettrofotometro, il quale viene quindi chiuso e avviato. La misurazione e la registrazione dei dati avvengono in automatico e al termine di esse è possibile estrarre il campione ed effettuare immediatamente una nuova misurazione, mantenendo in memoria la precedente. Prima di partire con l'analisi dei campioni occorre tuttavia analizzare gli standard, servendosi dell'apposita funzione presente nello strumento, che permette di creare in automatico la retta di taratura basandosi sui risultati registrati dalle misure di essi, consentendo quindi di ricavare poi direttamente i valori di COD dei campioni analizzati in seguito, applicando i parametri di correlazione individuati. Siccome la sensibilità dello spettrofotometro è molto elevata e le variabili incidenti sulle misure sono molteplici, per ottenere misurazioni il più possibile corrette occorre calcolare la retta di correlazione ogni singola volta che viene effettuata una misurazione su una serie di campioni, evitando quindi di determinare una singola volta i parametri di correlazione ed impiegare sempre quegli stessi per tutte le misurazioni future; inoltre è consigliabile utilizzare la stessa cuvetta per la misurazione di tutti i campioni (adeguatamente sciacquata con acqua distillata e asciugata tra una misurazione e l'altra), in modo da minimizzare la variabili che possono condizionare la misura dell'assorbanza.

Riferimenti bibliografici

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) , p.755-781.

Appels, L., Degrève, J., Van der Bruggen, B., Van Impe, J., & Dewil, R. (2010). Influence of low temperature thermal pre-treatment on sludge solubilisation, heavy metal release and anaerobic digestion. *Bioresource Technology* (101) , p.5743-5748.

Barjenburch, M., & Kopplow, O. (2003). Enzymatic, mechanical and thermal pre-treatment of surplus sludge. *Advances in Environmental Research* (7) , p.715-720.

Bolzonella, D. (2017). La digestione anaerobica: descrizione del processo e bilancio di massa. Università di Verona - Dipartimento di biotecnologie.

Borges, E. S., & Chernicharo, C. A. (2009). Effect of thermal treatment of anaerobic sludge on the bioavailability and biodegradability characteristics of the organic fraction. *Brazilian Journal of Chemical Engineering* (26) , p.469-480.

Bougrier, C., Albasi, C., Delgenès, J. P., & Carrère, H. (2006). Effect of ultrasonic, thermal and ozone pre-treatments on waste activated sludge solubilisation and anaerobic biodegradability. *Chemical Engineering and Processing* (45) , p.711-718.

Bougrier, C., Delgenès, J. P., Carrère, H., & Albasi, C. (2008). Effects of thermal treatments on five different waste activated sludge samples solubilisation, physical properties and anaerobic digestion. *Chemical Engineering Journal* (139) , p.236-244.

Calabrò, P. S., Greco, R., Evangelou, A., & Komilis, D. (2015). Anaerobic digestion of tomato processing waste: effect of alkaline pretreatment. *Journal of Environmental Management* (163) , p.49-52.

Campo, G., Cerutti, A., Zanetti, M., Scibilia, G., Lorenzi, E., & Ruffino, B. (2017). Pretreatments and intermediate hybrid treatments for the improvement of the anaerobic digestion of sewage sludge: preliminary results. *Journal of Environmental Engineering* (143) , p.1-7.

Carrère, H., Dumas, C., Battimelli, A., Batstone, D. J., Delgenès, J. P., Steyer, J. P., et al. (2010). Pretreatment methods to improve sludge anaerobic degradability: a review. *Journal of Hazardous Materials* (183) , p.1-15.

Carrère, H., Rafrafi, Y., Battimelli, A., Torrijos, M., Delgenès, J. P., & Motte, C. (2012). Improving methane production during the codigestion of waste-activated sludge and fatty wastewater: Impact

of thermo-alkaline pretreatment on batch and semi-continuous processes. *Chemical Engineering Journal* (210) , p.404-409.

Cho, H. U., Park, S. K., Ha, J. H., & Park, J. M. (2013). An innovative sewage sludge reduction by using a combined mesophilic anaerobic and thermophilic aerobic process with thermal-alkaline treatment and sludge recirculation. *Journal of Environmental Management* (129) , p.274-282.

Cho, S. K., Ju, H. J., Lee, J. G., & Kim, S. H. (2014). Alkaline-mechanical pretreatment process for enhanced anaerobic digestion of thickened waste activated sludge with a novel crushing device: performance evaluation and economic analysis. *Bioresource Technology* (165) , p.183-190.

Climent, M., Ferrer, I., Baeza, M., Artola, A., Vázquez, F., & Font, X. (2007). Effects of thermal and mechanical pretreatments of secondary sludge on biogas production under thermophilic conditions. *Chemical Engineering Journal* (133) , p.335-342.

Conrad, R. (2007). Microbial ecology of methanogens and methanotrophs. *Advances in Agronomy* (96) , p.1-63.

D.Lgs. 152/2006 - parte IV. (s.d.). Repubblica Italiana.

Dinopoulou, G., Rudd, T., & Lester, J. N. (1988). Anaerobic acidogenesis of a complex wastewater: I. The influence of operational parameters on reactor performance. *Biotechnology and Bioengineering* (31) , p.958-968.

Dir. 2009/29/CE. (s.d.). UE: Parlamento Europeo e consiglio dell'Unione Europea.

DM. 02/03/2018. (s.d.). Repubblica italiana: Ministero dello sviluppo economico.

DM. 10/10/2014. (s.d.). Repubblica italiana: Ministero dello sviluppo economico.

DM. 5046/2016. (s.d.). Repubblica italiana: Ministero delle politiche agricole, alimentari forestali e del turismo.

Eastman, J. A., & Ferguson, J. F. (1981). Solubilization of particulate organics carbon during the acid phase of anaerobic digestion. *Journal Water Pollution Control Federation* (53) , p.352-366.

Fang, W., Zhang, P., Zhang, G., Jin, S., Li, D., Zhang, M., et al. (2014). Effect of alkaline addition on anaerobic sludge digestion with combined pretreatment of alkaline and high pressure homogenization. *Bioresource Technology* (168) , p.167-172.

Feijoo, G., Soto, M., Méndez, R., & Lema, J. M. (1995). Sodium inhibition in the anaerobic digestion process: antagonism and adaptation phenomena. *Enzyme and Microbial Technology* (17) , p.180-188.

- Ferrer, I., Ponsà, S., Vázquez, F., & Font, X. (2008). Increasing biogas production by thermal (70 °C) sludge pre-treatment prior to thermophilic anaerobic digestion. *Biochemical Engineering Journal* (42) , p.186-192.
- Finazzo, C., Harmer, J., & Bauer, C. (2003). Coenzyme B induced coordination of coenzyme M via its thiol group to Ni(I) of F430 in active methyl-coenzyme M reductase. *Journal of the American Chemical Society* (125) , p.4988-4989.
- Gable, J. J. (2014). Thecnical, environmental and economic assessment of sludge thickening processes: a comparison of conventional thickening and energy-efficient centrifugal thickening technologies. University of Wisconsin - Madison.
- GME. (s.d.). Tratto da <http://www.mercatoelettrico.org/it/>.
- Henze, M., Harremoës, P., La Cour Jansen, J., & Arvin, E. (2002). Wastewater treatment: biological and chemical processes. *Springer* , p.65-129.
- Hwang, K. Y., Shin, E. B., & Choi, H. B. (1997). A mechanical pretreatment of waste activated sludge for improvement of anaerobic digestion system. *Water Science and Technology* (36) , p.111-116.
- Jung, H., Baek, G., Kim, J., Shin, S. G., & Lee, C. (2016). Mild-temperature thermochemical pretreatment of green macroalgal biomass: effects on solubilization, methanation, and microbial community structure. *Bioresource Technology* (199) , p.326-335.
- Kavitha, S., Jayashree, C., Adish Kumar, S., Kaliappan, S., & Rajesh Banu, J. (2014). Enhancing the functional and economical efficiency of a novel combined thermo chemical disperser disintegration of waste activated sludge for biogas production. *Bioresource Technology* (163) , p. 32-41.
- Kim, D. H., Jeong, E., Oh, S. E., & Shin, H. S. (2010). Combined (alkaline and ultrasonic) pretreatment effect on sewage sludge disintegration. *Water Resources* (44) , p.3093-3100.
- Kim, D., Kim, J., & Lee, C. (2018). Effect of mild-temperature thermo-alkaline pretreatment on the solubilization and anaerobic digestion of spent coffee grounds. *Energies* (11) .
- Kim, J., Park, C., Kim, T. H., Lee, M., Kim, S., Kim, S. W., et al. (2003). Effects of various pretreatments for enhanced anaerobic digestion with waste activated sludge. *Journal of Bioscience and Bioengineering* (95) , p.271-275.

- Kim, J., Yu, Y., Lee, C., & Kim, S. (2013). Thermo-alkaline pretreatment of waste activated sludge at low-temperatures: effects on sludge disintegration, methane production, and methanogen community structure. *Bioresource Technology* (144) , p.194-201.
- Li, H., Zou, S., Li, C., & Jin, Y. (2013). Alkaline post-treatment for improved sludge anaerobic digestion. *Bioresource Technology* (140) , p.187-191.
- Lossie, U., & Putz, P. (2001). *Gestione ottimale degli impianti di biogas mediante FOS/TAC*. EnerCess.
- Nah, W., Kang, Y. W., Hwang, K. Y., & Song, W. K. (2000). Mechanical pretreatment of waste activated sludge for anaerobic digestion process. *Water Research* (34) , p.2362-2368.
- Navia, R., Soto, M., Vidal, G., Bornhardt, C., & Diez, M. C. (2002). Alkaline pre-treatment of kraft mill sludge to improve its. *Environmental Contamination and Toxicology* (69) , p.869-876.
- Neis, U., Nickel, K., & Tiehm, A. (2000). Enhancement of anaerobic sludge digestion by ultrasonic disintegration. *Water Science & Technology* (42) , p.73-80.
- Ragsdale, S. W. (2008). Enzymology of the Wood-Ljungdahl pathway of acetogenesis. *Annals of the New York Academy of Sciences* (1125) , p.129-136.
- Ragsdale, S. W. (2006). Metals and their scaffolds to promote difficult enzymatic reactions. *Chemical Reviews* (106) , p.3317-3337.
- Ruffino, B., Campo, G., Cerutti, A., Zanetti, M., Lorenzi, E., Scibilia, G., et al. (2016). Preliminary technical and economic analysis of alkali and low temperature thermo-alkali pretreatments for the anaerobic digestion of waste activated sludge. *Waste & Biomass Valorization* , p.667-675.
- Ruffino, B., Campo, G., Genon, G., Lorenzi, E., Novarino, D., Scibilia, G., et al. (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* , p.298-308.
- SMAT. (s.d.). Tratto da <http://www.smatorino.it/>.
- Song, Y. C., Kwon, S. J., & Woo, J. H. (2004). Mesophilic and thermophilic temperature co-phase anaerobic digestion compared with single-stage mesophilic- and thermophilic digestion of sewage sludge. *Water Research* (38) , p.1653-1662.
- Symons, G. E., & Buswell, A. M. (1932).

- Thauer, R. K. (1998). Biochemistry of methanogenesis: a tribute to marjory stephenson. *Microbiology (144)* , p.2337-2406.
- Torres, M. L., & Llor  ns, M. E. (2008). Effect of alkaline pretreatment on anaerobic digestion of solid wastes. *Waste Management (28)* , p.2229-2234.
- Tyagi, V. K., & Lo, S. L. (2012). Enhancement in mesophilic aerobic digestion of waste activated sludge by chemically. *Bioresource Technologies (119)* , p.105-113.
- Van Lier, J. B., Mahmoud, N., & Zeeman, G. (2002). *Biological Wastewater Treatment: Principles, Modelling and Design*.
- Vlyssides, A. G., & Karlis, P. K. (2004). Thermal-alkaline solubilization of waste activated sludge as a pre-treatment stage for anaerobic digestion. *Bioresource Technology (91)* , p.201-206.
- Weemaes, M. P., & Verstraete, W. H. (1998). Evaluation of current wet sludge disintegration techniques. *Chemical Technology and Biotechnology (73)* , p.83-92.
- Wilson, C. A., & Novak, J. T. (2009). Hydrolysis of macromolecular components of primary and secondary wastewater sludge by thermal hydrolytic pretreatment. *Water Research (43)* , p.4489-4498.
- Xu, J., Yuan, H., Lin, J., & Yuan, W. (2014). Evaluation of thermal, thermal-alkaline, alkaline and electrochemical pretreatments on sludge to enhance anaerobic biogas production. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers (45)* , p.2531-2536.
- Zhang, S., Guo, H., Du, L., Liang, J., Lu, X., Li, N., et al. (2015). Influence of NaOH and thermal pretreatment on dewatered activated sludge solubilisation and subsequent anaerobic digestion: focused on high-solid state. *Bioresource Technology (185)* , p.171-177.
- Zhen, G., Lu, X., Li, Y. Y., & Zhao, Y. (2014). Combined electrical-alkali pretreatment to increase the anaerobic hydrolysis rate of waste activated sludge during anaerobic digestion. *Applid Energy (128)* , p.93-102.